

기판 종류에 따른 유기전기발광소자의 전기적·광학적 특성에 관한 연구

조재영, 김중연, 김종준, 오환술
건국대학교 전자·정보통신공학과
전화 : 02-450-3494 / 핸드폰 : 011-694-2209

A study on Electrical and Optical Properties of Organic Electroluminescent Devices using various Substrates

Jae-Young Cho, Jung-Yeoun Kim, Jun-Jong Kim, Hwan-Sool Oh
Dept. of Electronics, Information and Communication Engineering of KunKuk University
E-mail : jycho@kkucc.konkuk.ac.kr

Abstract

In this paper, three types of organic electroluminescent devices(OELD) were fabricated on mechanically flexible plastic substrate by using vacuum deposition method. The devices consist of a hole transporting material such as TPD, a light-emitting material such as Alq₃ and an electron transporting material, blocking material such as PBD. Electrical and optical properties of these OELDs were measured.

This paper shows that organic small molecules based on OELD can be successfully deposited on a flexible plastic substrate. This points open the potential for low cost mass production of flexible displays, including roll to roll processing.

차세대 디스플레이 소자로 각광을 받는 것이 유기전기 발광소자(organic electroluminescent devices, OELD)이다[1].

최근까지는 플라스틱 기판 위에 폴리머를 스프인 코팅 방법을 이용하여 유기전기발광소자를 제작하였는데[2, 3], 본 논문에서는 유리(glass)와 상업적으로 사용되고 있는 플라스틱(poly-erhyleneterphthalate, PET) 기판을 사용하고 양극으로는 ITO와 Au를 사용하여 유기 단분자와 음극으로 쓰이는 Al을 진공증착함으로써 3종류의 적층형 유기전기발광소자를 제작하였고, 각 소자들의 전기적·광학적 특성과 표면 형상을 비교하였다. 특히, 플라스틱 기판의 경우를 중점적으로 분석하였다.

본 논문은 구부러짐이 가능한 유연한 플라스틱 기판을 이용하여 유기전기발광소자를 제작하여 녹색 발광을 꾀하였고 이것은 향후 평판디스플레이소자로서 저가생산 등의 잠재력을 부여하는데 그 목적이 있다.

I. 서론

현재 상업적인 평판디스플레이소자로는 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)가 주류를 이루고 있지만 광시야각, 응답속도, 제조비용 등의 문제점이 걸림으로 지적되고 있다. 이런 문제를 해결할 수 있는 새로운 소자 제작이 활발히 진행되고 있는데 그 중에서

II. 3종류의 적층형 유기전기발광소자

2.1 제작된 유기전기발광소자의 기본 구조

제작된 3종류의 소자 구조는 다음과 같다. 소자 I (Device I)은 기판/양극/HTL(TPD)/Alq₃(EML)/음극(Al) 구조를 하고 있으며, 소자 II (Device II)는 기판/양극

/TPD/Alq₃/PBD(ETL)/음극(AI) 구조를 하고 있다. 또한, 소자 III(Device III)의 구조는 전하들을 구속하여 재결합 확률을 높일 수 있는 전하구속형 구조로 기판/양극/TPD/PBD(blocking layer)/Alq₃/PBD/음극(AI) 구조이다. 각 소자의 구조를 그림 1~그림 3에 나타내었다. 또한, 제작된 각 소자의 구조를 분류하여 표 1에 정리하였다.

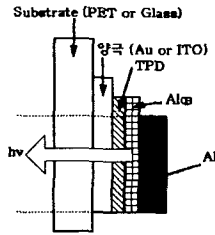


그림 1. 소자 I의 구조

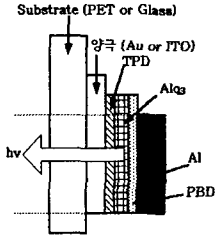


그림 2. 소자 II의 구조

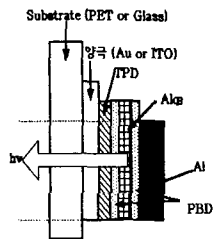


그림 3. 소자 III의 구조

표 1. 제작된 각 소자의 구조 분류

Type	partition	substrate	anode	TPD	PBD	Alq ₃	PBD	Al
Device I	1	P	A	○	×	○	○	○
Device II	2	G	I					
Device III	3	P	A	○	○	○	○	○
Device III	4	G	I					
Device III	5	P	A	○	○	○	○	○
Device III	6	G	I					

(P: plastic, G: glass, A: Au, I: ITO, ×: 없음, ○: 존재)

2.2 각 Layer의 표면 형상과 두께

표면 형상 측정은 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)을 이용하였고, Olympus BH-2 광학현미경을 이용하여 표면 상태를 확인하였다. 각 층의 표면 상태는 기판이 유리나 플라스틱인 모든 경우에 기판으로 이용된 재료의 표면 형상을 그대로 따르는 것을 볼 수가 있다. 표면 상태는 전하들의 이동에 영향을 미치는 요소가 되기 때문에 가능하면 표면

의 거칠기가 좋은 재료로 기판을 사용할 필요가 있게 된다. 그러나 유리 기판이 플라스틱 기판보다 표면 형상이 뒤떨어지지만 휘어질 수 있다는 플라스틱 기판의 장점을 최대한 활용하기 위하여 본 논문에서는 플라스틱 위에 3종류의 소자 구조를 제작하였다.

기계적으로 박막의 두께를 측정하는 이동 스타일러스(stylus)인 Alpha-step 500을 이용하여 유기물과 전극으로 사용된 Al의 두께를 측정하였다. 기판의 거칠기에 따라 그 위에 증착된 유기물들의 표면 상태가 좌우된다는 것을 확인할 수 있었으며 플라스틱 기판 위에 증착된 Au는 양극으로 방출될 빛의 선명도와 전기전도성을 확보하기 위해 두께 350Å으로 증착되었다. 또한, TPD는 600Å, Alq₃는 450Å으로 증착되었으며, PBD는 전자수송층으로 사용될 경우에는 300Å이고, 장벽층으로 사용될 경우에는 그 두께가 60Å이다.

III. 소자의 전기적·광학적 특성

3.1 전기적 특성

(1) 플라스틱 기판을 사용한 소자의 전류-전압 특성

(주)HP사의 4145B semiconductor parameter analyzer를 이용하여 각 소자의 전기적인 특성을 측정하였다. 플라스틱 기판의 경우, 소자 I(▽)의 동작전압은 16V이고, 정공과 전자수송층을 갖춘 소자 II(▼)는 10V이다. 소자 I과 소자 II를 비교하면, 동작전압이 낮아짐으로써 정공수송층과 전자수송층의 삽입으로 전류 흐름에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전하들의 재결합이 발광층 중앙부에서 일어나는 것으로 사료된다. 전하구속형인 소자 III(■)의 경우는 동작전압이 12V를 보여 3층 구조보다는 더 높고, 2층 구조보다는 낮은 전압에서 동작하였다. 이런 현상은 3층 구조에 장벽층으로 PBD(약 60Å)가 삽입되어 유기물층의 전체 두께가 두꺼워짐에 따라 소자의 동작전압이 증가한 것으로 사료된다. 또한 2층 구조보다 두꺼운 유기물을 갖춘 소자임에도 불구하고 동작전압이 낮은 이유는 장벽층 PBD가 양극으로부터 주입되는 정공보다는 발광층 Alq₃에 주입된 전하들의 움직임을 가로막는 역할이 더 작용하였기 때문으로 사료된다. 그림 4는 플라스틱 기판인 경우 전류-전압 특성을 나타낸다.

(2) 플라스틱 기판과 유리 기판에서의 특성 비교

유리 기판과 플라스틱 기판의 경우 소자의 전기적 특성을 비교하였다. 유리 기판을 사용한 소자(■, ▲)는 동작전압이 2층 구조인 경우에는 8V를, 전하구속형

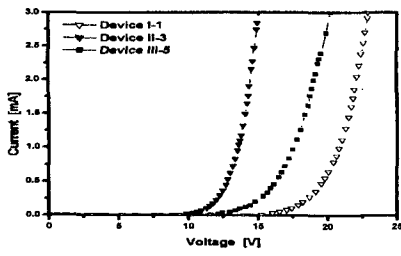


그림 4. 플라스틱 기판인 경우 전류-전압 특성

소자인 경우에는 10.5V를 나타냈고, 플라스틱 기판을 사용한 소자(□, △)는 유리 기판의 동작전압보다 높았다. 이것은 표면 형상(morphology)의 차이 때문인 것으로 사료된다. 즉, 표면의 상태는 전하들의 이동을 좌우하는 요소가 되기 때문에 여기서는 유리보다 플라스틱의 표면 상태가 떨어지고, 이에 따라 동작전압이 높아지는 것으로 보여진다. 플라스틱 기판 위에 증착된 Au(약350Å)와 유리 기판 위에 증착된 ITO(1200Å)의 5.2eV와 5.0eV로 그 차이가 약 0.2eV이다. 양극과 정공수송층으로 쓰이는 TPD 유기물 층과의 에너지장벽은 정공의 유기물 층으로의 주입을 결정하기 때문에 전극과 유기물 계면에서의 낮은 에너지장벽은 전하주입을 원활하게 하여 소자의 동작전압도 낮아지는 것으로 사료된다[4]. 그러나, 본 논문에서는 유리 기판 위에 제작된 소자가 플라스틱 기판 위에 제작된 소자보다 낮은 동작전압을 보이는 것은 앞서 언급했듯이 기판의 표면 형상이 전극과 유기물 계면에서의 에너지장벽보다 전하의 이동에 더 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다. 그림 5에 유리 기판과 플라스틱 기판의 경우 전류-전압 특성을 비교하였다.

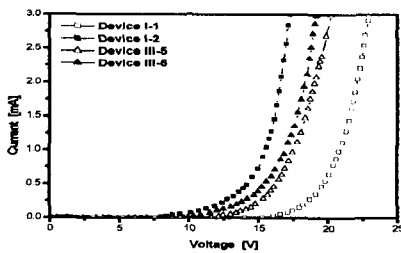


그림 5. 소자별 전류-전압 특성

3.2 광학적 특성

(1) 광발광(photoluminescence, PL) 특성

유기 단분자의 PL과 적층을 한 후 PL을 측정하였다. 측정장비는 Perkin-Elmer Limited LS50B이다. 정공수송층 재료인 TPD는 405nm, 발광재료인 Alq₃는 532nm, 그리고 전자수송층 재료인 PBD는 388nm를 나타냈다. 또한, TPD/Alq₃ 구조인 경우는 503nm, TPD/Alq₃/PBD 구조인 경우는 532nm, 그리고 TPD/PBD/Alq₃/PBD 구조인 경우는 524nm를 나타냈다. 이 값들은 Alq₃의 PL 최대 발광 파장과 거의 일치함을 볼 수가 있는데, 이는 광발광이 Alq₃층에서 일어나기 때문이라 사료된다.

(2) 전기발광(electroluminescence, EL) 특성

(주)Minolta 사의 CS 1000 EL spectroradiometer를 이용하여 소자 I, 소자 II, 소자 III에 23V로 전압을 인가하여 EL을 측정하였다. 제작된 소자 중 플라스틱 기판을 사용한 소자들의 EL을 살펴보면, 소자 I, II는 각각 503nm와 507nm에서, 소자 III은 527nm에서 최대 발광 파장을 나타냈다. 이 값들은 광발광의 최대 발광 파장과 거의 일치하는 것으로 모두 녹색 발광을 나타냈으며, 3가지 구조 중에서 전하구속형 소자 III의 경우가 가장 색순도가 좋은 녹색 발광 스펙트럼을 나타냈다. 이것은 유기물 내에서는 정공이 전자보다 이동도가 빠르기 때문에 전하의 균형이 깨져 발광효율이 크지 못하므로 이를 개선한 소자 III의 경우에 이온화포텐셜이 높은 PBD를 장벽층으로 삽입함으로써 양극에서 주입된 정공의 일부가 PBD에 의해 차단되어 음극에서 주입된 전자의 수와 균형을 이루고, 발광층인 Alq₃ 내에 주입된 전하들이 각각 반대 전극으로 흘러나가지 못하도록 PBD에 의해 에너지적으로 구속되어 재결합될 확률이 높아짐으로써 발광에 기여하는 단일 여기자(singlet exciton)의 생성이 증가함으로써 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 작고 예리한 EL 발광 스펙트럼을 나타낸다고 사료된다.

(3) 휘도 특성

20V의 전압을 인가했을 때 플라스틱 기판을 사용한 소자들의 발광 휘도는 소자 I-1, II-3, III-5는 각각 40cd/m², 48cd/m², 53cd/m²를 얻었다. 그러나, 플라스틱 기판의 경우는 유리 기판을 사용한 소자의 경우보다 시간의 변화에 따라 소자의 성능이 급격히 저하되는 현상을 보였다. 이것은 소자에 장시간의 전압을 걸어주게 되면, 플라스틱 기판의 특성상 열에 의한 수축 현상이 일어나 소자의 특성이 감소하는 것으로 보여진다. 플라스틱 기판의 경우는 표면의 평탄도, 저철기 등의 표면 형상이 좋지 않아 동작전압도 높고 발광특성도 균일하지 못하게 된 것으로 사료된다.

3.3 플라스틱 기판으로 제작된 소자의 특성

표 2에 플라스틱 기판 위에 제작된 소자의 전기적·광학적 특성을 정리하였다.

표 2. 플라스틱 기판으로 제작된 소자의 특성

Type	동작전압 [V]	EL Peak [nm]	휘도[cd/m ²] (at 20V)	CIE	
				x	y
Device I-1	16	503	40	0.105	0.512
Device II-3	10	507	48	0.265	0.585
Device III-5	12	527	53	0.170	0.635

V. 결론

본 논문은 유리 기판과 유연한 플라스틱 기판 위에 유기 단분자 재료를 이용하여 적층형 유기전기발광소자를 진공증착법으로 제작하고 전기적·광학적 특성을 분석하였다.

유연한 플라스틱 기판 위에 제작된 소자 I, II, III의 전기적인 특성은 동작전압(turn-on voltage)이 각각 16V, 10V, 12V로 소자 II에서 가장 낮은 특성을 보였으며, 이는 소자 I 보다는 전자수송층의 삽입으로 인해 전하주입 균형이 잘 이루어졌다는 사실을 보여주었고, 소자 III에 비해서는 얇은 유기층의 두께가 소자 II에서의 낮은 동작전압을 나타낸 것으로 사료된다. 양극의 종류를 달리한 경우에 따른 특성변화를 알아보았다. ITO 대신에 Au를 양극으로 사용한 경우에 유기물과 금속 계면에서의 낮은 에너지장벽으로 인해 전하주입이 원활하게 이루어짐으로써 동작전압이 낮아져야 하는데 본 논문에서는 기판의 표면 형상이 양극과 유기물 계면에서의 에너지장벽보다 전하의 이동에 더 큰 영향을 미쳐 높은 동작전압을 나타낸 것으로 사료된다. 그리고, 플라스틱 기판 위에 Au를 증착하여 양극으로 사용하면, ITO보다 투명도가 떨어져 발광층으로부터 나오는 빛이 제대로 투과하지 못해 낮은 휘도가 나타나는 단점을 보였다. PL 측정에서 유기물을 적층한 막의 경우 TPD/Alq₃는 503nm, TPD/Alq₃/PBD는 532nm, PBD/Alq₃/PBD는 524nm의 최대 발광 파장을 보였다. 이것은 제작된 소자들이 Alq₃에서 발광하고 있음을 말해준다. 다른 구조와 비교하여 2층 구조(TPD/Alq₃)의 경우는 최대 파장이 단파장 쪽으로 이동하였는데 이는 TPD/Alq₃ 계면 근처의 Alq₃ 내에서 발광이 이루어지기 때문으로 사료된다. EL 특성은 소자 I, II, III에 23V의 전압을 인가하여 측정되었으며,

플라스틱 기판을 사용한 소자 I, II, III의 EL 최대 파장은 각각 503nm, 507nm, 527nm로 나타났고, 소자 I, II의 경우 모두 단파장 쪽으로 최대 파장이 이동한 것은 Alq₃가 아닌 수송층으로 쓰이는 TPD와 PBD의 계면에서 캐리어들의 재결합이 일어나서 발광한 것으로 사료된다. 소자 III의 경우는 PBD의 영향으로 장벽을 넘어가는 전하들의 수가 줄어드는 반면 높은 인가전압에 의한 큰 전계에 의해 주입된 전하들은 에너지적으로 PBD가 전하들을 구속함으로써 Alq₃에서 재결합하는 확률이 높아지고, EL 발광도 Alq₃ 중앙부에서 일어나는 것으로 사료된다. 이는 최대 파장의 반치폭이 다른 소자들에 비해 좁기 때문이며 유리나 플라스틱 기판에서 모두 전하구속형 소자 III의 구조인 경우 다른 구조의 소자보다 색순도면에서 좋은 녹색 발광이 일어남을 발견하였다. 소자 III은 색좌표값이 x=0.17, y=0.635을 나타내어 순수한 녹색에 가까운 빛은 얻었고, 소자 I은 x=0.105, y=0.512로 파란빛이 섞인 녹색을 나타냈고 소자 II는 x=0.265, y=0.585로 노란색을 띠는 녹색을 보였다.

유기전기발광소자를 제작함에 있어서 기판의 중요성은 바로 생산 기술이나 생산 단가 및 제품의 종류와 직결된다. 본 논문에서 사용한 유연한 플라스틱 기판은 유리 기판에 비해 가볍고 가격도 저렴하며 깨짐이나 조개짐이 없고, 유연성이 뛰어나다는 장점은 있으나, 열충격시 생기는 열로 인한 수축이나 표면의 거칠기, 내구성과 투명성 등이 떨어지는 단점을 보이는데 이를 보완한다면 충분히 유기 단분자를 이용해 발광 특성이 뛰어날 뿐 아니라 넓은 시야각을 확보할 수 있는 유연한 적층형 유기전기발광소자를 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌(또는 Reference)

- [1] M. Morimoto, and H. Watanabe, "Flat Panel Display", NEC Technical Journal, Vol.49, No.1, pp.82-86, 1996
- [2] Yi He and Jerzy Kanicki, "High-efficiency organic polymer light-emitting heterostructure devices on flexible plastic substrates", American Institute of Physics, pp.661-663, 1999
- [3] W. A. Gazotti and A. F. Nogueira, "Flexible photoelectrochemical devices based on conducting polymers", syn. Metals, Vol.108, pp.151-157, 2000
- [4] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol.75, No.2, pp.152-154, 1997