

MEH-PPV를 이용한 유기전계발광소자의 열적 특성 분석

Thermal Characteristics Analysis of Organic Electroluminescence Device using MEH-PPV

박재영, 박승욱, 신무환

(Jae-Young Park, Seung-Wook Park, Moo-Whan Shin)

Abstract

Organic Electroluminescence device, which have the single-layer structure of ITO(indium-tin-oxide)/MEH-PPV(Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene])/Al(aluminium) and ITO/MEH-PPV/Alq₃(tris-8-hydroxyquinolinato aluminium)/Al were fabricated and electrical properties were investigated. Experimental results, in single-layer structure, shown that turn on voltage is about 12 V, and current density increases as a function of increasing temperature. It was explained by thermionic emission. In double-layer structure, thickness 200 Å of Alq₃ is shown electrical properties that turn on voltage is about 11 V, and current density decreases as a function of increasing temperature.

Key Words : Organic Electroluminescence device, thermionic emission, temperature, MEH-PPV, Alq₃

1. 서 론

21세기에 들어서면서 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제한 없이 주고받을 수 있는 정보 표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대하고 있다. 이 중 유기전계발광소자(OELD : Organic Electroluminescence Device)는 저전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있어 그 중요성이 대두되고 있다. 유기전계발광소자는 1960년대에 연구가 시작된 이후로 계속 발전해 왔으며, 1987년에 Tang이 유기착화합물(Alq₃(tris-8-hydroxyquinolinato aluminium))을 이용하여 고 휘도화에 관한 논문이 발표된 이

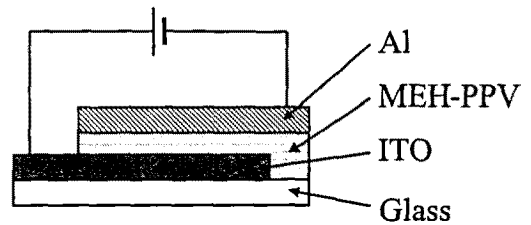
후 디스플레이로서 본격적으로 검토되기 시작했다 [1,2]. 그 후, 1990년에는 영국의 Cambridge 대학의 Friend 교수팀에 의해 poly(*p*-phenylenevinylene)이라는 π -공액 고분자에서 EL이 관찰됨으로써 고분자를 이용한 EL에 대한 연구도 활발해졌다[3]. 그 후 소자의 효율을 향상시키기 위하여 홀 수송층(HTL : hole transport layer)이나 전자 수송층(ETL : electron transport layer)의 개발도 활발히 진행되고 있다. 이러한 층들은 캐리어(홀, 전자)의 주입을 향상시킬 뿐만 아니라 발광층에 주입된 홀과 전자가 계면에 막혀 더 이상 이동하지 못하고 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율을 향상시킨다. 또한, 계면과 유기물과의 접합을 향상시켜 재결합 영역이 전극계면으로부터 멀어지게 되어 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다. 최근에는 이러한 다층구조의 소자뿐만 아니라 소자 작동시 발생하는 여러 가지 문제점들에 대하여 연구가 진행되고 있으며, 이 중 소자의 동작과 수명에 커

명지대학교 세라믹공학과
(경기도 용인시 남동 산 38-2,
Fax : 031-330-6465
E-mail : ksds361@mju.ac.kr)

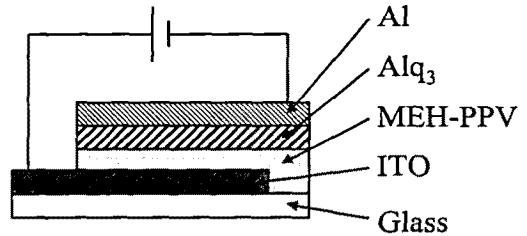
다란 영향을 미치는 온도에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다[4,5]. 본 연구에서는 ITO/MEH-PPV/Al과 ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al의 구조를 가지는 소자를 제작하여 전기적 특성을 분석하였으며, 특히 외부 온도 변화에 따른 소자의 특성 변화가 고밀도 있게 연구되었다.

2. 실험

80 Ω/□(1.1T)의 ITO(indium-tin-oxide) Glass를 2 cm × 2 cm의 크기로 자른 후, 음극전극이 들어갈 부분만을 황수(HCl과 HNO₃를 3:1)의 증기로 10 분 동안 에칭을 하였다. 에칭이 끝난 ITO기판은 탈 이온 증류수를 사용하여 린스 하였다. 음극전극 부분이 패터된 ITO Glass 기판 표면의 세정은 H₂O₂, 암모니아, 탈 이온 증류수를 1:1:3의 비율로 혼합해 끓인 용액에 5 분 동안 담갔다가 탈 이온 증류수로 깨끗이 린스 하였다. 그 후, 다시 탈 이온 증류수에 넣고 초음파 세척기를 사용하여 60 분 동안 세정한 후, 다시 탈 이온 증류수를 이용하여 린스 하였고, 최종적으로 N₂ 가스를 이용하여 ITO Glass에 남아 있는 물기를 완전히 제거하였다. 세정된 ITO Glass는 발광물질인 MEH-PPV (Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene]를 Toluene에 녹여 N₂ 분위기 하에서 90 초 동안 스펀 코팅하여 고르게 도포 하였다. 발광물질의 두께는 발광용액의 wt%와 rpm으로 조절하여 200 Å, 250 Å, 300 Å, 450 Å, 600 Å으로 조절하였다. 스펀코팅이 끝난 소자들은 6 시간동안 N₂ 분위기, 60 °C에서 건조하여 ITO/MEH-PPV/Al의 단층 구조를 가지는 소자를 제작하였다. ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al의 이층 구조를 가지는 소자는 MEH-PPV를 동일한 방법으로 스펀 코팅한 후 Alq₃를 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 0.5 Å/s의 증착율로 200 Å, 500 Å, 800 Å, 1000 Å으로 박막을 형성하였다. 전극형성은 진공 증착기를 이용한 저항 가열법으로 음극전극으로 사용되는 Al(99.999 %)을 5 Å/s의 증착율로 1500 Å 증착시켰다. 증착 동안의 진공도는 1.0×10⁻⁵ torr이하이며, 이때 기판은 35 °C의 온도를 유지하였다. 제작된 소자는 그림 1과 같은 구조를 가지며, Keithley 236 Source Measurement Unit, Optical meter 1835-C와 자체 개발한 프로그램을 사용하여 전류, 전압을 측정하여 전기적 특성을 분석하였다. 이때 측정된 전압은 0 V에서 20 V까지 30 msec로 0.1 V씩 증가 시켜 측정하였다. 외부 온도 변화에 의한 소자의 특성을

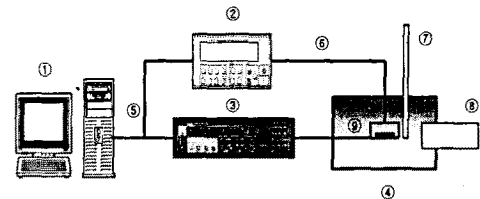


(a) Structure of ITO/MEH-PPV/Al



(b) Structure of ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al

그림 1. 제작된 소자의 구조
Fig. 1. Structure of device



- ① Computer : HP-IB Card 내장
- ② Optical meter : Model 1835-C
- ③ Source measurement unit : Keithley-236
- ④ Black-Box
- ⑤ Connecting Cable : Keithley-7007
- ⑥ Light Detector Cable : Model 818-SL
- ⑦ 온도계
- ⑧ Heat Gun
- ⑨ 완성된 유기전계발광소자

그림 2. 온도변화를 위한 측정장비 장치도
Fig. 2. Equipment of measurement for temperature changes

분석하기 위하여 그림 2와 같이 자체 제작한 Black box안에 온도계와 Heat Gun을 장착하여 온도의 변화를 주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단층구조의 특성(ITO/MEH-PPV/Al)

제작된 소자의 두께에 따른 전기적 특성은 그림 3에 나타내었다.

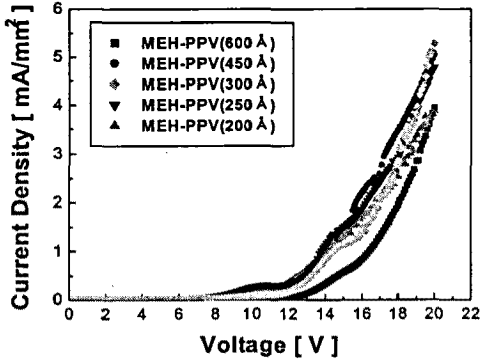


그림 3. 발광층 두께에 따른 전류-전압 특성
Fig. 3. Current density-voltage characteristics of device as a function of thickness of emission layer

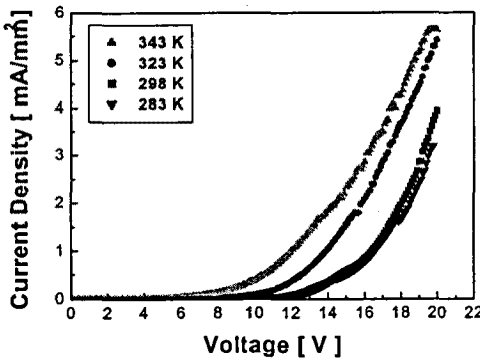


그림 4. 온도에 따른 전류-전압 특성
Fig. 4. Current density-voltage characteristics of device as a function of temperature (ITO/MEH-PPV(600 Å)/Al)

제작된 소자의 두께에 따른 전기적 특성은 그림 3에 나타내었다. 제작된 소자 모두 전압이 증가함에 따라 전류는 전형적인 쇼트키 특성을 나타낸다. 발광층의 두께가 450 Å 인 소자가 11.5 V로 가장 낮은 구동전압을 나타내었으며, 200 Å, 250 Å, 300 Å의 두께를 가지는 소자는 약 12 V의 구동전압을 가지는 전류-전압특성을 보이고 있다. 또한, 600 Å의 두께를 가지는 소자는 약 14 V의 구동전압을 보이고 있다. 따라서, 200 Å, 250 Å, 300 Å, 450 Å의 두께차이는 전기적 특성에 커다란 변화를 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 그림 4는 외부 온도 변화에 따른 소자의 전기적 특성을 분석한 것이다. 소자의 작동시 외부 온도가 증가할수록 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 외부 열적 반응에 대한 현상은 소자의 전하 주입과정에서 발생하는 것이다. 전류-전압 특성분석을 통해 전하 주입과정을 설명 방법은 여러 가지가 있다. 그 중 열방출(thermionic emission) 모델과 Fowler Nordheim (FN) 이론에 의한 터널링 모델이 유기전계발광소자의 전류-전압을 특성 분석하는데 가장 많이 적용되고 있다. 그 중 열방출 모델은 그림 5와 같이 표현되며, 열방출 모델은 다음과 같은 식 (1)로 나타내어진다[6].

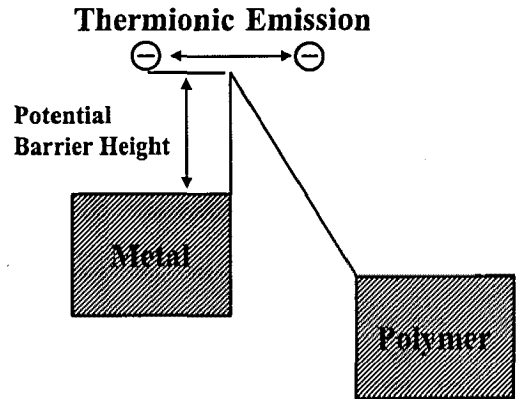


그림 5. 유기 반도체/ 금속 계면에서의 전하 주입과정
Fig. 5. Charge injection process of organic semiconductor / metal interface

여기서 J_s 는 포화 전류 밀도 (saturation current density) A^* 는 Richardson 상수, m^* 는 전자의 유효 질량, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, h 는 Plank 상수, ϕ 는 포텐셜 장벽의 높이이다.

$$J = J_s [\exp(\frac{eV}{kT}) - 1] \quad \dots (1)$$

$$J_s = \frac{4\pi q a k^2 m^*}{h^2} T^2 \exp(-\phi/kT) \quad \dots (2)$$

$$= A^* T^2 \exp(-\phi/kT) \quad \dots (3)$$

즉 전류 밀도는 온도의 제곱에 비례하는 것을 알 수 있다. 그림 6은 이러한 온도가 증가할수록 전류 밀도가 증가하는 것을 보여 주는 그림이다. 하지만, 외부 온도의 증가가 항상 소자의 전기적 특성을 향상시키는 장점으로 작용하지는 않는다. 온도의 변화는 유기발광물질의 열적 안정성에 많이 영향을 미치는데, 너무 많은 온도의 증가는 소자의 수명을 떨어뜨리는 역 효과를 가져올 수 있다. 본 실험에서는 363 K의 온도에서 소자작동시 소자가 외부 온도에 의해서 타버리는 결과를 얻었다.

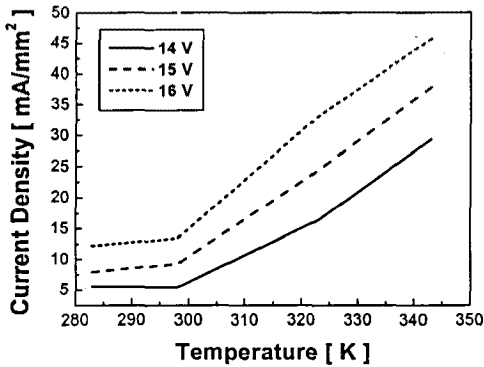


그림 6. 인가전압에 따른 전류-온도 특성
Fig. 6. Current density-temperature characteristics of device as a function of voltage (ITO/MEH-PPV(600 Å)/Al)

3-2. 다층구조의 특성 (ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al)

그림 7은 다층 구조를 이루는 소자의 전기적 특성을 나타내었다. Alq₃의 두께가 200 Å의 소자가 약 11 V의 구동전압을 가지며, 약 14 V의 구동전압을 가지는 단층구조의 소자에 비해 낮은 구동전압을 가지고 있다. 그러나, Alq₃의 두께가 증가할수록 단일 구조를 가지는 소자보다 더 높은 구동전압을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 전자 수송층으로 사용한 Alq₃가 전자의 수송을 향상시켜 발광층 내에서의 재결합에 도움을 주지만 Alq₃의 두께

가 증가할수록 전기장이 증가하여 오히려 전자가 발광층 내로 주입되는데 더 많은 에너지를 필요로 한다는 것을 알 수 있다.

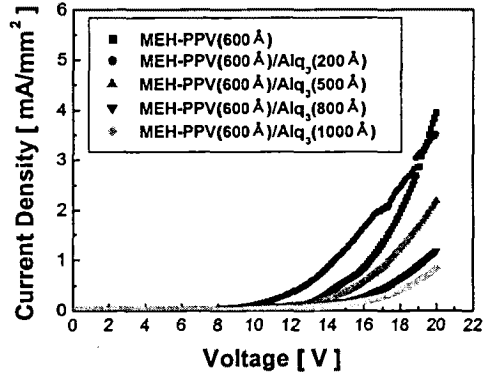


그림 7. Alq₃ 두께에 따른 전류-전압 특성
Fig 7. Current density-voltage characteristics of device as a function of thickness of Alq₃

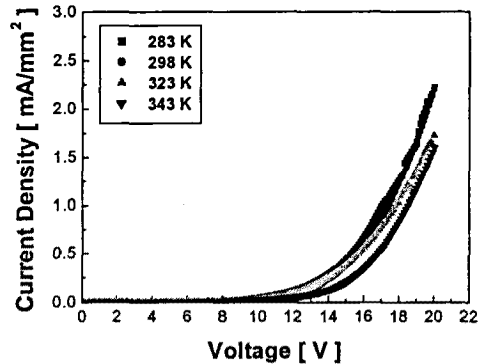


그림 8. 온도에 따른 전류-전압 특성
Fig. 8. Current density-voltage characteristics of device as a function of temperature (ITO/MEH-PPV(600 Å)/Alq₃(800 Å)/Al)

그림 8은 다층 구조의 소자에서 외부 온도 변화에 대한 전기적 특성 변화를 나타낸 그림이다. 온도가 증가할수록 전류 밀도가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 일반적으로 알고 있는 반도체 소자에서 전류

밀도에 관여하는 함수들 중 커다란 영향을 미치는 것 중 하나는 이동도이다. 이동도는 온도가 증가할수록 감소한다. 이러한 이동도의 감소가 다층구조에서 전류밀도를 감소시키는 역할을 수행한다. 따라서, MEH-PPV와 Alq₃로 이루어진 다층구조의 소자는 외부 온도 변화에 따른 열 방출 이론에 의한 전하의 주입보다 열에 의한 이동도의 감소가 소자의 전기적 특성에 더 커다란 원인으로 작용하여 전류밀도가 감소한다. 그러므로, 다층구조일 때는 온도증가에 의한 이동도의 관여가 더 크다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 유기전계발광소자를 ITO/MEH-PPV/Al의 단층구조와 ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al의 다층구조로 제작하여 두께의 변화 및 온도의 변화에 대한 전기적 특성을 분석하였다. 단층구조의 소자에서는 두께변화와 따라 커다란 전기적 특성의 변화가 없었으며, 구동전압도 약 12 V로 거의 일정하였다. 주위의 온도변화에 대한 전기적 특성은 온도가 올라갈수록 더 낮은 전류밀도를 가지는 특성으로 보였다. 이는 전하 주입과정에서 발생하는 열 방출 이론에 의한 것이다. 하지만, 더 높은 온도에서는 소자가 견디지 못하고 타버리는 현상이 나타났다. 이것으로 우리는 발광층의 두께 보다 온도가 전기적 특성에 더 커다란 영향을 미치는 것을 알았다. 전자 수송층이 도입된 다층구조의 소자에서는 단층구조의 소자보다 구동전압이 감소하는 현상을 나타냈으며, 전자 수송층의 두께 변화에 따라 전기적 특성이 감소하는 현상이 나타났다. 이는 적절한 두께의 전자 수송층의 사용이 전기적 특성 향상을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 다층구조의 소자에서는 주위의 온도변화에 대한 전기적 특성은 온도가 증가할수록 더 낮은 전류밀도를 가지는 특성을 보였다. 이는 온도 증가에 따른 이동도의 감소 때문인 것으로 사료된다. 이상의 실험에서 얻은 결과들은 앞으로 유기전계발광소자의 상용화시 발생할 수 있는 외부 온도변화에 대하여 커다란 일조를 하게 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단의 에너지자원 기술 개발 사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] M. Pope et al., J. Chem. Phys, 38, 2042 (1963)
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- [3] J. H. Burroughes et al., Nature, 347, 539 (1990)
- [4] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J.A. Cronin, and M. E. Thonpson, J.Appl. Phys. 79, 1991 (1996)
- [5] Moo Whan Shin, Ho Chul Lee, Kye Soo Kim, Sang Hyun Lee, Jong Chul Kim. Thin Solid Film, 363, 244-247 (2000)
- [6] 이창희 “유기 전기발광 소자의 동작원리” 한국 정보 디스플레이학회지, 제2권, 제2호, 14-23 (2001)