

# Photocurrent에 의한 유기발광소자의 발광효율특성 연구

## Photocurrent multiplication process in OLEDs

임은주\*, 한우미\*\*, 이정윤\*\*, 차덕준\*\*\*, 이홍산\*\*\*\*, 이기진\*

(Eunju Lim\*, Woomi Han\*\*, Jung-yoon E\*\*, Deokjoon Cha\*\*\*, Yongsan Lee\*\*\*\* and Kiejin Lee\*)

### Abstract

In order to enhance the photocurrent multiplication process, we controlled the irradiation light and the material of cathode layer of organic light emitting diodes (OLEDs). The structures of OLEDs were indium tin oxide (ITO)/ copper(II) phthalocyanine (CuPc)/ triphenyl-diamine (TPD)/ tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)/ aluminum (Al). We found that OLEDs were changed by the photocurrent and free charge carrier multiplication process due to the irradiation of light. The rate of photocurrent was increased by the irradiation of red and blue light.

**Key Words** : photocurrent, OLEDs, copper(II) phthalocyanine

### 1. 서론

유기물 발광소자(organic electroluminescence) 연구에서 중요한 과제는 발광효율의 향상, 수명의 연장, 대면적 소자제작이다. 발광 소자의 효율성 증대를 위해 다층화물 적용한다.<sup>1) 3)</sup>

OLEDs의 정공 수송층의 재료는 TPD와 같은 diamine 유도체를 사용한다. 이는 소자의 안정성과 효율성 증대하는 역할을 한다. 정공 수송층용 유기 단분자 물질은 정공 이동도가 빨라야 하며, 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공 수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서는 이온화 포텐셜이 정공 주입층과 발광층 사이에서

적절한 값을 갖는 것이 매우 중요하다. 일반적인 유기발광소자에서 정공은 주 운반자 (major carrier)가 되고 전자는 소수 운반자 (minor carrier)가 된다. 발광효율은 주운반자에 의해 결정된다.<sup>4)</sup>

정공의 이동도( $10^4 \sim 10^2 \text{ Vcm}^{-1}\text{s}^{-1}$ )는 전자의 이동도( $10^6 \sim 10^4 \text{ Vcm}^{-1}\text{s}^{-1}$ )보다 크다. 또한 정공은 이동도가 크므로 발광층 내에서 exciton의 형성 및 재결합이 양극의 근처에서 주로 발생한다. 이때 금속전극의 결합이 발광층으로 확산되면 비발광 소멸의 원인이 되어 재결합의 확률이 줄어들게 된다. 따라서 발광층과 양극사이에 전자 수송층을 도입한 후 빛으로 조사 (irradiation)하여 전자의 이동을 용이하게 하고 상대편 전극에서 이동되는 정공을 효과적으로 blocking하여 재결합이 발광층과 전자 수송층의 계면 주위에서 일어나게 함으로써 효율을 높일 수 있다.

본 연구에서는 OLEDs의 안정성과 효율성을 높

\*서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동  
Fax : 02)715-8429  
E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr)  
\*\*현대엘씨디디스플레이  
\*\*\*군산대학교 물리학과  
\*\*\*\*대진대학교 물리학과

이기 위한 방법으로 소자의 정공 수송층, 전자 수송층 등에 광원플 이용하여 광전류에 의한 발광 메커니즘의 규명을 위해 각층의 물질에 대한 연구를 하였다.<sup>15, 81</sup>

## 2. 실험방법

각층의 유기물 박막은 고진공 ( $\sim 10^{-6}$  Torr)에서 열 증착법 (thermal evaporation method)을 사용하여 0.4 ~ 0.6 Å/sec의 증착 속도로 제작되었다. 기판으로는  $20 \Omega/\text{cm}^2$ 의 면 저항을 갖는 ITO가 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 양극 (anode)은 염산 (HCl)을 이용하여 에칭하였고 이들의 세척은 toluene, isopropyl alcohol의 순서로 5분 동안 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 질소 가스 ( $\text{N}_2$  gas)로 기판을 건조시켰다. 소자는  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작 하였고 에칭한 한쪽면의 크기는  $20 \times$

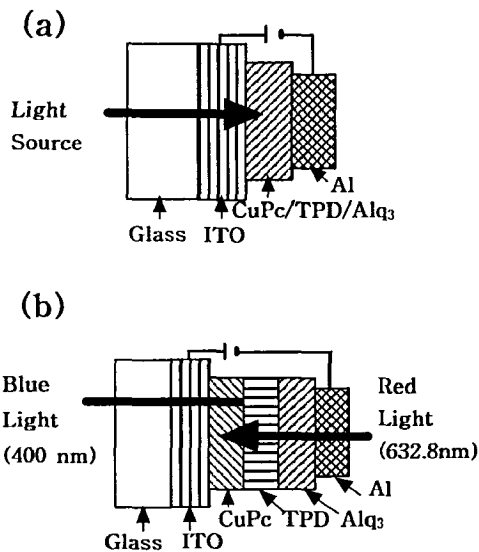


그림 1. (a) ITO와 Al을 전극으로 한 CuPc, TPD, Alq<sub>3</sub>의 단층박막의 구조 (b) 이들 물질을 적층구조로 제작한 OLEDs

Fig. 1. (a) ITO electrode was negatively biased with respect to Al electrode. Structure of single-layered (CuPc, TPD, Alq<sub>3</sub>) cell. (b) Multi-layer devices for small molecule devices

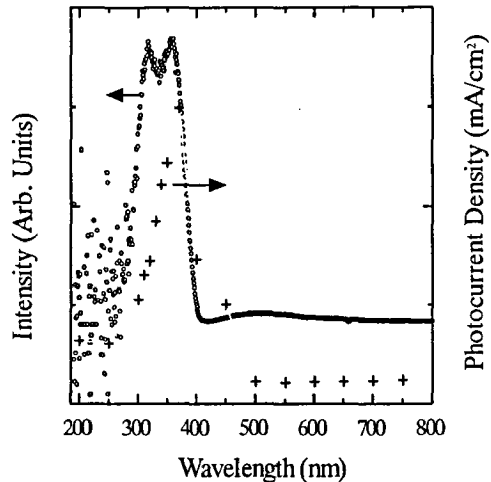


그림 2. TPD의 흡수 스펙트럼과 ITO/ TPD/ Al 박막의 광전류 증폭 특성 조사

Fig. 2. Electro absorption spectra of TPD and photocurrent multiplication rate on applied voltage for an ITO/TPD/Al cell.

5 nm<sup>2</sup>로 하였다. 음극의 재료는 일함수가 4.3 eV인 Al 금속을 사용하였고 크기가  $2 \times 20 \text{ mm}^2$ 으로 미리 패터닝된 마스크를 이용하여 증착하였다.

증착한 층의 두께와 증착 속도는 진동 수정 결정판 (oscillating crystal-quartz)이 연결된 모니터 (TM 100-Maxtek)를 통해 조절하였다.

각층의 박막 구조와 제작된 다층 유기박막소자는 그림 1과 같다. CuPc, TPD 그리고 Alq<sub>3</sub>는 각각 1500 Å의 두께로 증착하였다. 구조적 분석을 위해 광흡수도(absorption spectra)를 측정하였고, 흡수도 파장에 근거하여 이들 박막에 광을 조사하여 준 후 소자내의 광전류 증폭율을 조사 하였다. 박막에 빛을 조사하여 주기 위한 광원으로 ultraviolet light (Xe/ HgXe, 280 W)와 He-Ne laser (632.8 nm, 25 mW)을 이용하였다. voltage 및 current의 측정은 Keithley 2000 멀티미터를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 전자 수송층 물질 TPD 박막의 UV-visible 흡수도 스펙트럼 결과이다. 200~800 nm의 파장 영역에서 물질내의 광전류 증폭

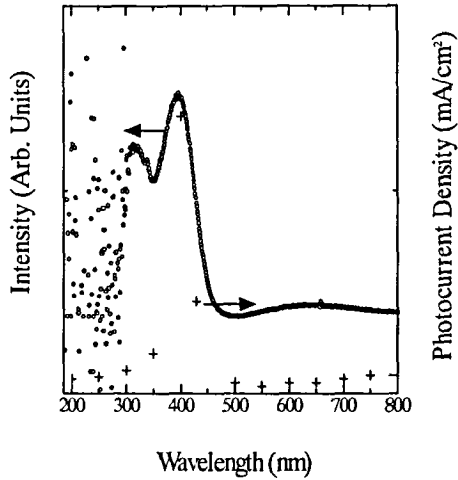


그림 3. Alq<sub>3</sub>의 흡수 스펙트럼과 ITO/ Alq<sub>3</sub>/ Al 박막의 광전류 특성 조사

Fig. 3. Electro absorption spectra of TPD and multiplication rate on applied voltage for ITO/ Alq<sub>3</sub>/ Al cells.

율을 알아보았다. 에너지 갭 3.1eV 사이에 4.3 eV의 일함수를 가지는 알루미늄 금속에서 정공과 전자가 넘어야 할 장벽은 0.8와 1.9 eV이다. 392 nm 흡수 파장을 가지는 TPD에 조사 하였을 때 400 nm에서 소자의 효율이 가장 컸다. 이는 금속과의 접촉면에서 형성 되어진 자유 공간 영역이 광전류에 의해 변화되어 결합율을 증대시킨 것이다.

그림 3은 Alq<sub>3</sub> 박막을 그림 1(a)와 같이 제작하여 UV 영역에서 광을 조사할 때 흡수도를 관측한 것이다. 357 nm 파장 영역 흡수도 피크가 나타났으며 370 nm의 파장 영역으로 조사하였을 때 계면간의 결합 비율이 최대가 되었다. 이는 TPD, Alq<sub>3</sub> 물질과 금속간에 존재하는 trap 준위가 광조사에 의해 간격이 좁아진 결과에 따른 것이다.<sup>19)</sup> TPD, Alq<sub>3</sub>는 빛을 통해 조사되어 전자가 많은 수 형성 되었고 이에 trap 준위가 알아진 구조적 변화에 의해 소자 내 전류 전압 특성이 높아진 것이다.

그림 4(c)는 CuPc의 흡수도 스펙트럼 결과이다.<sup>110)</sup> 620, 690 nm에서 광흡수가 크게 관측되었다. 632, 700nm의 파장으로 광이 조사되었을 때 광전류 증폭율이 최대로 나타났다. 그림 4(b)는 이들 박막에 632.8 nm 파장의 He-Ne laser로 전하를 들뜨게 하여 소자 내 전자 정공의 결합 비율을

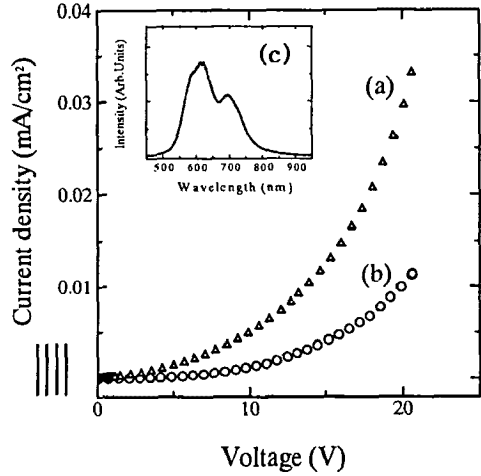


그림 4. (a) ITO/ CuPc / Al 박막의 전류 전압 특성 조사 (b) ITO/ CuPc / Al 박막에 632.8nm를 주사하여 광전류 특성 조사 (c) CuPc의 흡수 스펙트럼

Fig. 4. (a) Typical current-voltage characteristics of ITO/ CuPc/ Al cells (b) Multiplication rate on applied voltage for ITO/ CuPc/ Al cells used. Monochromatic light of 632.8 nm was irradiated. (c) Electro absorption spectra of CuPc.

알아본 것이다

그림 5는 CuPc, TPD, Alq<sub>3</sub> 물질들을 적층한 후 그림 1(b)와 같은 구조로 OLEDs를 제작하여 400, 632.8 nm 파장의 빛을 시료에 조사하여 효율성 및 안정성의 변화를 관찰 한 것이다. (a)는 OLEDs의 전류 전압 특성이며, (b) 632.8 nm, (c) 400 nm 그리고 (d)는 그림 1(b)와 같은 구조로 632.8와 400 nm으로 동시에 전하를 들뜨게하여 소자내 효율성을 관찰한 것이다. (c)와 (d)를 보면 정공이 소자내 효율성을 결정짓는 주운반자의 역할이지만 속도에 의한 것으로 볼 수 있다. trpa준위의 깊이에 따른 구조적 변화와 들뜬 전하의 양으로 효율성이 변화한 것이다. 그림 5(b)에서 632.8nm으로 정공의 양이 증가한 소자의 효율성은 400 nm 파장에서 조사하여준 소자보다 낮은 비율로 광전류 증폭이 일어났고 동시에 조사하여준 소자내에선 400 nm의 시료와 비교할 때 차이를 보이지 않았다.

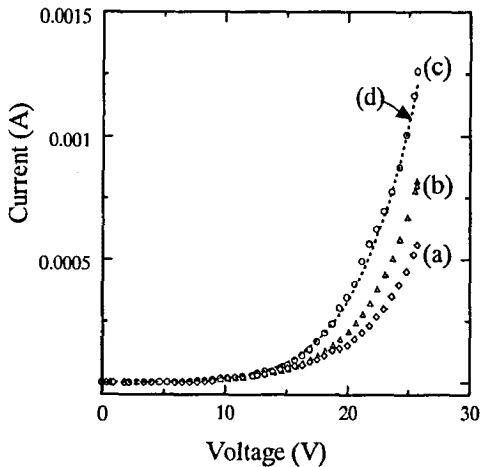


그림 5. (a) OLEDs의 전류 전압 특성 조사 (b) 632.8nm (c) 400 nm 그리고 (d) 632.8와 400 nm를 ehdt에 주사하여 광전류의 특성 조사.

Fig. 5. (a) Typical current-voltage characteristics of OLEDs (b) Monochromatic light of 632.8 nm (c) 400 nm (d) 632.8 and 400 nm was irradiated.

#### 4. 결론

OLEDs의 안정성과 효율성을 개선시킨 소자를 제작하였다. 흡수 스펙트럼을 조사하여 흡수 스펙트럼에 해당영역을 각각의 물질에 조사하여 주었고 이틀 안에서 전류-전압 특성이 개선됨을 관찰하였다. OLEDs 내에 조사하여 광전류에 의한 증폭율의 변화를 관측할 수 있었다. 전자, 정공의 양을 물질 내에서 증가 하였고 trap 준위에 따른 구조적 특성의 변화에 따른 효율성을 개선시킨 소자 제작을 할 수가 있었다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적이초연구(RO-2001-0042) 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1]. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. L269-L271, 1988.

[2]. L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhances electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 152-154, 1997.

[3]. F. Li, H. Tang, J. Anderegg and J. Shinar, "Fabrication and electroluminescence of double layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 1233-1235, 1997.

[4]. I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, p. 1656-1659, 1994.

[5]. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Santo, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. L269-271, 1988.

[6]. L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhances electron injection in organic electroluminescence devices using an organic electroluminescence devices using an Al/LiF/electrod", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 152-155, 1997.

[7]. F. Li, H. Tang, J. Anderegg and J. Shinar, "Fabrication and electroluminescence of double layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol 70, p. 1233-1235, 1997.

[8]. S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 2160-2163, 1996.

[9]. J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Diametric structure of a copper Phthalocyanine polymorph", *J. Phys. Chem.*, Vol. 77, p. 477, 1973.

[10]. M. Hiramoto, K. Nakayama, I. Sato, H. Kumaoka and M. Yokoyama, "Photocurrent multiplication phenomena at organic/metal and organic/organic interfaces", *Thin Solid Films*, Vol. 331, p. 71-75, 1998.

[11] 한우미, 임은주, 이정윤, 김병식, 이기진, "정공 주입층 특성에 따른 발광층에서의 재결합 영역 변화", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 14, No. 8, p. 675-678, 2001.