ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq_3/LiAl구조에서 온도 변화에 따른 전압-전류 특성

Current-voltage characteristics of ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq_3/LiAl device with temperature variation

김상걸*, 정동회*, 홍진웅*, 정택균**, 김태완***, 이준웅****
(Sang-Keol Kim*, Dong-Hoe Chung*, Jin-Woong Hong*, Taek-Gyun Chung**, Tae-Wan Kim***, Joon-Ung Lee****)

Abstract

We have studied the dependence of current-voltage characteristics of Organic Light Emitting Diodes(OLEDs) on temperature-dependent variation. The OLEDs have been based on the molecular compounds, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'- biphenyl-4, 4'-diamine (TPD) as a hole transport, tris(8-hydroxyquinolinoline) aluminum (Ⅲ) (Alq_3) as an electron transport and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS) as a buffer layer. The current-voltage characteristics were measured in the temperature range of 10K and 300K. A conduction mechanism in OLEDs has been interpreted in terms of space-charge-limited current(SCLC) and tunneling region.

Key Words : Organic light-emitting diodes, current-voltage characteristics, tunneling, space-charge-limited current

1. 서 론

유기 발광 소자는 1987년에 Tang과 VanSlyke가 발광 소자를 구현한 이후, 디스플레이 장치의 응용 가능성 때문에 많은 흥미를 유발시키고 있다. Tang 이후 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[1]. 유기 전기 발광 소자의 메카니즘을 규명하고 효율적인 소자를 개발하기 위하여 전기적으로 중요한 요소인 전하 주입, 수송 및 발광 메카니즘을 통하여 발광 제어를 위한 전도 기구의 중요성이 증대되고 있다.

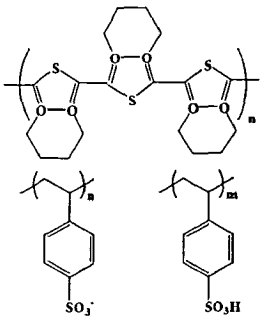
유기 발광 소자는 다섯 단계로 구성된다[2]. 즉, 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 전자 주입층(EIL), 전자 수송층(ETL), 그리고 발광층(EML)로 구분할 수 있다. 정공 주입층은 Anode로부터 정공을 주입하고 정공 수송층은 주입된 정공을 발광층까지 효율적으로 운반한다. 전자 주입층은 cathode로부터 전자가 주입되고 전자 수송층은 주입된 전자를 발광층까지 효율적으로 전자를 주입한다. 발광층은 정공과 전자가 재결합이 일어나면서 빛을 발산하게 된다. 대표적인 정공 수송층 역할을 하는 물질로는 TPD, HTM_2, TTB, NPB 등이 있으며, 전자 수송층으로 Alq_3, PBD, $BeBq_2$와 같은 물질이 있다.

유기 발광 소자에서의 전기 전도 메카니즘의 해석은 고전계 영역에서의 전압-전류 특성은 전극에서 유기물 층으로 주입되는 정공과 전자의 터널링으로 해석하고, 저전계 영역에서는 공간 전하 영향으로 해석하여왔다. 본 논문에서는 유기 전기 발광 소자의 전기 전도 메카니즘을 해석하고자 10K에서

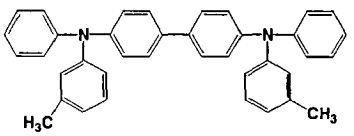
* : 광운대학교 전기공학과
서울특별시 노원구 월계동 447-1
E-mail : donghoe1004@hanmir.com
** : (주) Vistorm 연구원
***: 홍익대학교 물리학과
****: 한국전기전자재료학회 명예회장

300K 까지의 온도 변화에 대하여 전압-전류 특성을 분석하여 보았고 온도 변화에 따른 전압-루미넌스를 측정하여 보았다.

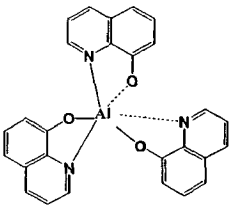
2. 실 험



(a) PEDOT:PSS



(b) TPD



(c) Alq_3

그림 1. 유기물 분자 구조.

Fig. 1. Organic Molecular structure.

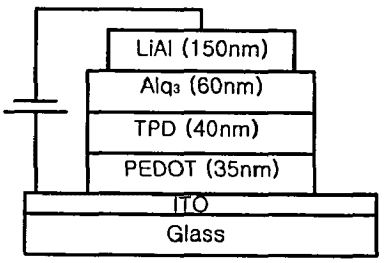


그림 2. 실험에 사용된 소자의 구조.

Fig. 2. Typical device structure used in this work.

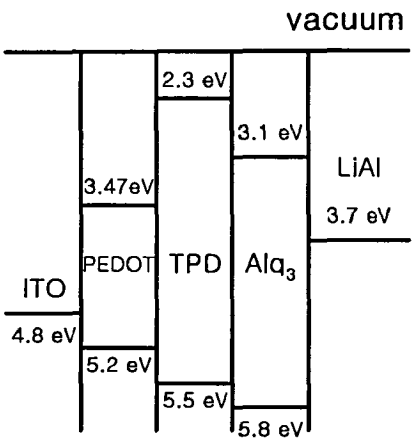


그림 3. ITO/PEDOT:PPS/TPD/Alq_3/LiAl 소자의 에너지 준위.

Fig. 3. Energy level diagram of ITO/PEDOT:PPS/TPD/Alq3/LiAl device.

본 논문에서는 정공 전달 물질로 알려진 PEDOT:PSS와 TPD를 이용하여 정공의 주입과 수송을 쉽게 하였고 전자 전달 및 발광 물질로 Alq_3를 사용하였다.

그림1은 실험에서 사용한 PEDOT:PSS, TPD 그리고 Alq_3의 분자 구조를 나타내고 있다. Anode 전극으로 사용되는 인듐-주석-산화물 (Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판은 삼성 코닝사의 15Ω/□의 표면 저항과 170nm의 두께를 가진 것이며, PEDOT:PSS는 6000rpm에서 스핀 코팅하였으며, 유기물은 ITO 위에 10^{-6}torr에서 증착 시켰다. Anode 전극으로 사용한 ITO는 염산과 질산의 부피의 비를 3:1로 하여 혼합한 증기를 이용하여 patterning하였다.

그림 2는 본 실험에 사용한 소자의 구조를 나타내고 있다. PEDOT:PSS는 6000rpm(35nm)에서 1분간 스핀 코팅하였으며, TPD와 Alq_3는 각각 40nm와 60nm이다. 또한 LiAl은 150nm의 두께를 갖는다. 발광 면적은 ITO와 LiAl의 너비를 조절하여 15㎟의 크기로 만들었다.

그림 3은 ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq_3/LiAl 소자의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 진공 준위에서 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 까지가 각각 이온화 준위, 전자 친화도이다. 이것을 측정함으로써 물질의 에너지 준위를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Alq_3의 UV/visible 흡광도는 $\lambda_{peak}=359\,nm$ 이고 Photoluminescence (PL)의 최대치는 $\lambda_{peak}=509\,nm$ 이다.

유기 전기 발광 소자에서의 전기 전도 기구를 이해하기 위하여 온도에 따른 전압-전류를 측정함으로써 알 수 있다. 그림 4는 10K~300K 까지의 온도 범위에서 측정한 전압-전류 특성을 보여주고 있다.

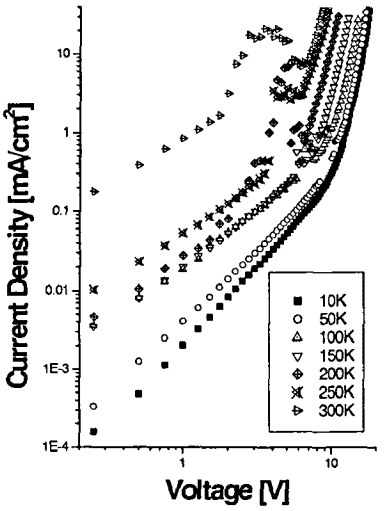


그림 4. ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq_3/LiAl 소자의 온도 변화에 따른 전압-전류 특성.

Fig. 4. Current-voltage characteristics of ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq_3/LiAl device with temperature.

유기물층 내의 전도 메카니즘은 Ohmic 영역, 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역 그리고 터널링 영역으로 구분할 수 있다.

유기물층 내부에 전하 트랩이 없을 때, 공간 전하 제한 전류(SCLC)의 전류 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다[3,4,5].

$$j=\frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{V^2}{d^3} \tag{1}$$

여기서, ε은 유기물의 유전율, d는 박막 두께, μ는 전하 운반자의 이동도, 그리고 V는 인가 전압이다.

만일 트랩이 유기물 층에 존재한다면, 이 표현은 식(1)은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$j=\frac{9}{8}\varepsilon\theta\mu\frac{V^2}{d^3} \tag{2}$$

여기에서

$$\theta=\frac{n}{n+n_t} \quad 또는 \quad \theta=\frac{p}{p+p_t} \tag{3}$$

으로 각각 전자 및 정공에 대한 것이다(n은 자유 전자의 밀도, n_t는 트랩된 전자의 밀도, p는 자유 정공의 밀도, 그리고 p_t는 트랩된 정공의 밀도이다).

비결정형 물질은 single discrete 에너지 준위로 설명되지 못한다. 이 경우, 트랩(국재화된 상태) 밀도는 다음 식과 같이 금지대 폭 내의 에너지 E에서 지수 함수 분포 형태로 나타난다.

$$h(E)=\frac{N_t}{E_c}\exp\left(-\frac{E}{E_c}\right) \tag{4}$$

여기서, N_t는 트랩 중심 밀도이고 E_c는 특성 에너지이다. 이 경우, 전류 밀도 $j(V)$는 다음과 같다.

$$j\propto\frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \tag{5}$$

여기서, $m\equiv\frac{T_c}{T}$; $E_c\equiv kT_c$(k는 볼쯔만 상수이고 T는 절대온도)이다.

이와 같이 온도에 따라 $j(V)$를 측정하면, $m(T)$ 곡선을 그릴 수 있고 이로부터 E_c값을 결정할 수 있다:

$$E_c=kT_c=k\frac{\partial m}{\partial T^{-1}} \tag{6}$$

식 (1), (2) 및 (5)의 유도 방정식은 에너지 밴드 모형에서 주입된 운반자의 거동을 취급하는데 이용할 수 있다. 비결정형 물질인 경우, 전자적 상태 밀도에 대한 비국재화된 상태의 기여가 필수적이다. 이 경우, 식 (4)에서 트랩 분포의 트랩 에너지 준위는 이동도 edge를 기준으로 하여 측정한다. 또한, 식 (1), (2) 및 (5)는 수송이 분산되지 않고 이동도가 전계와 무관하다는 것을 전제로 하였다. 무질서한 분자 배열을 갖는 유리와 고분자에서, 전계에 의존하는 이동도를 예상할 수 있다. 전계에 약하게 의존하는 이동도는 time-of-flight 실험 방법에 의해 확인되고 있다.

그림 5는 식 (1)과 식(2)로 표현되는 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 가 존재하는 영역으로 dark 전

류가 지배적이다. 이 범위는 저전압에서 나타나게 된다. Kusano 등이 터널링을 연구하기 이전에는 주로, 공간 전하 제한 전류(SCLC)로 운반자에 대한 연구를 하였다[3].

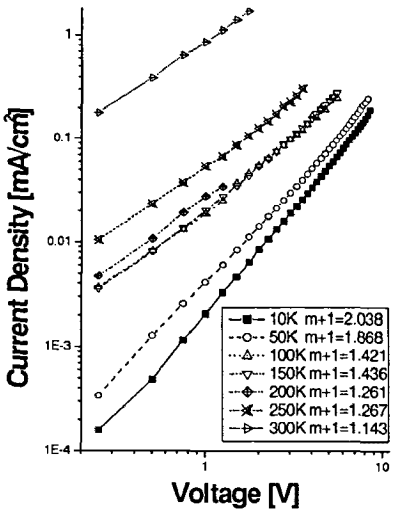


그림 5. 공간 전하 제한 전류 영역.
Fig. 5. Space-charge limited current region.

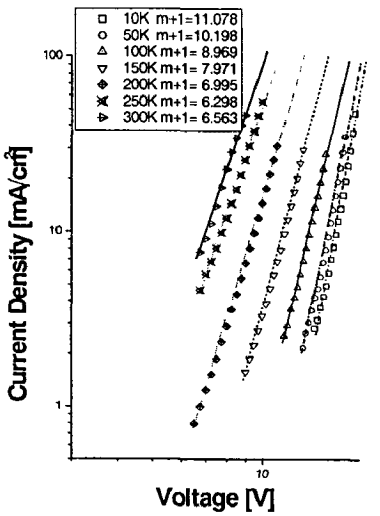


그림 6. 터널링 영역.
Fig. 6. Tunneling region.

그림 6은 식(5)로 표현되는 영역으로 발광 현상을 일으키는 EL 전류가 흐르게 되며 $m \geq 7$인 범위에서 터널링 전도 현상이 일어난다.

그림 7은 각각의 온도에서 지수 m 값을 구하여 보았다. 우리는 트랩 분포에 의한 공간 전하 제한 전류 모형이 예상되는바와 같이 높은 온도에서 지수 m은 절대온도 T의 역함수에 비례함을 알 수 있었다.

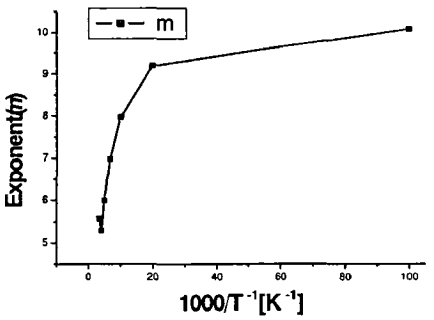


그림 7. 온도 변화와 지수 m.
Fig. 7. Temperature variation and Exponent m.

4. 결 론

우리는 ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq₃/LiAl 소자 구조를 이용하여 온도에 따른 전압-전류 특성을 알아보고, 유기 전기 발광 소자의 전기 전도 기구를 살펴보았다. dark 전류가 흐르는 저전계 영역에서는 Ohmic 영역과 SCLC 영역이 지배적이고, 발광 현상이 일어나는 고전계 영역에서는 터널링 전류가 지배적임을 알았다. 앞으로 유기 전기 발광 소자의 효율 개선을 위한 구조와 전기적 특성에 대한 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참고 문헌

[1] C. W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
[2] 베스 (BES) [http://www.smenergy.co.kr]
[3] Ma Dongge and I.A. Hummelgen, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 6, 3181 (1999).
[4] M. A. Lampert, Phys. Rev. 103. 1648 (1956).
[5] 정동희, 김상걸, 정택균, 김태완, 이준웅, "유기 발광 소자에서의 전기 전도 기구", 한국전기전자재료학회, 제15권, 1호, p.7~12, 2001.