

유기 발광소자 ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl 구조에서의 수명 분석

정동회, 최운식*, 박권화, 이준웅, 김진철**, 김태완***
광운대학교, 대불대학교*, 경희대학교**, 홍익대학교***

Lifetime analysis of organic light-emitting diodes in ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl structure

Dong-Hoe Chung, Woon-Shik Choi*, Kwon-Hwa Park, Joon-Ung Lee, Jin-Chol Kim**, Tae Wan Kim***
Kwangwoon University, NIMDL of DAEBUL University*, Kyunghee University**, Hongik University***

Abstract

We have studied a lifetime in organic light-emitting diodes depending on buffer layer. A transparent electrode of indium-tin-oxide(ITO) was used as an anode. And the cathode for electron injection was LiAl. Phthalocyanine Copper (CuPc), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly (PEDOT:PSS), or poly (9-vinylcarbazole) (PVK) material was used as a buffer layer. A thermal evaporation was performed to make a thickness of 40nm of TPD layer at a rate of 0.5~1 Å/s at a base pressure of 5×10^{-6} torr. A material of tris (8-hydroxyquinolate) Aluminum (Alq₃) was used as an electron transport and emissive layer. A thermal evaporation of Alq₃ was done at a deposition rate of 0.7~0.8[A/s] at a base pressure of 5×10^{-6} torr. By varying the buffer material, hole injection at the interface could be controlled because of the change in work function. Devices with CuPc and PEDOT:PSS buffer layer are superior to the other PVK buffer layer.

Key Words : organic light-emitting diodes, lifetime, buffer layer, optimal structure

1. 서 론

현재의 디스플레이 장치로 가장 많이 사용되고 있는 것으로는 CRT, LCD, PDP 그리고 FED 등을 들 수 있다. 특히 고화질 TV와 위성 방송 그리고 3차원 영상 처리 기술로 미래의 디스플레이 소자에 대한 특별한 연구가 요구되고 있다.

유기 발광 소자의 상용화와 직접적인 관련이 있는 연구 논문으로는 1987년에 Tang과 VanSlyke가 발표한 논문으로 저분자인 tris (8-hydroxyquinol inato) aluminum (Alq₃)과 N,N'-diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine (TPD)를 이용하여 낮은 전압에서 녹색 발광을 처음으로 얻었으며[1], 1990년에

캠브리지 대학교의 Friend가 poly(phenylenevinylene) (PPV)를 이용하여 고분자 녹색 발광을 처음으로 얻었다. 가장 적합한 디스플레이 소자는 천연 색 구현, 낮은 동작 전압, 긴 수명, 안정적인 동작 파라미터, 고휘도, 높은 효율, 그리고 낮은 가격 등이 요구된다[2,3]. 이러한 요소 중에서 수명과 안정적인 동작 파라미터를 만족시키기 위한 최적의 소자 구조를 연구하였다. 소자의 수명은 소자가 받는 스트레스와 관계된다. 전공 주입과 전자 주입 에너지 장벽이 낮으면 소자가 받는 스트레스가 작아져서 수명이 길어진다. 본 연구에서는 음전극으로 LiAl을 사용하여 전자 주입 에너지 장벽 높이를 최소화하였다. 또한 버퍼층을 사용하여 정공 주입 에너지 장벽 높이를 변화시켜 가면서 소자의 수명

을 비교 분석하여 보았다.

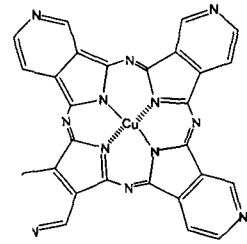
2. 실험

본 실험에서는 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO)을 양극으로 사용하고 LiAl을 음극으로 각각 사용하였다. 기본 구조를 이층 구조인 ITO/TPD/Alq₃/LiAl으로 하였고, 다층 구조는 기본 구조에 버퍼층을 사용하여 ITO/Buffer/TPD/Alq₃/LiAl 소자 구조로 제작하였다. 버퍼층 물질은 CuPc, PEDOT:PSS와 PVK를 사용하였고, 소자 구조는 다음과 같이 4 종류로 하였다.

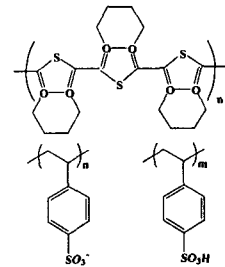
- ① ITO/TPD(40nm)/Alq₃(60nm)/LiAl(150nm)
- ② ITO/CuPc(35nm)/TPD/Alq₃/LiAl
- ③ ITO/PEDOT:PSS(35nm)/TPD/Alq₃/LiAl
- ④ ITO/PVK(8.6nm)/TPD/Alq₃/LiAl

그림 1은 버퍼층으로 사용한 물질의 분자 구조이며, 그림 2는 본 연구에 사용한 소자의 구조를 나타내고 있다. 양극인 ITO에서 TPD 또는 버퍼층으로 정공이 주입되고 음전극 LiAl으로부터 Alq₃로 전자가 주입된다. 주입된 정공과 전자는 발광층인 Alq₃에서 재결합을 하면서 발광하게 된다.

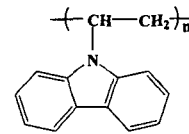
ITO 기판은 표면 저항이 15 Ω/□이고 두께가 170 nm로 삼성 코닝사에서 제조하였다. ITO 기판은 3M 사의 절연 테이프를 너비 5 mm로 테이핑 처리하고 염산과 질산을 각각 3:1의 부피 비로 혼합한 증기를 이용하여 patterning하였다. Patterning된 ITO는 클로로포름으로 20분간 초음파 세척을 하고, 증류수와 과산화수소 그리고 암모니아를 각각 5:1:1의 부피의 비로 혼합한 용액 속에서 80 °C로 60분간 가열하였으며, 다시 클로로포름과 증류수로 각각 20분씩 초음파 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조하였다. TPD와 Alq₃는 TCI사의 제품으로 베이스 압력 5×10⁻⁶ torr의 진공도에서 0.7 Å/s의 비율로 ITO 위에 열 증착시켰으며, 두께는 각각 40 nm와 60 nm이다. 버퍼층으로 사용한 CuPc도 베이스 압력 5×10⁻⁶ torr에서 35 nm로 열 증착하였으며, PEDOT:PSS와 PVK(0.1wt%) 용액은 Headway Research 사의 photo-resist spinner (Model 1-EC101DT-R485)를 이용하여



(a) CuPc



(b) PEDOT:PSS



(c) PVK

그림 1. 버퍼 물질의 분자 구조.

Fig. 1. Molecular structure of buffer materials.

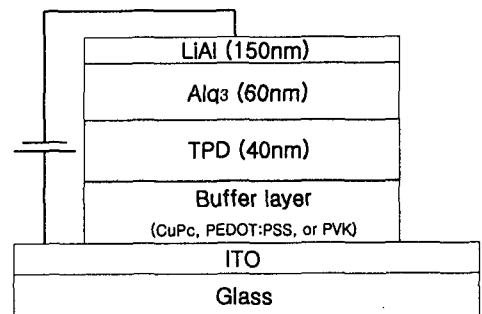


그림 2. 유기 발광 소자의 구조.

Fig. 2. Device structures of organic light-emitting diodes.

6000 rpm에서 각각 60초간 스핀 코팅하였다. PEDOT:PSS의 두께는 35 nm이고 PVK (0.1wt%)의 두께는 약 8.6 nm이다. 음극으로 사용한 LiAl (Al 99 wt%, Lithium 1 wt%)도 베이스 압력 5×10^{-6} torr의 진공도에서 두께 150 nm, 너비 3 mm로 열 증착하였다. LiAl은 10 nm까지의 두께는 0.5 Å/s의 비율로 열 증착하였고, 10 nm~150 nm의 두께는 10 Å/s의 비율로 열 증착하였다. 발광 면적은 ITO 너비(5 mm)와 음극 너비(3 mm)의 곱으로써 15 mm²의 크기를 갖는다[4].

소자의 온도 변화는 CTI-CRYOGENICS (Model 22)를 이용하여 온도를 10 K에서 300 K까지 변화시켰다.

전류-전압-휘도 특성은 Keithley 236 source-measure unit, 617 electrometer 그리고 Si-photo diode (Centronics Co. OSD100-5T)를 이용하여 약 10^{-2} torr 진공하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 본 실험에서 사용한 유기물의 에너지 준위를 나타내고 있다. 기본 구조인 ITO/TPD/Alq₃/LiAl 구조에서 양극인 ITO로부터 TPD의 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) 준위로 정공을 주입하기 위한 정공 주입 에너지 장벽(ϕ_h)은 0.7 eV이고 음극인 LiAl에서 Alq₃의 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) 준위로 전자를 주입하기 위한 전자 주입 에너지 장벽(ϕ_e)은 -0.1 eV이다. ITO/TPD/Alq₃/LiAl 구조에서 ITO로부터 유기물로 주입되는 정공 주입을 위한 에너지 장벽 높이를 변화시키기 위하여 서로 다른 HOMO 에너지 준위를 갖는 유기물을 이용하여 버퍼층을 구성하였다. ITO와 CuPc 사이의 정공 주입 에너지 장벽은 0.5 eV이고 ITO와 PEDOT:PSS 사이의 정공 주입 에너지 장벽은 0.4 eV이다. 따라서 CuPc와 PEDOT:PSS를 버퍼층으로 사용하는 경우, 정공 주입을 위한 에너지 장벽이 낮아진다. 반면에, ITO와 PVK의 경우는 효율이 높아진다고 할지라도 정공 주입을 위한 에너지 장벽의 높이가 1.0 eV로써 기본 구조 소자의 경우보다 오히려 높아진다.

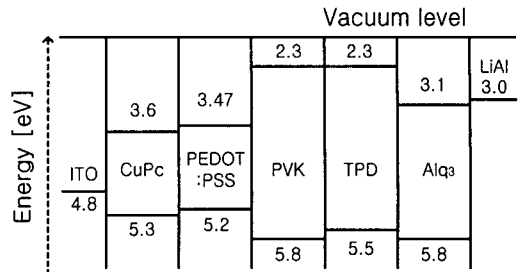


그림 3. 유기물의 에너지 준위.

Fig. 3. Energy level diagram of organic materials.

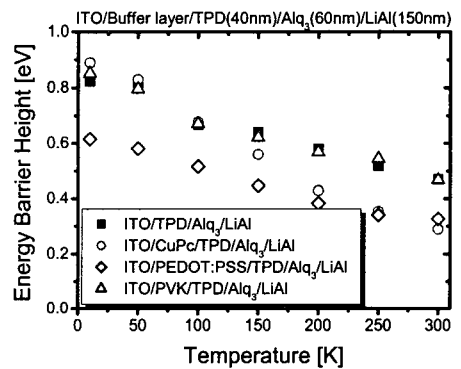


그림 4. LiAl 음전극에 기초한 유기 발광 소자의 에너지 장벽

Fig. 4. Energy barrier height of organic light-emitting diodes with LiAl-based cathode.

그림 4는 LiAl에 기초한 유기 발광 소자의 에너지 장벽을 나타내고 있다. LiAl 음전극은 Alq₃층으로 전자를 주입하기 위한 에너지 장벽 높이가 -0.1 eV로써 Al의 1.2 eV와 비교하여 상대적으로 낮아져 전기적 스트레스를 적게 받는다. 유기 발광 소자의 온도를 10 K에서 300 K까지 온도를 변화시켜 가면서 전압과 전류를 측정하였다. 운반자의 에너지 장벽 높이는 측정한 전압과 전류 특성을 Fowler-Nordheim 이론을 이용하여 구할 수 있다. 그림 4의 결과는 그림 3의 에너지 준위 모형에서 예측 가능한 결과 값과 거의 일치함을 알 수 있다. 기본 구조와 비교하여 CuPc와 PEDOT:PSS를 버퍼층으로 사용한 소자 구조가 정공 주입 에너지

장벽 높이가 낮음을 알 수 있고, PVK를 버퍼층으로 사용한 구조가 에너지 장벽 높이가 높다는 것을 알 수 있었다.

소자의 수명은 300 cd/m²의 초기 휘도를 방출하는 5 mA/cm²의 전류 밀도를 연속적으로 인가하면서 측정하였다. 수명은 초기 휘도 값이 1/2로 감소하는 시간을 의미한다. 그림 5는 ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl 소자 구조의 수명을 나타내고 있다. 기본 구조 소자와 비교하여 버퍼층으로써

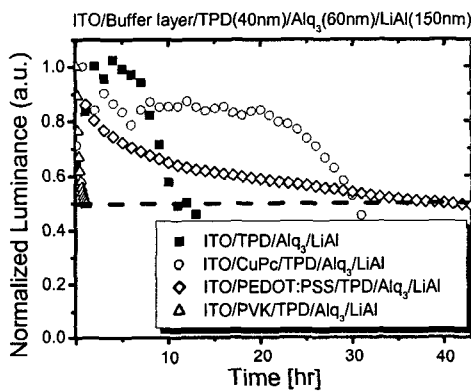


그림 5. ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl 소자 구조의 수명.

Fig. 5. Lifetime of ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl device structure.

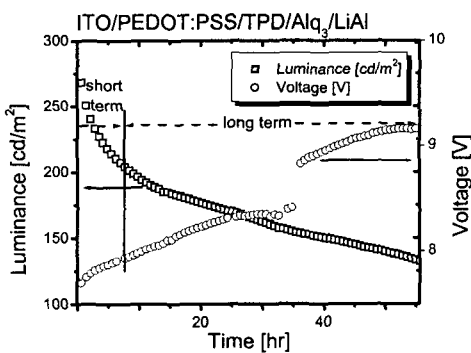


그림 6. ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq₃/LiAl 소자 구조의 전압-휘도 특성.

Fig. 6. Luminance-voltage characteristics of ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq₃/LiAl device structure.

정공 주입 에너지 준위가 낮은 CuPc와 PEDOT:PSS를 사용한 구조의 소자가 상대적으로 긴 수명을 나타내고 있다.

그림 6은 ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq₃/LiAl의 휘도-전압-시간 특성을 나타내고 있다. 그림 6에서 시간이 지남에 따라서 휘도가 급격히 감소하고 전압이 급격히 증가하는 특성을 갖는 short-term과 휘도가 서서히 감소하고 전압이 서서히 증가하는 long-term 특성을 나타내는 구간으로 나누어 볼 수 있다. short-term 구간은 환경 특성에 영향을 받고 long-term 구간은 전극에 영향을 받는다[5].

4. 결론

우리는 ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/LiAl 구조의 유기 발광 소자에서 버퍼층의 효과에 대하여 연구하였다. 소자의 수명은 정공 주입 에너지 장벽 높이가 낮아짐에 따라서 더 길어진다. 따라서 본 연구에서 비교한 네 가지 구조의 소자의 수명 측면에서 최적 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TPD/Alq₃/LiAl임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent", Appl. Phys. Lett. 51, p. 913, 1987.
- [2] Ananth Dodabalapur, "Organic Light Emitting Diodes", Solid State Commun. 102, 259 1997.
- [3] N. C. Greenham and R. H. Friend, "Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymer", in Solid State Physics (Ed.s H. Ehrenreich and F. Spaepen) 49, pp. 1-149, 1995.
- [4] Sang-Keol Kim, "Efficiency Improvement and Electrical Properties of Organic Light-Emitting Diodes", Ph.D. Thesis, p. 115, 2002.
- [5] W. Reiss, "Chapter 2", Organic Electroluminescent Materials and Devices, 1997.