

## 카피 프탈로시아닌의 완충효과

김정현 · 신동명 · 손병청

홍익대학교 화학공학과  
(1999년 11월 15일 접수 ; 1999년 11월 30일 채택)

### Buffer Effect of Copper Phthalocyanine(CuPC)

Jung-Hyun Kim · Dong-Muyng Shin · Byoung-Choung Shon

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University  
(Received November 15, 1999 ; Accepted November 30, 1999)

**Abstract** : Interfacial properties of electrode and organic thin layer is one of the most important factor in performing a Light Emitting Diodes(LED). Phthalocyanine copper was used as a buffer layer to improve interface characteristic, so that device efficiency was improved. In this study, LEDs were fabricated as like structures of Indium-Tin-Oxide (ITO) / N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine (TPD) / 8-Hydroxyquinoline aluminum(Alq) / Aluminum(Al) and Indium-Tin-Oxide(ITO) / N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine(TPD) / 2-(4-Biphenyl)-5(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD) / Aluminum(Al). In these devices, CuPC was layered at electrode/organic layer interface. As position is changing and thickness is changing, devices showed characteristic luminescence efficiency and luminescence intensity respectively. We showed in this study that luminescence efficiency was improved with CuPC layer in LEDs. The efficiency of device with layer CuPC is higher than that of 2 layer CuPC. However, the luminescence of 2 layer CuPC device got higher value.

### 1. 서론

고도의 정보화 사회에서 영상은 가장 빠르게 직접적으로 정보를 전달할 수 있어 그 만큼 필수적인 것으로 간주되고 있다. 이런 관점에서 디스플레이의 중요성은 새삼 언급하지 않아도 될 만큼 크게 작용하고 있다. 이에, 대형의 평판 디스플레이를 위해 전기발광소자의 개발이 활발히 진행되고 있으며 상용화에 이르고 있다. 가장 널리 상용화되어 시판되고 있는 것으로는 LCD(liquid crystal display)를 들 수 있으나 시야각(wide viewing angle)의 문제와 응답속도(response time), 휘도(brightness) 등의 잇점으로 EL(electroluminescence)의 개발이 대두되고 있다. EL에는 전류를 주입하므로써 발생되는 경우와 전류는 거의 흐르지 않고 높은 전기장에 의해 발생되는 경우가 있다. 이 논문에서는 전류를 주입하는 것을 다루었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 소자의 구조는 양극과 음극의 두 전극과 양극으로부터 정공(hole)을 전달하는 HTL(Hole Transporting

Layer), 발광을 하는 EL(Emission layer), 음극으로부터 전자(electron)를 전달하는 ETL(Electron

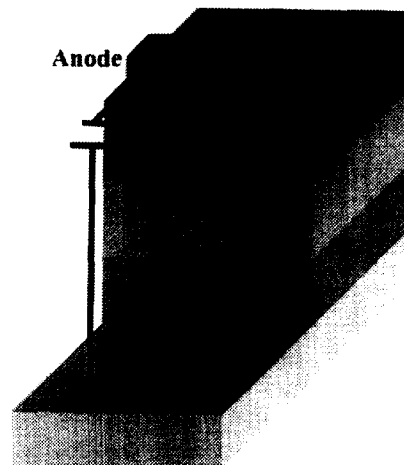


Fig. 1. Multilayer electroluminescent device.

transporting layer)로 구성되어 있다. 이때, 유기물과 전극의 접촉상태는 소자의 성능에 지대한 영향을 미치는 인자로서 이를 개선하기 위해 buffer layer를 이용하기도 한다.<sup>1)</sup> 이는 효율과 휘도면에서 확연한 향상을 보여 근래 많이 연구되고 있다. 본 연구에서는 카퍼 프탈로시아닌(Copper Phthalocyanine, CuPC)를 사용하여 소자의 특성을 살펴 보고자하였다.

## II. 실험 방법

### 1. 소자의 사용물질과 구조

이 실험에서의 소자는 그림 1과 같은 다층구조로 형성되어 있다. 그 중 ITO(Indium-tin-oxide)를 양극으로 사용하고 Al(Aluminum)을 음극으로 사용하였다. HTL로 사용한 물질은 Fig. 2(a)의 TPD(N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine)이며, EL과 ETL의 용도로는 Fig. 2(b)의 Alq(8-Hydroxyquinoline)를 사용하였다. 유기물과 금속의 접촉 특성을 개선하기 위한 완충층으로는 Fig. 2(c)의 CuPC를 사용하였다.

실험에서 사용한 양쪽 전극은 일반적으로 많이 사용하는 물질이다. 또한, TPD(TCI시약급)는 일반적으로 HTL로 사용하는 물질이며, Alq(Aldrich, 시약급)는 녹색발광 물질로 널리 사용하는 물질이다.<sup>2)</sup> 본 실험에서는 CuPC의 금속과 유기물 계면에서의 완충특성을 연구하였다. CuPC(TCI, 시약급)는 승화법으로 정제를 시도하였으나, 특성이 좋지 않아서, 원 시료를 정제하지 않고 사용하였다. TPD와 Alq역시 원 시료를 정제하지 않고 사용하였다.

### 2. 소자의 제작

소자의 제작을 위한 성막 방법으로는 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD), Spin coating 법, Langmuir-Blodgett법 등이 있다. 본 연구에서는 증착법 중에서도 진공증착법을 이용하였다. 이는 진공 상태에서 진행되며, 챔버의 위쪽에 성막을 하고자 하는 기판을 장착하고, 챔버의 아래쪽에는 증착시키고자 하는 유기물이나 금속을 텅스텐보트나 알루미늄보트에 장착한다. 물질을 승화시키기 위해서는 고진공이 필요하기 때문에 기계식 펌프와 확산 펌프, 두가지를 이용하여 진공을 형성시킨다. 이 상태에서 전기를 보트에 걸어주면 보트가 저항

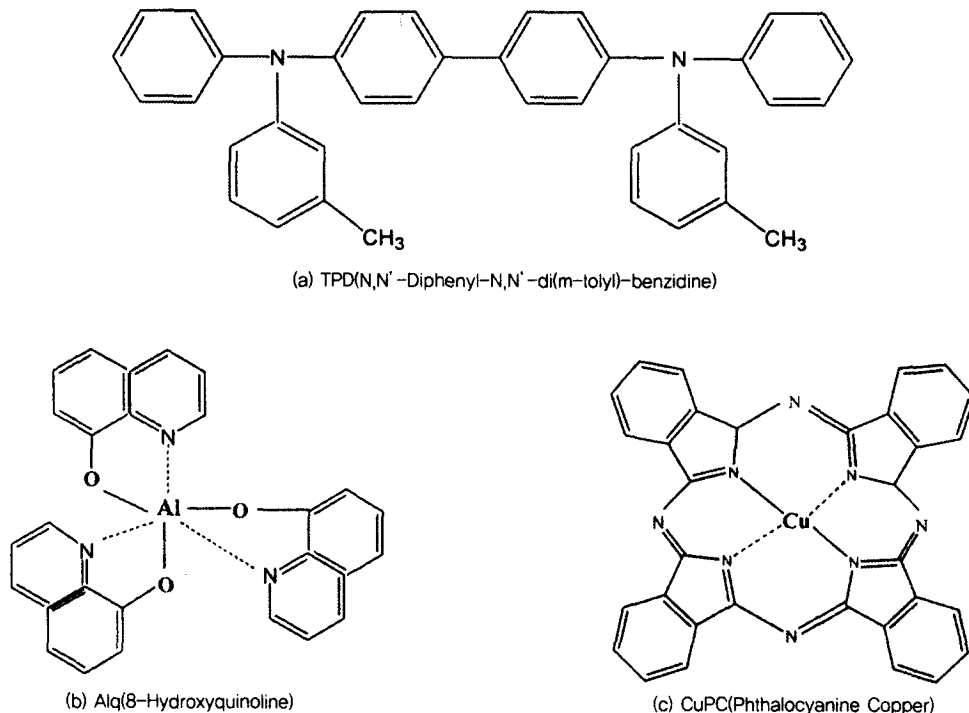


Fig. 2. Structure of materials.

때문에 열을 발생하고 그 열로 인해 보트 내부의 물질이 승화되고 기판에 증착된다.

3. 소자의 전기적 특성 측정

소자의 전기적 특성을 알기 위해서는 전류-전압의 관계를 측정한다. 이 측정은 소자의 특성을 알 수 있는 가장 기본적인 것이다. 전기적 특성을 측정하기 위해서는 Programmable Keithley 236 SMU electrometer을 이용하였다. 이로써, 그래프상의 결과를 얻어 소자의 turn-on voltage와 전류의 흐름을 알 수 있다. Fig. 1에서 보듯이 양극쪽에 (+)전류를 음극쪽에 (-)전류를 걸고 전압을 초당 0.5V씩 올리면서 측정을 하였다.

4. 소자의 광학적 특성 측정

광학적 특성을 알기 위해서는 PL(Photoluminescence)과 EL(Electroluminescence)을 측정하였다. PL은 발광물질이 일정 영역의 빛에 의해 여기되었다가 바닥상태로 떨어지면서 내는 빛을 측정한다. 스펙트럼이며, EL은 전기로 인해 소자가 발광하여 내는 빛을 측정한다. 스펙트럼이다. PL을 측정하므로써 물질 자체의 광학적 특성을 알 수 있고 소자로서의 가능성을 가늠할 수 있으며 EL로써 소자의 광학적 특성을 조사하며 휘도를 측정하여 응용성을 판단하였다. PL과 EL은 Perkin Elmer limited LS50B로 조사하였다.

III. 결과 및 토의

본 실험에서는 buffer layer로서의 CuPC의 특성을 조사하기 위해 Fig. 3에서 볼 수 있는 구조로 발광소자를 제작하였다.<sup>3)</sup> 우선, Fig. 3(a)와 같은 구조에서 CuPC의 두께만을 변화시키면서 소자의 전기적, 광학적 특성을 측정하여 최적의 두께를 결정했다. 이때 최적조건에 대한 기준은 휘도와 효율이며 이의 경향성도 함께 조사하였다. 효율의 계산식은 다음과 같다.

$$\eta[L/W] = \frac{\pi \cdot L[cd/m^2]}{J[A/m^2] \cdot V[V]}$$

여기서, 사용되는 기호는 다음과 같다.

- η: 효율                    L: 휘도
- J: 전류밀도                V: 전압

두께만의 실험에서 최적값을 얻어 Fig 3(b)와 같은 소자를 제작하여 또다시 전기적, 광학적 특성을 측정하고 휘도를 측정하여 효율을 계산했다.

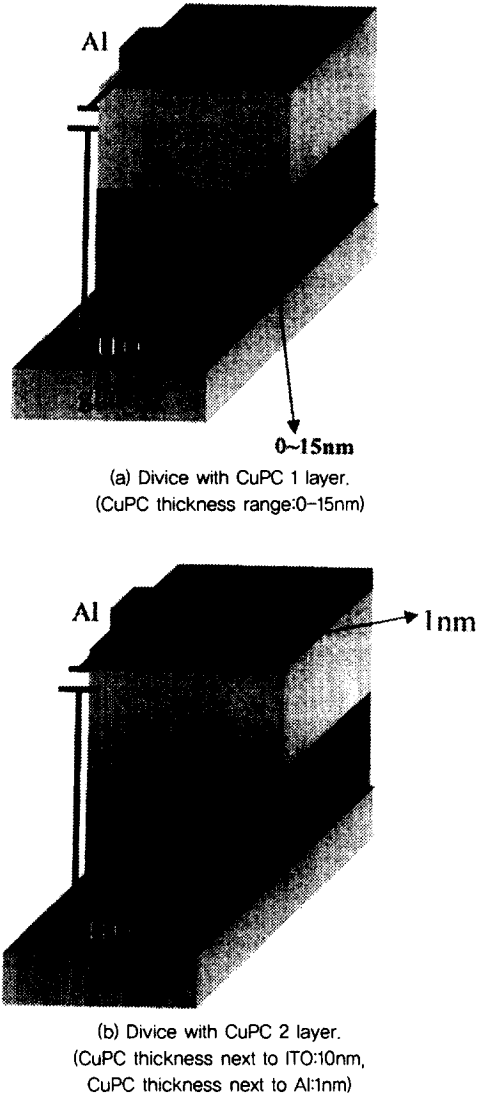


Fig. 3. Structure of devices.

Fig. 4와 Fig. 5에서 CuPC의 유무와는 상관없이 이 소자에서 전류-전압 특성이 일정하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 같은 전압에서 CuPC를 사용했을 때 더 많은 전류가 흐르는 변화를 볼 수 있다. 그러나 Fig. 6으로 알 수 있듯이 CuPC를 두층 사용하면 한층 사용했을 때보다는 적은 전류가 흘렀다.<sup>4,5)</sup> 이는 CuPC가 꼭 전류의 흐름에 기여하는 것만은 아니라는 것을 시사하는 것으로 후에 효율을 언급하

먼서 다시 살펴보기로 하겠다.

다음으로는 소자에서 CuPC 두께에 따른 휘도의

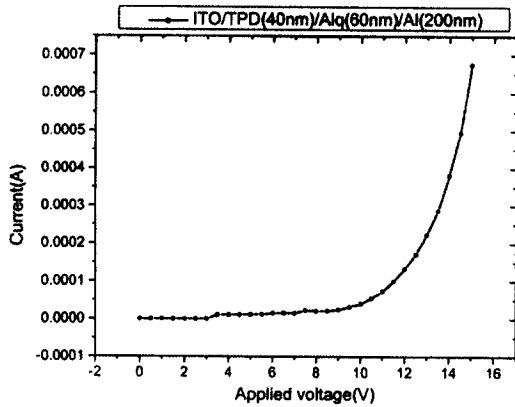


Fig. 4. Current density–Applied voltage graph of device without CuPC.

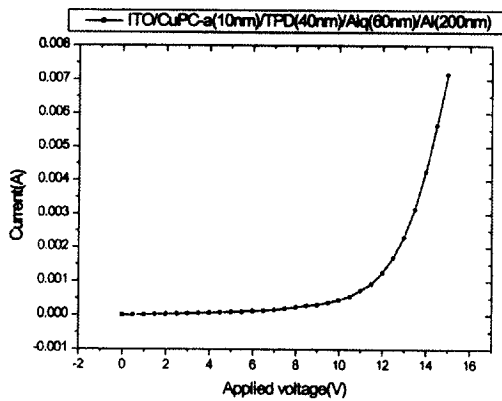


Fig. 5. Current density–Applied voltage graph of device with CuPC 1 layer.

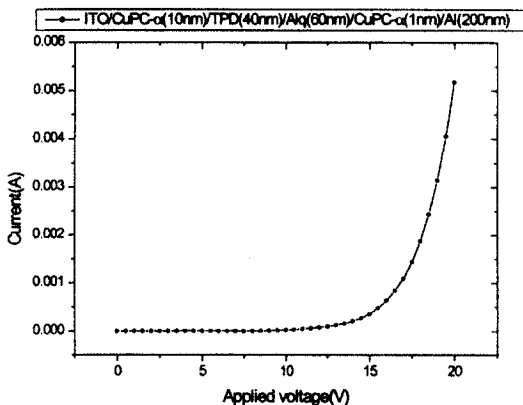


Fig. 6. Current density–Applied voltage graph of device with CuPC 2 layer.

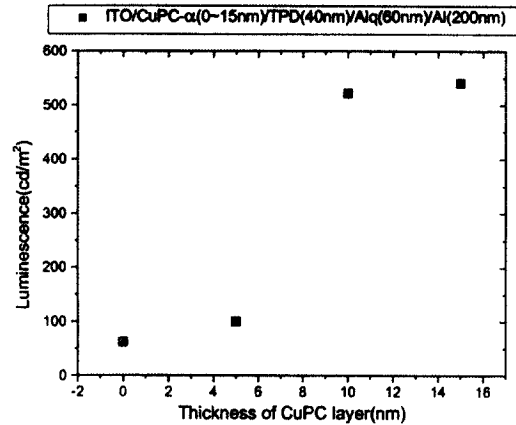


Fig. 7. Luminescence–Thickness of CuPC layer graph.

변화를 살펴보았다. 위의 Fig. 7의 결과로 볼 때, CuPC의 두께가 두꺼워지면 두꺼워질수록 일정한 전류 밀도에 대하여 휘도는 증가하는 것을 알 수 있다. 증가경향으로 볼 때, 5nm에서 10nm로 변화시 급격한 휘도의 증가를 볼 수 있다. 그러나 휘도의 증가를 꼭 소자 성능의 향상으로 단정지을 수 없음을 다음의 결과로 알 수 있다. Fig. 8의 결과로 볼 때, 10nm를 정점으로 두께가 두꺼워져도 효율은 감소하는 현상을 보이기 때문이다. 앞서 보여준 식 (1)을 이용하면, 효율은 휘도, 전류밀도(전류/발광면적), 전압의 인자로서 계산되기 때문에 두께의 최적점을 10nm로 결정하였다. 한층의 CuPC를 사용한 소자의 최적조건을 갖고 두층의 CuPC를 갖는 소자의 특성을 살펴보았다. 이는 Fig. 9로 도식화할 수 있다.

Fig. 9는 CuPC의 층수가 많은 것이 휘도는 향상

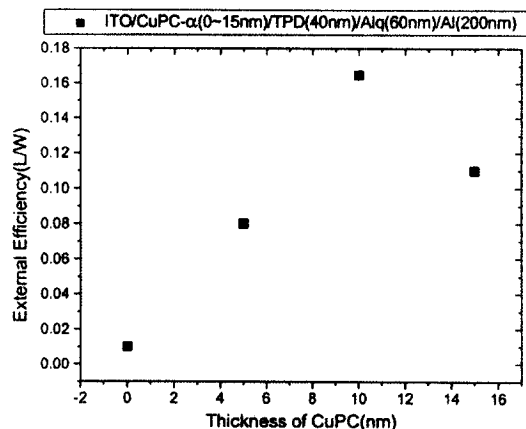


Fig. 8. Efficiency–Thickness of CuPC graph.

되지만 효율은 감소하는 것을 보여준다. 이 결과로 볼 때, 유기물과 전극사이의 계면 특성을 향상시켜 두층의 CuPC를 사용하는 경우에 휘도는 밝아지지 않지만, hole과 electron이 EL에서 만나 발광하는데는 장애로 작용해 효율은 떨어진다고 생각된다.

장 높은 것으로 부터, 표면 특성의 향상을 가져올 수 있었다. 그러나 Fig. 8에서 보여주듯 효율 면에서는 최적의 조건이 결정되는 것으로 보아 hole과 electron이 만나 발광하는 것에서는 적정 조건이 주어짐을 알 수 있었다.

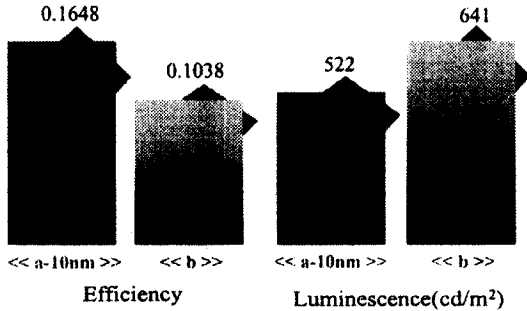


Fig. 9. Comparison of Fig. 3(a) and Fig. 3(b)

#### IV. 결론

본 실험으로 buffer layer로 사용한 CuPC가 소자의 휘도와 효율개선에 효과적인 물질이라는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7을 보면 두께가 증가하고 양쪽 전극의 계면에 모두 증착할 경우에 휘도가 가

#### 참고 문헌

1. L. S. Hung and C. W. Tang, *Applied Physics Letters*, **74**, pp3209-3211 (1999).
2. Jan Kalinowski, *Electronic processes in organic electroluminescence*, In *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, edited by Seizo Miyata and Hari Singh Nalwa. Gordon and Breach Publishers (1997).
3. Junji Kido and Yasuhiro Lizumi, *Applied Physics Letters*, **73**, pp2721-2723 (1998).
4. T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron Devices* **44**, p 1245 (1997).
5. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Applied Physics Letters*, **70**, p 152 (1997).