

## 정공 주입층 특성에 따른 발광층에서의 재결합 영역 변화

### Change of Recombination Zone in Emission Layer by Characteristics of a Hole Injection Layer

한우미, 임은주, 이정윤, 김명식, 이기진  
(Woomi Han, Eunju Lim, Jung-yoon E, Myung-sik Kim, Kiejin Lee)

#### Abstract

We fabricated the organic light emitting diodes (OLEDs) with ITO/Cu-Pc/triphenyl-diamine (TPD)/TPD + tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)/Al. The electrical properties of Cu-Pc thin film were studied as a hole injection layer. The energy gap of Cu-Pc thin film is decreased according to the substrate heat treatment temperature increased. It could be controlled the hole mobility by changing the heat treatment condition of Cu-Pc. The emission wavelengths could be controlled by changing hole mobility and recombination zone in emission layer.

**Key Words** : OLEDs, Cu-Pc, heat-treatment, crystallization, hole mobility

#### 1. 서론

유기물 발광소자(organic light emitting diodes: OLEDs)는 1987년 Tang과 VanSlyke 팀이 Alq<sub>3</sub>와 Diamine을 이용하여 유기물 발광 소자를 제작한 이후 급속도로 발전하여 현재는 무기물 발광소자(electroluminescence display device)의 높은 구동전압이나 청색 발광에서의 낮은 효율성 등의 단점을 보완하여 차세대 발광표시 소자로서의 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2] 유기 발광소자는 낮은 구동전압과 소자제작이 쉽고 저렴하며 휘어질 수 있는 특성 등이 장점으로 알려져 평판 패널화 표시 기능에의 상용화가 이루어지고 있다. 그 중 정공 주입층으로 널리 사용되고 있는 copper(II)-phthalocyanine (Cu-Pc)은 유기 발광소자의 구동 전압을 낮추는 역

할을 했을 뿐 아니라 유기 발광소자의 단점인 수명과 안정성을 보완하였다.[3]

본 논문에서는 Cu-Pc 박막 성장 온도에 따른 결정화 특성에 따라 구조적, 전기적 특성 변화를 일으키는 것에 주목하였다.[4,5] 유기물 전도체인 Cu-Pc는 열처리 조건에 따라 전하의 이동도가 변하는 물질로 상온에서 제작한 Cu-Pc 박막에서의 정공의 이동도는  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs로 일반 유기 재료의 이동도와 비슷하게 나타나지만 기판 가열 온도가 증가할수록 정공의 이동도가 증가하여 125~175 °C로 가열하여 제작한 Cu-Pc 박막의 정공 이동도는 0.01~0.02 cm<sup>2</sup>/Vs로 최대값을 갖는다. 따라서 정공 주입층으로 사용할 경우 열처리 조건에 따라 정공의 이동도가 변화하여 발광층 내부에서의 재결합 영역을 조절할 수 있는 소자를 제작할 수 있다.

서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동 서강대학교,  
Fax : 02-715-8429  
E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr)  
2001년 6월 20일 접수, 2001년 7월 2일 1차심사완료,  
2001년 7월 16일 2차심사완료

#### 2. 실험

소자 제작은 기본적으로 고진공( $\sim 10^{-6}$  Torr)에

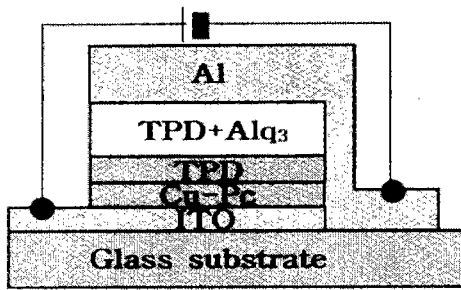


그림 1. 제작한 OLED의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of OLED.

서 ITO (indium-tin-oxide) 기판 위에 열증착법을 이용하였다. 양극으로 투명한 ITO 기판(20 Ω/cm<sup>2</sup>)을 사용하였고, 음극으로는 금속 알루미늄 전극을 사용하였다. 각 유기재료의 증착 속도는 1 Å/sec 이하로 하였으며 발광 면적은 10×3 mm<sup>2</sup>로 패턴 하였다. 먼저, Cu-Pc를 ITO 기판 위에 200 Å 증착하였다. 여기서 Cu-Pc를 결정화시키기 위해 ITO 기판 온도를 각각 상온, 100, 150 °C로 미리 가열한 후 Cu-Pc를 증착하였다. 이 때, Cu-Pc의 유리화 하는 온도(glass transition temperature : T<sub>g</sub>)가 240 °C이므로 그 이상의 온도에서는 증착하지 않았다.[6] Cu-Pc 박막층 위에 TPD를 200 Å 증착하고 발광층으로 사용되는 TPD와 Alq<sub>3</sub>를 동시에 400 Å 증착하였다. 이때

TPD의 진공 증착 속도를 시간에 따라 1 Å/sec 이하로 점차 감소시키고 Alq<sub>3</sub>는 점차 증착 속도를 증가시키면서 두께에 따라 TPD와 Alq<sub>3</sub>의 함량을 다르게 조절하였다. 그 위에 전극으로 사용되는 알루미늄을 2000 Å 증착하였다.

Cu-Pc 박막의 전기적 특성을 측정하기 위한 박막 제작은 고진공(~ 10<sup>-6</sup> Torr)에서 유리 기판 위에 Cu-Pc를 1000 Å 증착하였다. Cu-Pc 증착 시 기판 가열온도를 달리하여 박막의 결정화 정도를 다르게 조절하였다. X-선 회절 분석을 통해 Cu-Pc 박막의 결정화 특성을 분석하였고, 광흡수도 측정을 통해 에너지 띠간격의 변화를 관측하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Cu-Pc는 결정화 정도에 따라 α, β, γ 상으로 구분된다. 기판 가열 온도에 따른 α 상과 β 상의 구분은 250 °C를 경계로 이루어진다.[4] 하지만 본 실험에서는 Cu-Pc의 유리화 온도와 정공의 이동도 차이를 감안하여 150 °C까지만 측정하였다.[5-6] 그림 2는 기판 가열 온도에 따른 Cu-Pc 박막의 X-선 회절 분석 결과이다. 상온의 Cu-Pc 박막은 전혀 회절 피크가 나타나지 않지만, 기판 가열 온도 100 °C와 150 °C는 약 6.7 °에서 (200) 회절 피크가 나타난다. 기판 가열 온도를 증가시킬수록 α-상의

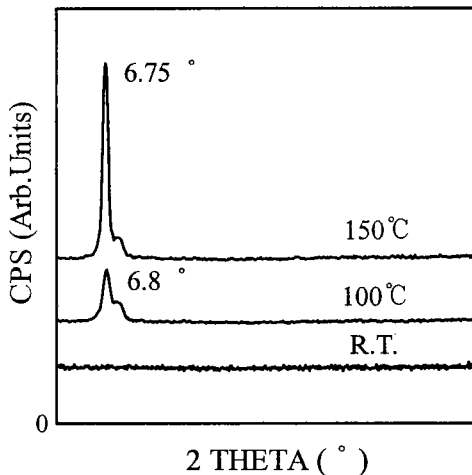


그림 2. 열처리 온도에 따른 Cu-Pc 박막의 X-선 회절.  
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cu-Pc at different annealing temperatures.

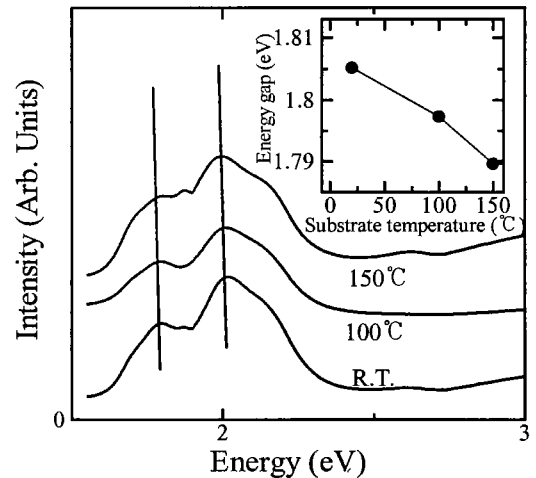


그림 3. Cu-Pc 박막의 열처리 온도에 따른 광흡수도와 에너지 띠 간격 (삽입그림).  
Fig. 3. Electronic absorption spectra and energy gap (inset) of Cu-Pc at different annealing temperatures.

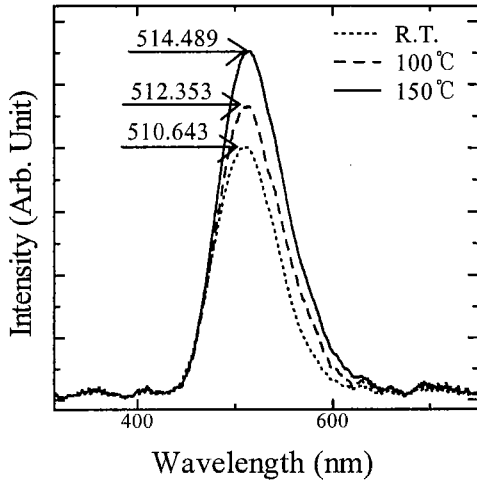


그림 4. Cu-Pc 박막의 열처리 온도에 따른 OLEDs의 발광분광 특성.

Fig. 4. Electroluminescence of samples as the function of Cu-Pc annealing temperatures.

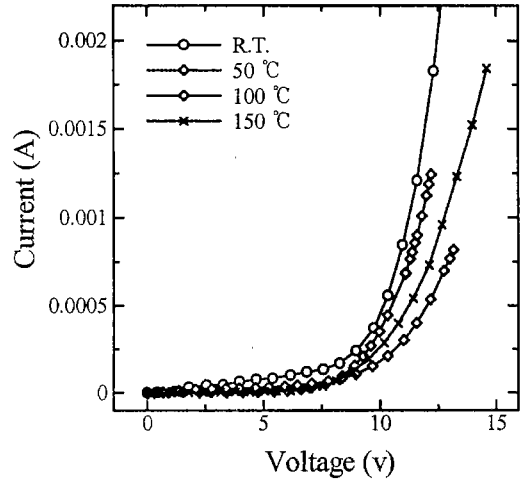


그림 5. Cu-Pc 박막의 열처리 온도에 따른 OLEDs의 전류-전압(I-V) 특성.

Fig. 5. Current Voltage characteristics of OLEDs at annealing temperatures of Cu-Pc.

orthorhombic 결정구조를 갖는 Cu-Pc 박막이 형성됨을 알 수 있다. 이때의 결정구조 상수는  $a = 25.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.92 \text{ \AA}$  다.[4] 그림 3은 Cu-Pc 박막의 기관 가열 온도에 따르는 광 흡수도 결과를 나타내었다.

Cu-Pc의 가열 온도를 증가시키에 따라 두 개의 흡수도 피크들의 위치가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 150 °C로 가열한 박막의 경우 흡수도 피크가 625 nm (1.987 eV) 및 649 nm (1.789 eV) 에서 관측되었다. 이때 두 흡수도 피크 사이의 에너지 띠 간격은  $E_g = 0.198 \text{ eV}$  이다. 온도가 증가함에 따라 첫 번째 피크의 세기는 감소하고 두 번째 피크는 증가함을 알 수 있다. 그림 3에 삽입된 그림은 Cu-Pc 기관 가열 온도에 따르는 박막의 에너지 띠 간격 변화를 나타낸 것이다. 광 흡수도 결과로부터 에너지 띠 간격을 첫 번째 피크의 위치를 기준으로 값을 결정하였다. 기관의 가열 온도가 증가할수록 띠 간격은 점점 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 4는 상온, 100, 150 °C로 기관을 가열하면서 Cu-Pc를 증착하여 제작한 각 소자의 발광 스펙트럼 결과이다. 그림 안의 수는 온도별로 제작한 소자의 최대 발광파장을 나타낸다. 그림 5는 온도별로 제작한 각 소자의 전류-전압 특성이다. Cu-Pc 박막의

열처리 온도가 높아질 수록 구동전압이 높아지는 경향을 보이지만 모든 소자가 대략 7 V 정도의 구동전압을 보여 큰 차이는 나타나지 않는다.

본 실험에서 사용하는 Alq<sub>3</sub>는 520 nm 파장의 녹색 발광 영역 특성을 나타내고 TPD는 410 nm 파장의 파란색 발광 영역 특성을 나타낸다. 실험 결과 제작한 소자의 주된 파장영역은 510~515 nm의 녹색 영역의 파장이 주를 이루고 있지만 TPD의 420 nm의 파장이 섞여 Alq<sub>3</sub>의 520 nm의 파장에 비해 짧아 졌음을 알 수 있다. 각 온도별 최대 파장은 상온에서 제작한 소자의 경우 510.6 nm, 100 °C로 기관을 가열하여 Cu-Pc를 증착한 소자는 512.4 nm, 150 °C로 열처리한 소자는 514.5 nm로 온도에 따라 대략 2 nm씩 빨간색 파장 쪽으로 이동했음을 알 수 있다. 상온에서 제작한 소자의 경우 발광파장 영역이 430 nm에서 620 nm로 Cu-Pc를 150 °C로 열처리하여 제작한 소자의 430~625 nm의 파장대와 5 nm의 영역 변화가 있다. 따라서 상온에서 제작한 소자는 초록색 계열의 파장이 적게 포함되어 열처리한 소자보다 파장이 짧게 나타났다. 파란색 계열의 파장이 잘 나타나지 않는 이유는 그림 6의 에너지 띠 모식도에서 TPD와 Alq<sub>3</sub>를 동시에 증착한 발광층에 두 물질의 에너지 띠가 존재하는데, TPD의 최하위 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital : LUMO) 준위와 Alq<sub>3</sub>의 LUMO 준위는 약

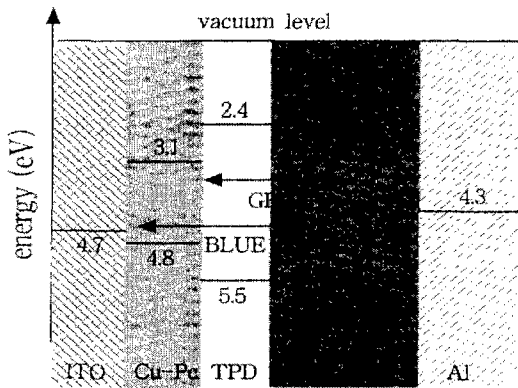


그림 6. OLEDs의 에너지 띠간격 모형도.  
 Fig. 6. The estimated energy diagrams of the OLEDs.

0.7 eV 정도 차이가 있다. 따라서 낮은 전압에서는 Alq<sub>3</sub>의 LUMO 준위에서 TPD의 LUMO 준위로 여기 되는 여기자의 농도가 낮아 파란색 계열의 발광 파장이 작게 나타난다. 또한 상온에서 제작한 소자에서 초록색 계열의 파장이 적게 나타나는 이유는 소자제작에 있어 발광층 증착 시 두 재료의 증착 속도를 조절하여 두께에 따라 TPD와 Alq<sub>3</sub>의 함량을 다르게 조절했기 때문이다. 따라서 재결합 영역이 발광층 앞부분인 경우 Alq<sub>3</sub>의 농도가 적어 초록색 계열의 파장이 적게 나오는 것이다. 이 결과는 앞서 설명한 Cu-Pc의 결정화 정도에 따라 정공의 이동도가 증가하여 재결합 영역이 이동한다는 것과 같이 설명할 수 있다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 Cu-Pc의 결정화 정도에 따르는 전기적 특성 변화를 이용하여 OLEDs의 발광특성을 관찰하였다. Cu-Pc의 결정화가 진행됨에 따라 에너지 간격이 감소하면서 정공의 이동도를 증가시켜 재결합 영역이 달라짐을 알았다. 소자 제작 시 발광층의 두께에 따라 TPD와 Alq<sub>3</sub>의 함량을 다르게 하여 재결합 영역에 따라 파란색과 녹색의 발광량을 다르게 하였다. 따라서 본 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다. 상온에서 제작한 소자는 Cu-Pc를 지나가는 정공의 이동도가  $\sim 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs로 전자와 정공이 Alq<sub>3</sub>의 농도가 낮은 발광층 앞부분에서 재결합하여 510 nm의 파장이 나타났다. Cu-Pc 증착 시 기판을

가열하여 박막을 결정화하여 제작한 소자의 경우 Cu-Pc를 지나가는 정공의 이동도가 0.01~0.02 cm<sup>2</sup>/Vs 까지 증가하여 전자와 정공의 재결합이 Alq<sub>3</sub>의 함량이 증가하는 소자의 뒷부분에서 일어난다. 따라서 Alq<sub>3</sub>의 파장이 증가하여 각 512~514 nm로 파장이 길어지는 결과를 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 서강대학교 교내 연구비 지원에 이루어 졌음.

#### 참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51, pp.913-915, 1987.
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", Appl. Phys. Lett. 65, pp.3610-3616, 1989.
- [3] S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. 69, pp.2160-2162, 1996.
- [4] J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Diametric structure of a copper phthalocyanine polymorph", J. Phys. Chem. 77, pp.477-481, 1973.
- [5] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine", Appl. Phys. Lett. 69, pp.3066-3068, 1996.
- [6] G. A. Kumar, J. Thomas, N. George, N. V. Unnikrishnan, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, "Physical and optical properties of phthalocyanine doped inorganic glasses", J. Materials science. 35, pp.2539-2542, 2000.