

유기 전계발광소자의 제작과 특성 연구

Preparation and Properties of Organic Electroluminescent Devices

노준서 · 장호정

단국대학교 전자컴퓨터학부

Jun Seo Rho and Ho-Jung Chang

Department of Electronics Engineering, Dankook University, Chonan-shi Chungnam, 330-714, Korea

초 록: 최근, 효율적인 다층박막 구조로된 풀칼라 유기 전계발광소자 (organic electroluminescent device, OLED)의 시제품이 개발된바 있다. 본 연구에서는 ITO (indium tin oxide)/glass 투명기판위에 다층구조의 OLED 소자를 진공 열증착법으로 제작하였다. 사용된 저분자 유기화합물은 전자수송 및 주입층으로 Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)와 CTM (carrier transfer material) 물질을 사용하였고, 정공수송 및 주입층으로는 TPD (triphenyl-diamine)와 CuPc (copper phthalocyanine)를 각각 증착하였다. 발광휘도는 임계전압 10 V 이상에서 급격히 증가하였으며, Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조로된 OLEDs 소자의 경우 17 V 전압에서 430 cd/m²의 휘도특성과 파장 512 nm의 녹색 발광을 나타내었다. 한편 Li-Al/Alq₃/TPD/CuPC/ITO 다층구조로된 소자의 발광파장은 508 nm 이며, 발광휘도는 17 V에서 650 cd/m²의 값을 얻을 수 있었다. Li-Al 전극을 갖는 다층구조에서 발광휘도의 증가는 정공주입층인 CuPc의 적층으로 발광층에서 재결합 효율이 개선되었기 때문이며, 또한 Li-Al 전극의 경우 Al 전극에 비해 낮은 일함수(work function)를 갖기 때문으로 판단된다.

Abstract: Recently, Organic electroluminescent devices (OLEDs) have been demonstrated the medium sized full color display with effective multi-layer thin films. In this study, the multi-layer OLEDs were prepared on the patterned ITO (indium tin oxide)/glass substrates by the vacuum thermal evaporation method. The low molecule compounds such as Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum) and CTM (carrier transfer material) as the electron transport and injection layers as well as TPD (triphenyl-diamine) and CuPc (copper phthalocyanine) as the hole transport and injection layers were used. The luminance was rapidly increased above the threshold voltage of 10 V. The luminance and emission spectrum for the OLEDs samples with Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO structures were found to be 430 cd/m² and 512 nm at 17 V showing green color emission. In contrast, the samples with Li-Al/Alq₃/TPD/CuPC/ITO multi-structures showed 508 nm in emission spectrum and 650 cd/m² at 17 V in the luminance. The increment of luminance may be ascribed to the improved efficiency of recombination in the region of the emission layers by the deposition of CuPc as hole injection layer and the low work function of the Li-Al electrode compared to the Al electrode.

Keywords: Organic electroluminescent, Emission spectrum, Alq₃, CuPc, TPD, Luminance

1. 서 론

21C 정보화시대에 부응하기 위해 새로운 표시용 디스플레이 소자와 주변장치에 대한 개발이 요구되고 있다. 표시용 평판디스플레이 소자는 각종 전자기

기로부터 다양한 정보를 시각을 통해 인간에 전달하는 장치로서 정보화 사회에 있어서 그 역할은 매우 중요하다. 이들 디스플레이의 종류에는 근래에 상용화 면에서 가장 앞서가는 비발광소자인 액정 디스플레이 (Liquid Crystal Display, LCD)와 자발광을 방출하는

소자로서 전계발광디스플레이 (Electroluminescence Display, ELD), 플라즈마 디스플레이 패널 (Plasma Display Panel, PDP) 및 전계방출 디스플레이(Field Emission Display, FED) 등을 들 수 있다¹⁻⁴⁾.

유기 전계발광소자 (Organic Electroluminescent Device, OLED) 는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르고, 소비전력이 작으며 저전압에서 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 최근에 들어 보다 효율적인 다층구조의 박막을 제작하여 OLED 소자의 성능 및 신뢰성 개선에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한 새로운 유기 발광재료를 이용하여 최적의 유기 전계발광소자를 개발하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다⁵⁻⁹⁾.

본 연구에서는 Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조, Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조, 그리고 Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO의 구조로 된 세 종류의 다층박막 유기 전계발광소자를 제작하고 전기·광학적 특성을 조사, 비교하였다.

2. 실험 방법

유기 전계발광소자의 제작을 위해 전자 수송층 재료로서 Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)를 사용하였고, 정공 수송층 재료로서는 TPD (triphenyl-diamine)를 사용하였다. 또한 정공 및 전자 주입층 재료로서 CuPc (Copper phthalocyanine)와 CTM (carrier transfer material) 물질을 각각 적층하였다. 각각의 재료는 진공 열증착 (vacuum thermal evaporator) 장비로 ITO/glass 투명기판위에 증착하였다. 사용한 투명기판의 저항은 약 10 Ω/□이었으며 전극으로 사용되는 부분을 제외한 나머지 부분은 식각하였다. 식각은 HCl과 H₂O를 혼합한 용액 내에 ITO/glass 기판을 넣고, 약 30초간 담금하였다.

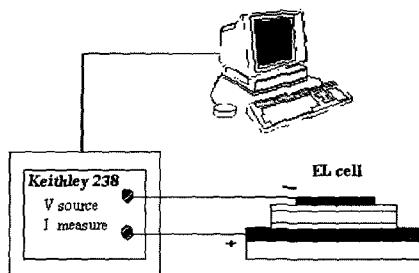


Fig. 1. Current-voltage measurement system of the OLED devices.

유기 박막은 진공실내의 알루미나 (alumina) 보트에 유기 발광시료를 장입하고 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달한 후 텅스텐 보트를 가열하여 형성하였다. 전계발광특성은 PL 측정장치와 Keithley 238 장치를 이용하여 전압인가시 발생하는 빛의 파장 및 휘도특성을 측정하였다. 또한 전류-전압 (I-V) 특성은 Keithley 238을 이용한 2단자법에 의해 측정하였다.

그림 1은 소자의 전기적 특성을 확인하기 위한 전류-전압 측정 시스템을 보여주고 있으며 그림 2는 본 연구에서 제작한 3종류의 유기 전계발광소자의 단면 구조도를 보여주고 있다. TPD 유기물층의 두께는 약

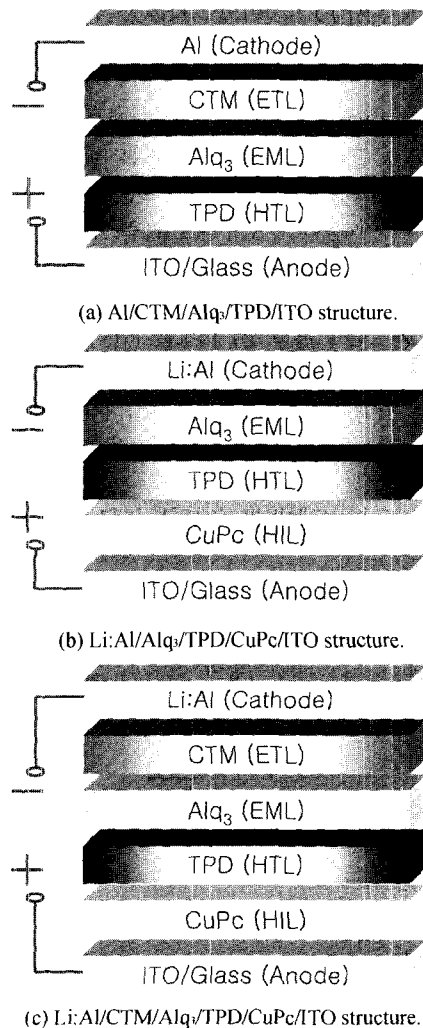


Fig. 2. Cross sectional structures of the various OLED devices.

400 Å으로, Alq₃는 약 600 Å 두께로 증착하였다. 상부전극은 Al 또는 Li-Al을 사용하여 약 1000 Å 두께로 증착하였으며, CuPc 정공 주입층과 CTM 전자주

입층은 약 150 Å 두께로 적층하였다.

3. 결과 및 고찰

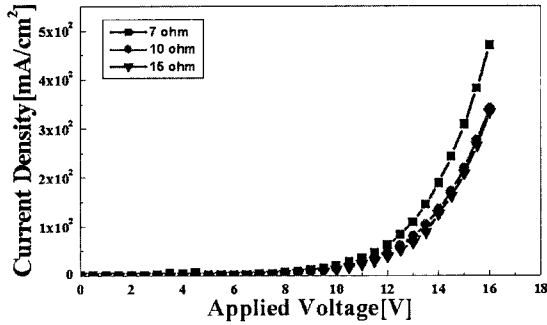


Fig. 3. The current density-voltage characteristics of Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO device at the various resistivities of ITO electrodes.

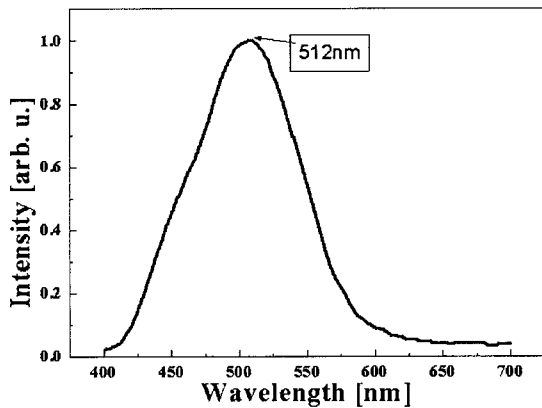


Fig. 4. Emission spectrum of Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO device.

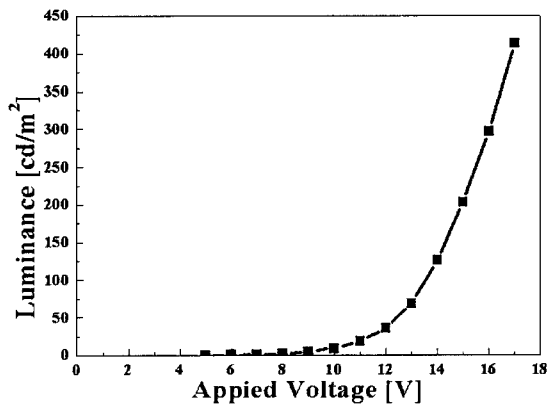


Fig. 5. Luminance versus voltage characteristics of Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO device.

그림 3은 면저항이 서로 다른 ITO/glass 기판을 사용한 경우 Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조를 갖는 OLED 소자의 인가전압에 따른 전류밀도 변화를 보여주고 있다. 사용한 ITO/glass 투명기판의 면저항은 각각 7 Ω/□, 10 Ω/□ 및 15 Ω/□ 이었다. ITO/glass 기판의 면저항이 가장 작은 7 Ω/□ 위에 증착된 OLED 소자에서 전류밀도가 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 소자 제작시 ITO 투명전극의 면저항이 작을수록 휘도특성이 개선될 수 있을 것이다. 본 실험에서는 상업화에 도달한 약 10 Ω/□의 저항을 갖는 ITO/glass 기판을 선택하여 사용하였다.

1) Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조의 소자

Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO (이하 소자 A라 부름) 적층 구조를 갖는 유기 전계발광소자에 대해 광학적 특성을 조사하였다.

그림 4는 소자 A 구조로 제작된 OLED시료의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 발광 스펙트럼의 최대 피크값은 약 512 nm로 녹색 발광을 나타내었다. 그림 5는 제작된 OLED소자의 인가전압에 따른 휘도특성 (luminance-voltage) 을 보여주고 있다. 문턱전압 (V_{th})은 약 10 V임을 알 수 있으며, 일반적으로 알려진 Alq₃ 유기형광체를 갖는 OLED소자의 문턱전압 (10~12 V)과 유사한 값을 나타내었다. 소자 A의 최대 휘도는 17 V의 전압을 인가할 때 430 cd/m²의 값을 나타내었다.

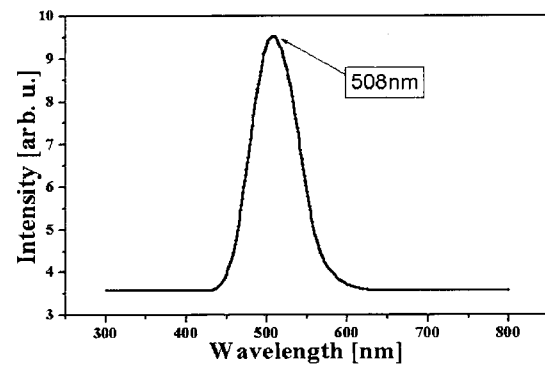


Fig. 6. Emission spectrum of Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

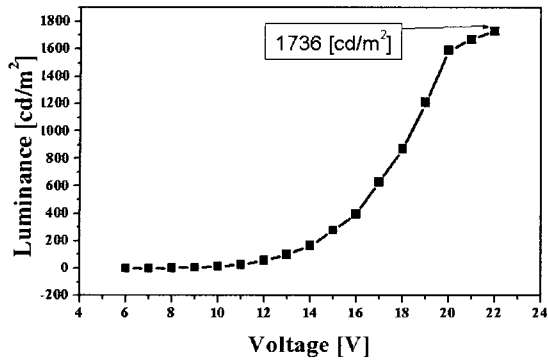


Fig. 7. Luminance curve as a function of the voltage for Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

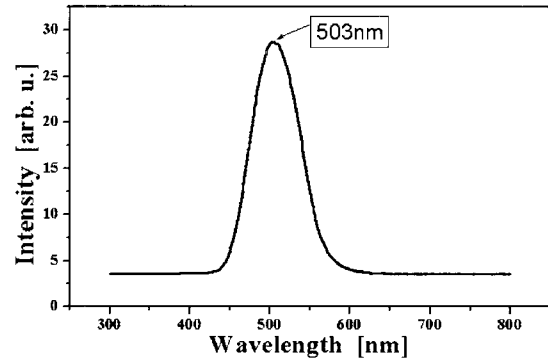


Fig. 9. Emission spectrum of Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

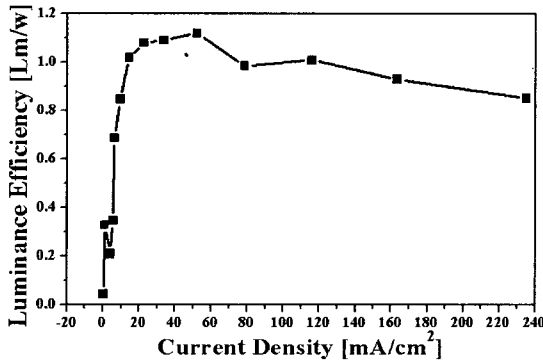


Fig. 8. The Luminance efficiency-current density of Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

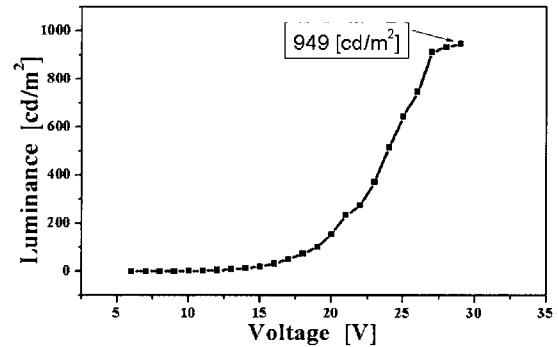


Fig. 10. Luminance-voltage characteristics of Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

2) Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조의 소자

그림 6은 Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO (이하 소자 B 라 부름) 구조로 제작된 OLED소자의 발광스펙트럼 곡선을 보여주고 있으며 인가전압에 따른 소자의 휘도 특성은 그림 7에 나타내었다. 발광 스펙트럼의 최대값은 508 nm로 녹색의 발광을 나타내었다. 17 V 전압인가시 휘도는 약 650 cd/m²의 값을 나타내었고 인가전압 22 V에서 최대 휘도인 1736 cd/m²의 값을 얻을 수 있었다. 소자 B의 휘도특성이 Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조를 갖는 (소자 A)시료에 비해 크게 개선된 이유는 정공 주입층인 CuPc의 적층으로 인하여 발광층에서의 캐리어의 재결합 확률이 높아지고, 상부전극의 재료를 일함수가 낮은 Li-Al 물질을 선택하여 전류밀도를 높였기 때문이라 판단된다.

제작된 소자 B 시료의 전류밀도에 따른 발광효율 특성을 그림 8에서 보여주고 있다. 최대 발광효율은 전류밀도 약 30 mA/cm² (인가전압 약 14 V)에서 1.1 lm/W로 측정되었다.

3) Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조의 소자

그림 9는 전자주입층 재료인 CTM 유기 화합물과 정공주입층 재료인 CuPc를 상하부에 적층한 Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO (이하 소자 C라 부름) 구조의 OLED소자의 발광스펙트럼을 보여주고 있다. 발광스펙트럼의 최대 피크값은 503 nm로서 녹색의 발광을 나타내었으며 앞에서 실험한 두 종류의 OLED 소자구조에서와 유사한 발광스펙트럼을 나타내었다. 그림 10은 소자 C 시료에 대한 전압인가에 따른 휘도특성을 보여주고 있다. 발광개시 전압은 약 15 V이었으며, 인가전압 17 V에서 휘도는 약 100 cd/m²의 값을 보여주었고, 28 V의 전압을 인가할 때 최대 휘도인 949 cd/m²의 값을 나타내었다. 소자 C의 시료에서의 휘도값이 소자 B 시료에 비해 감소한 것은 전자 주입층으로 사용한 CTM 유기화합물이 전자주입층의 역할을 수행하지 못하고 오히려 주발광층 재료인 Alq₃의 재결합 효율을 저하시켰기 때문으로 판단된다. 소자 C에서의 휘도 저하에 대한 정확한 원인 분석을 위해 CTM 물질 자체의 화학구조적 분석 등

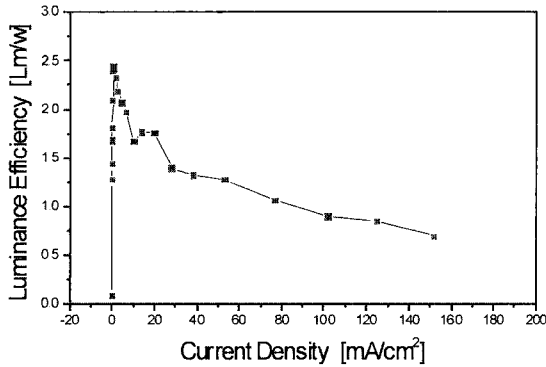


Fig. 11. Luminance-voltage characteristics of Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO device.

추가적인 실험이 요구된다.

그림 11에서는 소자 C 시료에 대한 전류밀도에 따른 발광효율을 나타내었다. 최대 발광효율은 전류밀도 약 5 mA/cm² 조건에서 약 2.5 lm/W의 값을 나타내었다.

4. 결 론

진공 열증착법에 의해 Al/CTM/Alq₃/TPD/ITO 구조, Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조, 그리고 Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조로 된 세 종류의 유기 전계발광소자 (OLED) 를 제작하였다. 제작된 소자에 대해 전기, 광학적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제작된 OLED 소자의 발광스펙트럼은 503~512 nm 범위의 방출파장을 갖는 녹색 발광을 나타내었다.

(2) 제작된 소자의 최대 휘도는 Li-Al/Alq₃/TPD/CuPc/ITO, 구조의 경우 22 V에서 1736 cd/m²의 값을

나타내었으며 Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조를 갖는 시료에서는 28 V 전압 인가시 949 cd/m²의 휘도값을 각각 나타내었다.

(3) CuPc 정공주입층의 도입으로 소자의 휘도특성이 개선되었으며 발광효율은 Li-Al/CTM/Alq₃/TPD/CuPc/ITO 구조의 소자에서 약 2.5 lm/W의 최대 발광효율을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. 강원호, 조태환, 장호정, Electronic Display, 성안당 (1998).
2. Y.A. Ono, Electroluminescent Display, World Scientific (1995).
3. D. Wauters, D. Poleman, R. L. Van Meirhaeghe, F. cardon, and J. Luminescence (2000).
4. B. K. Ju and Y. C. Kim, J. Microelectronic & Packaging Soc. Vol. 7, No. 3, P. 27 (2000).
5. S. Miyata, H. and Singh Nalwa, Organic Electroluminescent Materials and Device, Gordon and Breach Publishers, P.459 (1997).
6. W. E. Tiku and G. C. Smith, IEEE. Trans. (1977).
7. R. N. Marks, D. D. C. Bradley, R. W. Jackson, P. L. Burn, and A. B. Holmes, Electroluminescent emission in organic diodes, Synth. Met. (1993).
8. Y. Negoro, H. Uchiike, T. Miyoshi, J. Hori, Y. Aso, T. Otsubo, and A. Kashiara, Characteristics of Red Emissive Organic Thin Film, Euro Display '96 (1996).
9. B. K. Ju, S. J. Lee, J. S. Park, Y. H. Lee, D. R. Jeon, and M. H. Oh, J. Microelectronics & Packaging Soc. Vol. 6, No. 1, P. 65 (1999).