

## XPS/UPS를 이용한 유기 EL 소자 연구

이주한 · 송세안

### 1. 서론

고도로 발달하는 정보통신기술과 정보화 사회로의 빠른 변환에 의해서 정보 디스플레이의 중요성과 개발속도는 급격히 가속화 하고 있다. 2002년에 드디어 디스플레이 시장의 주류를 형성하고 있던 CRT (Cathode Ray Tube)는 LCD에게 선두를 빼앗겼고, 앞으로 2005년 까지 FPD (Flat Panel Display : 평판 디스플레이)의 시장 성장률은 450억불에 이를 것으로 시장 전문가들은 예측을 하고 있다.<sup>1,2</sup> 패널별 시장규모에서도 2005년까지 기존의 LCD는 전체 시장의 70 퍼센트 정도를 차지할 것이고, 그 이외에도 PDP, 유기 EL, FED의 출현으로 디스플레이 간 치열한 경쟁이 예상되고 있다. 그 중에서 유기 EL은 저전압 구동, 자기발광, 경량 박형, 시야각, 빠른 응답속도 등의 장점을 지니고 있어 별도의 광원이 필요하고, 대조비 (contrast), 시야각, 빠른 동영상에 부응하지 못하는 느린 응답속도, 그리고 대면적화 등에 기술적 한계를 지니고 있는 LCD의 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판 디스플레이로서 차세대 디스플레이 소자로 가장 유력한 잠재성을 평가받고 있다. 이미 모노, 에리어 컬러 디스플레이에서는 제품화가 진행되어 시장에 투입되었고 이 분야의 용도 확대와 풀컬러 디스플레이의 개발이 현재의 연구 개발이라고 할 수 있다. 또 이미 시험 제작 전시예로는 p-Si TFT의 액티브 매트릭스를

이용한 모니터, TV 응용을 제시하는 하이엔드 디스플레이도 등장했다. 평판 디스플레이로 선행한 액정 디스플레이 기술 덕분이라고는 해도 이례적인 개발 속도라고 할 수 있다. 이들 연구 개발의 초점은 패널 특성 향상 (고휘도, 장수명화, 색 재현성 개선), 생산기술 개발, 새로운 응용 개발 등으로, 재료에서 구동회로, 시스템까지 폭넓은 기술 개발이 전개되고 있으며 고효율의 발광물질 개발 및 안정성 그리



이주한

1989 서강대학교 물리학과 (학사)  
1992 University of Reading (U.K.)  
응용광학 (석사)  
2000 King's College, Univ. of London  
물리학과 (박사)  
2000~2002 한국표준과학연구원  
2003~ 현재 삼성종합기술원 AE\_Center  
전문연구원



송세안

1979 서울대학교 화학과 (학사)  
1981 서울대학교 화학과 (석사)  
1982~1986 (주) 럭키 중앙연구소 연구원  
1986~1989 University of Essex (U.K.)  
물리학과 (박사)  
1990~ 현재 삼성종합기술원 AE Center  
전문연구원

### XPS/UPS for Organic Electroluminescence Device

삼성종합기술원 AE Center (Jouhahn Lee and Se Ahn Song, Analytical Engineering Center, Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box 111, Suwon 440-600, Korea )  
e-mail:jouhahn.lee@samsung.com, sasong@samsung.com

고 유기물과의 관계분야에서 연구가 본격화하고 있는 추세다.

유기 EL은 유기재료에서 전기에너지를 광에너지로 변환하는 소자를 통틀어 일컫는다. 발광원리는 양전극에서 각각 주입된 정공 (hole)과 전자 (electron)가 유기분자안에서 재결합해 여기자 (exciton)를 형성, 발광시킨다. 유기 EL과 일반 LED의 차이점은 여기자의 형태를 거쳐 재결합 발광하느냐의 여부다. 유기 EL 연구는 지난 1987년 Applied Physics Letters에 이스트먼 코닥의 C. W. Tang 박사에 의해 정공 운송재료와 발광재료 (형광색소)를 이용한 다층형 유기발광소자가 발표되면서 연구가 시작되었다.<sup>3</sup> 그리고 1990년 Nature에 영국 Cambridge 대학의 R. H. Friend 그룹에서 고분자를 사용한 EL을 발표하면서 유기 EL 소자에 대한 저분자 및 고분자 연구가 본격적으로 선진연구 그룹들에서 시작되었다.<sup>4</sup> 유기 EL의 성능향상은 꾸준히 이어져왔고, 특히 여러가지 적층 구조의 응용을 이용한 성능향상은 현저하게 발전을 이뤄왔다.

유기 박막에 있어서는 발광층과 그효율을 증가시키기 위한 전자 및 정공의 수송층 그리고 음극과 발광층 사이에 삽입되는 절연박막과 관련한 연구가 매우 중요하다. 특히 계면에서의 현상을 이해한다면 앞으로의 소자 개발에 필수적인 정보를 제공할 수 있으며 다양하면서도 효율적인 구조를 가지는 유기 EL 소자를 개발해 낼 수 있기 때문에 유기 EL 분야에서의 선두 그룹들은 집중적인 연구를 하고 있다. 유기 EL 성능을 개선한 대표적인 방법이 금속 음극과 발광층 사이에 절연 박막을 집어넣었을 경우 소자의 밝기 및 구동전압에서 급격한 향상이 이뤄진다는 것이다.<sup>5-9</sup> 그러나 이 구조를 도입했을 때 보여지는 유기 EL 소자의 성능향상에 관한 정확한 메카니즘은 아직까지 규명되어 있지 않은 상태이며 논쟁거리가 되고 있다.<sup>10,11</sup> 그래서 유기 EL 소자 구조에서 일어나는 물리적 화학적 현상을 규명하기 위해서 기존의 표면분석 장비를 이용한 연구를 수행했다. 유기 EL 소자내의 발광의 메카니즘을 정확하게 이해하기 위해선 현상에 대한 분광학적 분석결과가 반드시 수반되어야 하므로 기존의 필수적인 표면분석 장비인 photoelectron spectroscopy를 통한 유기 EL 소자내의 각 층의 전자적 구조에 대한 명확한 정보가 있어야만 한다. 이 논문에선 국제저널에 발표가 된 XPS/UPS를 이용한 유기 EL 소자 연구결과를 중심으로 유기 EL 구

조에서의 절연박막에 대한 연구와 우리가 최근까지 진행한 연구를 소개하도록 한다.

## 2. 실험장비 및 방법

UPS/XPS에 관한 기본적인 설명은 생략하기로 한다. 광전자 분석기는 입사 photon의 고체표면으로의 침투두께가 10 nm 이하이므로 계면이나 표면의 분석에 아주 유효한 대표적인 표면분석 장비이다. XPS는 core level의 전자적인 구조를 관찰할 수 있고 UPS는 valence band의 전자적인 구조를 관찰할 수 있다. 다음은 실험 예이다. UPS 및 XPS는 VG ESCALAB220 장비를 사용해서 측정했고, 에너지 소스는 HeI $\alpha$  (21.2 eV)로 UPS 측정을 했고 XPS는 Mg K $\alpha$  (1253 eV)를 사용했다. 그리고 메인 분석챔버의 압력은 low 10<sup>-10</sup> torr 대이고 메인 챔버에 연결되어 있는 프랩챔버의 압력은 mid 10<sup>-9</sup> torr 대로 유지했다. 프랩챔버내에서 in-situ로 유기 EL 소자의 구조를 재현해 낼 수 있도록 고안했으며, 증착시에 증착막의 두께는 crystal quartz microbalance로 모니터링 되었고 증착 비율은 0.1 nm/min 이었다. In-situ로 박막을 올리면서 core level과 valence band의 전자적인 구조 변화를 관찰했다. 자세한 실험장비는 그림 1에 나타나 있다.

## 3. 본론

유기 EL 소자의 기본 구조는 낮은 일함수 (work function)를 가지는 금속음극과 빛을 내는 발광층 그리고 정공을 제공해주는 높은 일함수를 가지는 금속양극 (Indium Tin Oxide: ITO)으로 이뤄져 있다 낮은 일함수를 가지는 금속음극으로는 주로 Al이

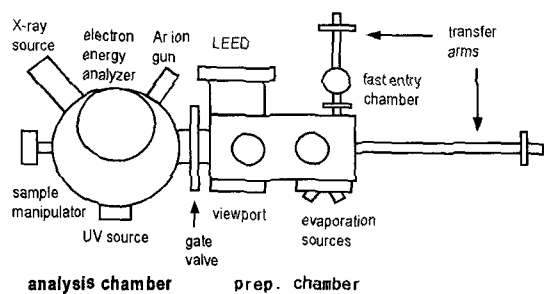
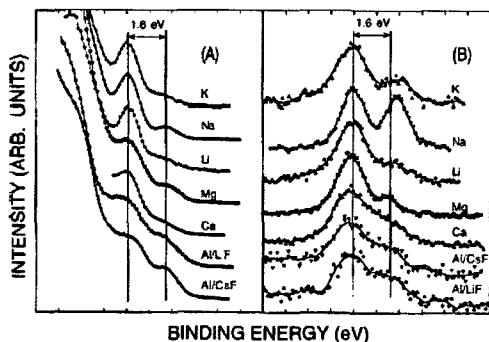


그림 1. 유기 EL 소자 분석실험을 위한 XPS/UPS 장비.

보편적으로 쓰이고 있으며 발광층은 저분자일 경우  $\text{Alq}_3$  (tris-8-hydroxyquinoline aluminum) 그리고 고분자일 경우엔 MEH-PPV (poly 2-methoxy-5-2-ethyl-hexyloxy-1,4-phenylene-vinylene)가 대표적으로 널리 쓰이고 있다. Alkali fluoride 계열의 절연 박막을 금속음극과 발광층 ( $\text{Alq}_3$ ) 사이에 집어넣었을 적에 유기 EL 소자의 성능은 급격하게 향상이 된다. 이 현상을 규명하기 위해서 처음으로 기존의 표면분석 장비인 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)와 UPS (Ultraviolet photoelectron spectroscopy)를 이용해서 계면에서의 표면을 관찰한 결과는 **그림 2**에서 보여주고 있다. 이 실험에서 사용되는 기본구조는 ITO 기판 위에  $\text{Alq}_3$ 를 10 nm 올린 후에 그 위에 alkali fluoride를 올린 후에 XPS/UPS로 관찰을 했다. 그림 (A), (B)에서 보듯이 저결합 에너지대에서 형성되는 gap state는 일반 알칼리 금속을 올렸을 때와 비슷한 형태를 보인다. 그리고 N 1s core level 스펙트럼에서는 저결합 에너지대에 shoulder peak를 형성하게 된다. 이 결과에 따르면, 금속음극에서 발광층인  $\text{Alq}_3$ 로 전자를 제공하는 전하이동 현상이 일어나고, gap state 형성에 의한 비슷한 형태로 미뤄봐서 alkali fluoride가 증착 후에  $\text{Alq}_3$  계면에서 해리가 일어나는 메커니즘을 갖고 있다. 즉 전하이동에 의한 gap state의 형성으로 발광층의 HOMO level이 높은 결합에너지 대로 이동을 하게 되고 그 이유로 전자의 주입 장벽이 낮아져서 결과적으로 유기 EL 소자의 성능이 향상이 된다고 설명을 하고 있다.<sup>11</sup>

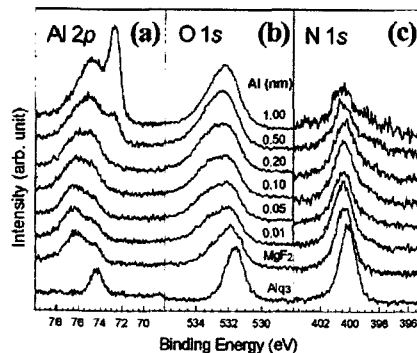
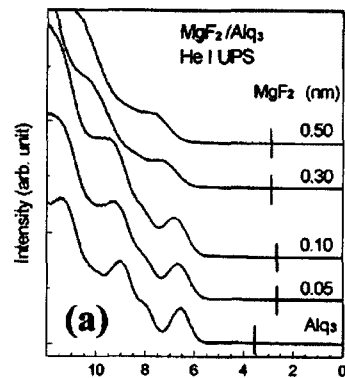
그러나 alkali fluoride가 계면에서 해리되는 것은 쉬운 과정이 아니며 우리가 진행한 실험에선 또 다



**그림 2.** 유기발광층에 금속 및 alkali metal fluoride 계를 올렸을 적의 XPS/UPS 스펙트럼.<sup>11</sup>

른 결과를 보여주고 있다.<sup>9</sup> **그림 3**은  $\text{MgF}_2$ 를 절연박막으로 사용해서 측정한 실험 결과이다. 이 결과에서  $\text{MgF}_2$  만의 증착으로 gap state가 형성이 되지 않음을 보여주고 있다. 그러나 HOMO level은 급격하게 높은 쪽으로 이동을 하는 것을 명백하게 보여주고 있다. 그리고 N 1s core level 스펙트럼을 보면, **그림 2**의 LiF나 CsF와는 달리 저결합 에너지 대에 shoulder peak의 모습이 매우 약하거나 거의 나타나지 않는다. 그래서 전하이동에 의한 gap state 형성과 전자주입 장벽을 낮춰주는 HOMO level 이동과는 상관관계가 별로 없다는 것을 알려준다. 그러나 왜 HOMO level이 이동하는 지에 대해선 아직까지 명확하게 알려지지 않았으며 더 많은 연구를 필요로 하고 있다. 한편 HOMO level의 이동에 의한 유기 EL 소자의 성능은 이전의 LiF/Al 시스템과 마찬가지로 절연막이 없을 때보다 획기적으로 향상되었음이 성능테스트 결과 증명되었다.

**그림 4**는 RbF를 Al 금속 음극과 결합을 해서 이뤄낸 유기 EL 소자의 광전자 분석결과를 보여준다.



**그림 3.** Al/ $\text{MgF}_2$ /Alq<sub>3</sub> 계에서의 UPS/XPS를 통한 전자구조 변화.

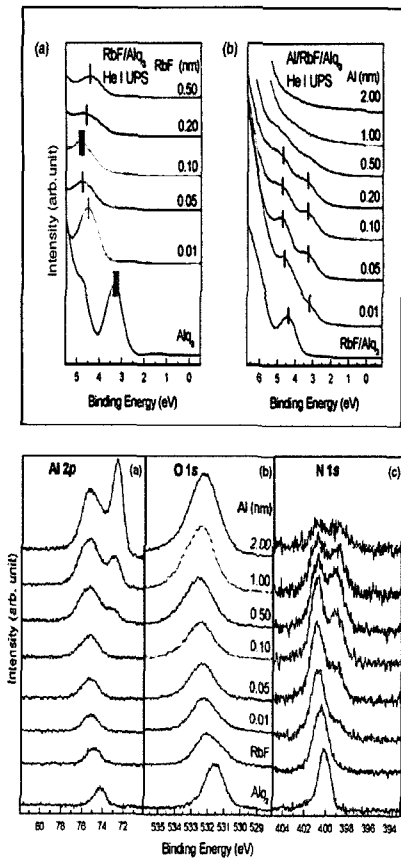


그림 4. Al/RbF/Alq<sub>3</sub>계에서의 UPS/XPS를 통한 전자구조 변화.

이 결과에서 RbF 절연층이 상관하는 시스템에선 MgF<sub>2</sub>와는 또 다른 모습을 보여주고 오히려 LiF 절연층과 비슷한 모습을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이를 통해서 alkali metal과 alkali earth metal 절연막 사이에선 서로 다른 반응형태가 존재함을 알 수 있다. RbF 절연막의 경우 직접적인 소자 테스트는 수행되지 않았지만 valence band의 에너지 전자 구조 변화를 통해서 충분히 전자주입 장벽이 낮아짐으로 인한 유기 EL 소자의 성능이 향상될 수 있음을 예측할 수 있었다.<sup>12</sup>

CaF<sub>2</sub>를 절연막으로 사용해서 core level과 valence band의 변화를 관찰하고 그 소자 성능을 테스트해서 기존에 가장 널리 쓰이고 있는 LiF 절연막을 이용한 소자와 비교한 결과는 그림 5, 6에 나와 있다. 이 결과에서 확실하게 alkali metal과 alkali earth metal 절연막 사이의 전자적인 구조의 차이 점이 보인다. 그리고 절연막 없이 Al 금속음극만 있는 경우와도 비교가 잘 되어있다. 그러나 전체적으

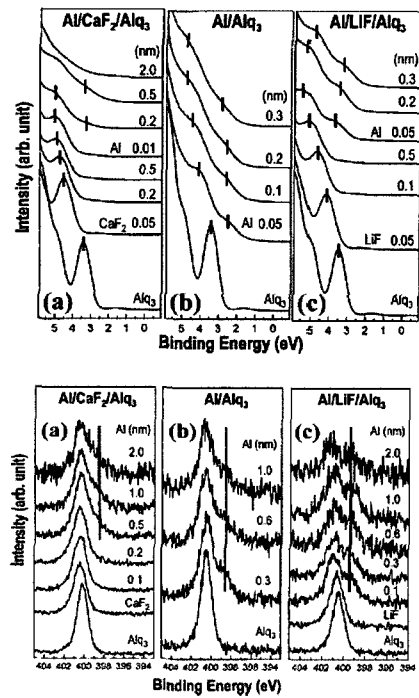


그림 5. Al/CaF<sub>2</sub>/Alq<sub>3</sub> 계에서의 UPS/XPS를 통한 전자구조 변화.

로 유기 EL 소자의 성능은 향상이 되었다. 그러므로 절연막의 해리 시나리오가 절연층 삽입에 의한 소자 성능향상의 주 원인은 아니라는 것을 알 수 있다. 이 연구에서 밝혀진 것은 계면에서 일어나는 여러가지 원인이 소자성능 향상에 기여를 하고 있지만 확실한 상관관계를 규정지을 수 있는 것은 절연층 증착에 의한 발광층의 HOMO level의 고에너지대로의 이동을 통한 금속음극에서 발광층으로 주입되는 전자의 장벽이 낮아져서 유기 EL 소자 성능이 획기적으로 개선이 된다는 것이다.<sup>13</sup> 최근에 우리가 발표한 다른 절연막을 사용한 실험결과 및 소자 성능실험 결과에 대한 논문에서도 위의 사실을 입증해주고 있다.<sup>14</sup>

#### 4. 결론

지금까지 발표된 논문들을 인용해서 유기 EL 소자 연구에 기본적인 표면분석 장비인 XPS와 UPS가 어떻게 사용되고 있는가에 대해서 개요적인 설명을 했다. 유기 EL 소자의 계면 분석은 단지 두 장비에 의해서만 국한이 되어있는 것이 아니고 현재

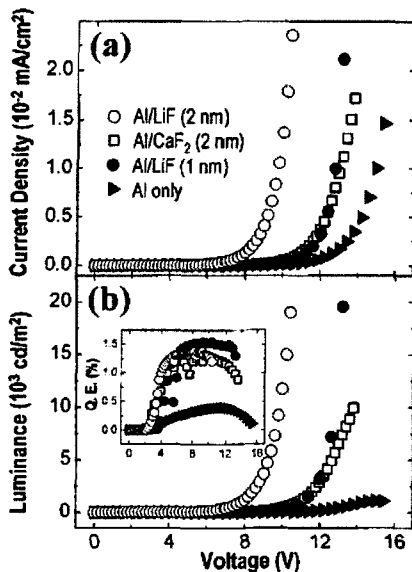


그림 6. Al/CaF<sub>2</sub> 음극계와 Al/LiF 그리고 Al 음극만을 가지는 유기 EL 소자의 성능.<sup>13</sup>

전 세계의 연구집단에 의해서 다양한 장비들이 시도되고 있으며 국내에서도 외국과의 경쟁에 뒤지지 않기 위해서 방사광가속기를 이용한 표면분석장비들을 사용한 계면분석 실험을 수행중에 있다. 기존의 XPS/UPS는 물론이고, SIMS, ToF-SIMS, AES 등의 기존 표면분석장비뿐 아니라 방사광가속기 광원을 사용한 NEXAFS, SPEM 등을 이용해서 유기 소자의 성능 메카니즘 및 수명 연장과 성능향상에 관한 정보들을 도출해 내는 것은 아주 중요한 일이다. 유기 EL은 아직 수명이 짧고 큰 화면에서 안정성이 떨어지는 등 넘어야 할 벽이 매우 많다. 그러나 차세대 정보소자로서의 무한한 잠재성을 가지고 있는 분야이기 때문에 많은 과학자들의 관심과 참여를 기대하고 있다.

## 참고문헌

1. 후지그룹 후지경제연구소 보고서 (2002).
2. Stanford Resources and Display Search, *Progress Report* (2002).
3. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature (London)*, **347**, 539 (1990).
5. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997).
6. V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, and Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2763 (1998).
7. Q. T. Le, L. Yan, Y. Gao, M. G. Mason, D. J. Giesen, and C. W. Tang, *J. Appl. Phys.*, **87**, 375 (2000).
8. P. Piromreum, H. Oh, Y. Shen, G. G. Malliaras, J. C. Scott, and P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2403 (2000).
9. Y. Park, J. Lee, S. K. Lee, and D. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 105 (2001).
10. T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 174 (2001).
11. M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos, and J. L. Bre'das, *J. Appl. Phys.*, **89**, 375, 2756 (2001).
12. J. Lee, Y. Park, and D. Y. Kim, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **35**, 3175 (2002).
13. J. Lee, Y. Park, S. K. Lee, E.-J. Cho, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, L.-M. Do, and T. Zyung, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3123 (2002).
14. J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, and L.-M. Do, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 173 (2003).