

Alq₃ 두께 변화에 따른 유기 발광 소자의 내장 전압

Built-in Voltage in Organic Light-emitting Diodes depending on the Alq₃ Layer Thickness

이은혜¹, 윤희명¹, 김태완^{1,a}
(Eun-Hye Lee¹, Hee-Myoung Yoon¹, and Tae Wan Kim^{1,a})

Abstract

Built-in voltage in ITO/Alq₃/Al organic light-emitting diodes was studied by varying a thickness of Alq₃ layer using modulated photocurrent technique at ambient condition. A thickness of the Alq₃ layer was varied from 100 to 250 nm. From the bias voltage-dependent photocurrent, built-in voltage of the device was able to be determined. The obtained built-in voltage is about 0.8 V irrespective of the Alq₃ layer thickness in the device. This value of built-in voltage confirms that the built-in voltage is generated due to a difference of work function of the anode and cathode. The Alq₃ layer thickness independent built-in voltage indicates that the built-in electric field in the device is uniform across the organic layer.

Key Words : Built-in voltage, Organic light-emitting diodes, Modulated photocurrent

1. 서론

21세기는 고도의 정보화라는 지금까지와는 전혀 다른 새로운 사회로 만들어 나가고 있다. 이에 따라 고성능 평판표시소자의 중요성이 갈수록 커지고 있을 것으로 예상된다. 특히 유기 발광소자를 이용한 디스플레이는 초기 디스플레이인 CRT (cathode ray tube)를 중심으로 최근 액정표시소자에 이어 정보를 동적으로 이용하는 데 그 가치를 가지고 있다. 그리고 다른 디스플레이에 비해 제조공정이 간단하고 대형 박막을 쉽게 만들 수 있다. 또한 유기 반도체는 분자 설계 및 합성을 통하여 에너지 띠 구조나 전기적·광학적 특성을 필요에 맞게 변화시키기가 쉽고, 대형 박막을 쉽게 만들 수 있다.

1987년 미국 Kodak사의 C. W. Tang이 유기착화합물(Alq₃) 박막을 이용하여 저전압 구동, 고휘도의 유기 발광 소자를 개발하고[1], 1990년에 영국 캠브리지 대학의 R. H. Friend는 poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 박막을 이용한 고분자 발광 소자를 발표한 이후, 전세계적으로 발광 소자에 대한 많은 연구와 관심이 증대되었다[2]. 유기 발광 소자는 양전극(ITO 유리)에서 정공이 주입되고, 음전극(Al, Mg, Ca 등 일함수가 작은 금속)에서 전자가 유기물 내로 주입된다[3]. 이렇게 유기 반도체에 주입된 정공과 전자는 재결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 재결합할 때 전기 발광 현상이 발생한다[4]. 이러한 과정들이 유기 발광 소자의 효율과 수명을 결정하는 중요한 변수가 된다. 유기 발광 소자의 발광 효율을 향상시키기 위해서는 전극에서의 전하 주입과 전도, 엑시톤 형성에 대한 기초적인 소자 물리에 대한 이해를 바탕으로 하여 유기 발광 소자 구조의 최적화가 필수적이다[5].

일반적으로 유기물층은 절연체이며, 소자에 인가된 바이어스 전압이 영일 때 유기물층을 가로질러 전기장이 형성된다[6]. 소자 내의 이러한 내장

1. 홍익대학교 정보디스플레이공학과
(서울시 마포구 상수동 72-1)
a. Corresponding Author : taekim@hongik.ac.kr
접수일자 : 2007. 10. 26
1차 심사 : 2008. 1. 17
2차 심사 : 2008. 2. 18
심사완료 : 2008. 2. 23

전기장은 두 전극의 페르미 준위의 정렬에 의해서 발생하며, 내장 전압 V_{BI} 는 양극과 음극의 일함수 차이($\Delta\phi$)를 전자의 전하량으로 나뉜 값에 해당한다[4]. 내장 전압에 대한 연구는 전극의 일함수, 계면 특성, 에너지 장벽 높이에 대한 정보를 주기 때문에, 유기 발광 소자의 효율 향상에 기여할 수 있다.

내장 전압을 결정하는 방법으로 전기 흡수와 변조 광전류 측정이 일반적으로 사용된다. 1999년 Friend 연구진에서는 소자에 PEDOT:PSS 층을 넣으면, 넣지 않은 소자에 비해서 내장 전압이 0.5 V 증가한다고 발표하였다[2]. 2005년에 Ray 연구진에서는 음극으로 LiF를 사용한 내장 전압 측정에 대한 결과를 발표하였다[7]. 이 두 그룹의 차이는 Friend 연구진은 전기 흡수 측정 방법으로 내장 전압을 측정하였고[8], Ray 연구진은 변조 광전류 측정 방법을 사용했다는 점이다.

본 논문에서는, 소자의 효율, 수명과 구동 전압에 영향을 미치는 전극의 일함수에 대하여 알아보려 고자, 변조 광전류 방법을 사용하여 유기 발광 소자인 ITO/Alq₃/Al 구조에서 Alq₃의 두께 변화에 따른 내장 전압의 특성을 알아보았다.

2. 실험

그림 1은 본 연구에 사용된 소자 구조를 나타내고 있다. 그림에서 보는 것처럼 소자의 구조는 ITO/Alq₃/Al이며, Alq₃층의 두께는 100 nm에서 250 nm까지 변화시켰다. ITO(Indium-tin-oxide)는 투명성과 전도성이 우수하며 비교적 높은 일함수를 가진 장점이 있다. 본 연구에서 ITO 유리는 면저항이 10Ω/□이고 두께가 180 nm인 Asahi 회사의 제품을 양극으로 사용하였다. ITO를 10 cm×10 cm으로 자른 다음 hydrochloric acid(HCl)와 nitric acid(HNO₃)를 3:1의 비율로 섞어서 식각 처리를 하였다. 이때 ITO와 혼합한 용액까지의 거리는 2 cm 떨어진 상태에서 약 15분간 식각 처리하였다. ITO를 식각 처리한 후 2 cm×2 cm 크기로 잘라서, 초음파 세척기에서 chloroform(CHCl₃), ethyl alcohol(C₂H₅OH), 그리고 증류수를 사용하여 각각 50 °C에서 20분간 세척하였고, 세척된 ITO 유리는 질소 기체로 건조시켰다.

음극으로는 High Purity Chemicals사에서 구입한 Al를 사용되었다. 발광층으로는 TCI사에서 구입한 Alq₃를 사용하였다. Alq₃는 10⁻⁶ torr의 압력에서 1.0 Å/s의 증착률로 열 증착하였다. Al는 100 nm로 10⁻⁶ torr의 압력에서 열 증착하였다.

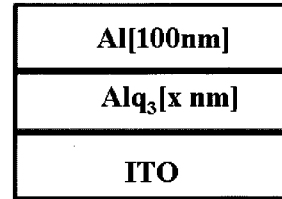


그림 1. 본 연구에 사용한 소자 구조. Alq₃층의 두께는 100 nm에서 250 nm까지 변화시켰다.

Fig. 1. Device structure used in our study. A thickness of the Alq₃ layer was varied from 100 to 250 nm..

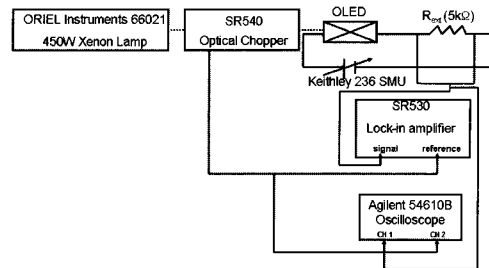


그림 2. 변조 광전류를 측정하기 위한 실험 장치도. 크세론 램프에서 나오는 광원을 유기 발광 소자에 조사하여 발생하는 광전류를 lock-in amplifier로 측정한다.

Fig. 2. Experimental setup for a measurement of modulated photocurrent. A lock-in amplifier was used to measure the modulated photocurrent coming from the device irradiated by the light from the Xe lamp.

본 연구에서는 그림 2에서 보는 것처럼 변조 광전류 측정법을 이용하여 내장 전압을 측정하였다. 그림에서와 같이 유기 발광 소자와 5 kΩ의 외부 저항을 직렬로 연결한 후, Keithley 236에 연결한다. 450 W 크세론 광원(ORIEL Instruments 66021)으로부터 나온 빛을 chopper(Stanford Research SR540)를 통해 소자에 조사시키면 소자에서 변조 광전류가 발생한다. 이 광전류를 lock-in amplifier(Stanford Research SR530)와 오실로스코프(Agilent 54610B)를 사용하여 인가 전압의 함수로서 측정한다. lock-in amplifier를 이용하여 미세 광전류의 크기와 위상을 측정할 수 있다.

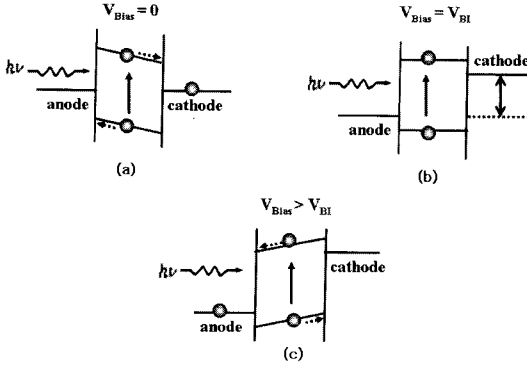


그림 3. 변조 광전류의 물리적인 의미. 소자에 인가된 외부 바이어스 전압 V_{BIAS} 와 내장 전압 V_{BI} 의 상대적인 크기에 따라 변조 광전류의 크기와 방향이 변하게 된다.

Fig. 3. Physical meaning of modulated photocurrent. Magnitude and phase of modulated photocurrent are changed by a relative difference between the bias voltage V_{BIAS} and the built-in voltage V_{BI} .

3. 결과 및 검토

그림 3은 내장 전압의 물리적인 의미를 설명하고 있다. 그림 3(a)는 소자에 인가한 바이어스 전압이 영인 상태에서 입사한 빛을 AlQ_3 가 흡수해서 에너지가 낮은 준위에서 에너지가 높은 준위로 전자가 들뜨게 되는 모습이다. 이때 들뜬 전자와 정공은 내장 전기장에 의해서 이동하게 되며, 광전류는 왼쪽으로 흐르게 된다. 그림 3(b)는 소자에 인가된 외부 바이어스 전압이 내장 전압과 같을 때, 빛에 의해서 들뜬 전자와 정공의 알짜 움직임이 없어서 광전류의 알짜 흐름이 없게 된다. 그림 3(c)는 소자에 인가된 외부 바이어스 전압이 내장 전압보다 큰 상태에서 입사한 빛에 의해 들뜬 전자와 정공이 이동하게 되는데, 이때 광전류의 방향은 오른쪽으로 흐르게 된다. 그래서 그림 3(a)와 그림 3(c)에서 알 수 있듯이 광전류의 방향은 그림 3(b)를 중심으로 반대가 된다.

그림 4는 ITO/ AlQ_3 (250 nm)/Al 소자에 빛을 조사한 상태에서 바이어스 전압을 0에서 4 V까지 인가하면서 얻은 변조 광전류의 크기(그림 4(a))와 위상(그림 4(b))의 변화이다. 그림 4(a)에서 인가 전압에 따른 광전류의 크기를 보면 0에서 0.8 V까지는 광전류가 서서히 감소하다가 0.8 V 이상에서

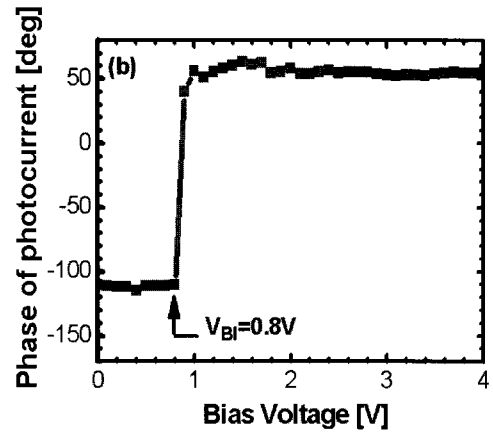
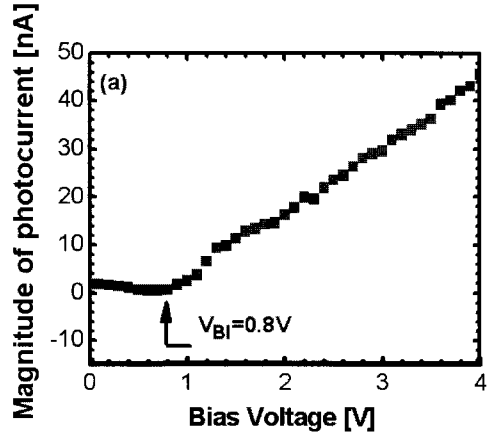


그림 4. ITO/ AlQ_3 (250 nm)/Al의 유기 발광 소자에서 측정된 변조 광전류의 크기와 위상. 내장 전압은 약 0.8 V임을 알 수 있다.

Fig. 4. Magnitude and phase of modulated photocurrent measured from the device of ITO/ AlQ_3 (250 nm)/Al. The built-in voltage of the device is about 0.8 V.

는 광전류가 증가하는 것을 알 수 있다. 이 경우, 광전류가 최소가 될 때의 전압이 내장 전압에 해당하며, 이때 그림 4(b)에서 보는 바와 같이 광전류의 위상이 내장 전압 부근에서 180도 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 3에서 설명한 물리적인 의미와 잘 일치하고 있다.

이론적으로 내장 전압은 소자에 인가 전압이 0 V인 상태에서 양전극의 일함수와 음전극의 일함수 차이에 의해서 생긴다.

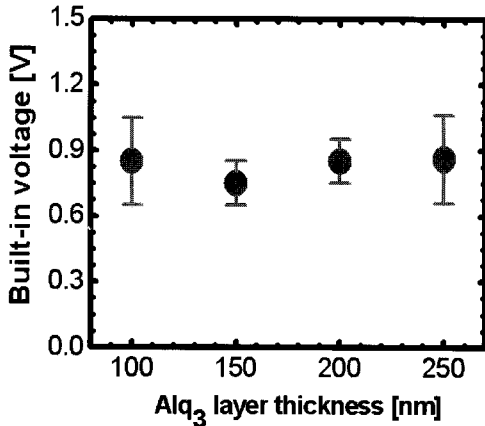


그림 5. ITO/Alq₃/Al의 유기 발광 소자에서 Alq₃ 층의 두께에 따른 내장 전압. 측정 두께 범위에서 내장 전압은 약 0.8 V이다.

Fig. 5. Built-in voltage as a function of Alq₃ layer thickness in ITO/Alq₃/Al organic light-emitting diodes. The built-in voltage is about 0.8 V in the measured thickness range of Alq₃ layer.

$$e V_{BI} = \phi_{cathode} - \phi_{anode} \quad (1)$$

여기서, e 는 전자의 전하량, V_{BI} 는 내장 전압, 그리고 $\phi_{cathode}$ 와 ϕ_{anode} 는 각각 음극과 양극의 일함수를 의미한다. ITO/Alq₃/Al 소자 구조에서 ITO와 Al의 일함수가 각각 4.8 eV와 4.2 eV이면, 예상되는 내장 전압은 0.6 V이다. 그러나 ITO의 일함수는 표면 상태 그리고 제작 회사마다 제작 조건 등이 약간씩 다르므로 일함수 값이 다소 차이가 있다. 그리고 순수 Al의 경우에도 결정면에 따라 일함수가 약간씩 다르며, 진공 증착된 Al은 클러스터 형태로 증착되어 결정성이 다소 부족한 상태이다. 그래서 실험적인 내장 전압은 1 V 전후의 값을 가질 것으로 판단되며, 그림 4에서는 내장 전압이 약 0.8 V로 나타났다.

그림 5는 ITO/Alq₃/Al의 소자 구조에서 Alq₃ 층의 두께를 100, 150, 200 및 250 nm로 변화시키면서 얻은 내장 전압이다. 그림에서 보는 바와 같이 내장 전압이 Alq₃층의 두께에 무관하게 약 0.8 V로 나타났다. 내장 전압이 소자 내의 유기물층 두께에 무관한 이유는 양극과 음극의 일함수 차이에 의해 발생하는 내장 전기장이 유기물층을 가로질

러 균일하기 때문으로 판단된다. 그림 3에서 설명한 바와 같이 입사 빛에 의하여 들뜨게 되는 자유 전자와 정공은 엑시톤을 형성한다. 이들 엑시톤은 강하게 속박되어 있고, 0.1에서 0.5 eV 정도의 다양한 결합 에너지를 갖는 프렌켈(Frenkel) 엑시톤이다. 이들 엑시톤이 자유 전자와 정공으로 분리되는 요인은 몇 가지가 있는데 전기장에 의한 해리, 계면에서의 해리, 자연 이온화 과정 등이 있다. 본 실험 결과에 의하면 측정 두께 범위 내에서 소자 내에 형성된 전기장에 의해서 자유 전자와 정공이 해리되어 이동하는 것으로 판단된다. 또한 여기에 그림을 넣지는 않았지만 소자에 입사되는 광의 세기에 따른 내장 전압이 거의 일정하게 나타났는데, 이는 계면에서의 해리 효과가 광전류의 주된 요인이 아님을 보여준다.

4. 결 론

ITO/Alq₃/Al의 유기 발광 소자에서 변조 광전류 분광학을 이용해서 내장 전압에 대한 연구를 하였다. 발광층으로는 Alq₃를 사용하였고, 두께(100 ~ 250 nm) 변화에 따라서 내장 전압을 살펴보았다. 변조 광전류의 크기와 위상 변화로부터 소자의 내장 전압이 약 0.8 V임을 결정할 수 있었으며, 이는 양극과 음극의 일함수 차이와 관련이 있음을 알 수 있었다. 소자 내의 Alq₃ 유기물층 두께 변화에 따라 내장 전압이 두께에 거의 무관한 이유는 내장 전기장이 유기물층을 가로질러 균일하기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 변조 광전류의 측정으로부터 내장 전압을 결정할 수 있었으며, 이러한 정보는 유기 발광 소자 제작에 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 홍익대학교의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

[1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
 [2] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, "Built-in

- field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3, 4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 12, p. 1679, 1999.
- [3] J. Campbell Scott, Phillip J. Brock, Jesse R. Salem, Sergio Ramos, George G. Malliaras, Sue A. Carter, and Luisa Bozano, "Charge transport processes in organic light-emitting devices", *Synthetic Metals*, Vol. 111, p. 289, 2000.
- [4] T. Ostergard, A. J. Pal, and H. Stubb, "The role of interfaces in polymeric light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 4, p. 2338, 1998.
- [5] J. Szmytkowski, W. Stampor, J. Kalinowski, and Z. H. Kafafi, "Electric field-assisted dissociation of singlet excitons in tris-(8-hydroxy-quinolinato) aluminum (III)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 8, p. 1465, 2002.
- [6] M. Kemerink, J. M. Kramer, H. H. P. Gommans, and A. J. Janssen, "Temperature-dependent built-in potential in organic semiconductor devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 192108, 2006.
- [7] D. Ray, M. P. Patankar, N. Periasamy, and K. L. Narasimhan, "Measurement of built-in voltage of organic semiconductor devices", *Synthetic Metals*, Vol. 155, p. 349, 2005.
- [8] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes, and F. Cacialli, "Electronic line-up in light-emitting diodes with alkali-halide/metal cathodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 12, p. 1659, 2003.