

## 정공 주입층 CuPc 두께 변화에 따른 유기 발광 소자의 발광 특성

이정복<sup>1</sup>, 김경환<sup>2</sup>, 김태완<sup>3</sup>, 이원재<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 가천대학교 전기전자공학과

<sup>2</sup> 가천대학교 전기공학과

<sup>3</sup> 홍익대학교 물리학과

### Electroluminescent Properties of Organic Light-emitting Diodes Depending on the Thickness of CuPc Hole-injection Layer

Jung-Bok Lee<sup>1</sup>, Kyung-Hwan Kim<sup>2</sup>, Tae-Wan Kim<sup>3</sup>, and Won-Jae Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Electronics, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

<sup>3</sup> Department of Physics, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received November 7, 2013; Accepted November 21, 2013)

**Abstract:** We investigated the luminescence properties of Alq<sub>3</sub> in the device structure of ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al. The CuPc as a hole-injection material and TPD as hole-transport material. Emission properties were measured by varying a layer thickness of CuPc (0 nm to 50 nm), which is the hole-injection layer. As a result, it was found that the hole injection occurs smoothly when the layer thickness was 20 nm among the thicknesses from 0 nm to 50 nm.

**Keywords:** Alq<sub>3</sub>, OLED, CuPc, HIL, TPD, Copper-Phtalocyanine

#### 1. 서 론

OLED (organic light-emitting diodes)는 1987년 코닥사의 C. W. Tang 등에 의해 개발되었으며, 자체 발광 소자이기에 색채의 재현 범위가 넓고, 응답 속도가 빠른 장점 등 향후 플렉서블 디스플레이에 대한 응용 가능성이 매우 크다. 지금까지의 OLED는 디스플레이 용도로서 많은 개발이 이루어졌지만, 최근에

는 디스플레이뿐만 아니라 일반 조명 및 LCD의 BLU 까지도 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 최근, 삼성과 LG 등에서도 활발한 연구가 진행 중에 있으며, 해가 거듭할수록 시장 규모 또한 증가하는 추세다 [1].

정공 주입층에 사용될 물질의 조건으로는 ITO (indium-tin-oxide)와 정공 수송층간의 유기물과 무기물간의 이종 접합으로 인한 계면 사이의 특성 차이로 인해 계면 특성이 좋지 못하므로, 정공 주입층의 적절한 표면 에너지로 상대적으로 향상된 계면 특성이 필요하다. 또한, ITO의 일함수와 정공 수송층의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위로 인한 에너지 밴드갭의 차이를 서로 맞춰야 하기 때문에 HOMO 준위가 ITO와 정공 수송층의 중간에 위치

a. Corresponding author: [wjlee@gachon.ac.kr](mailto:wjlee@gachon.ac.kr)

하도록 해야 한다. 외부 양자 효율을 높이기 위해서는 가시광 영역에서의 흡수가 가능한 없어야 한다 [2].

대표적으로 사용되는 정공주입층 물질에는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)와 Copper(II) Phthalocyanine (CuPc)가 있는데 PEDOT:PSS의 경우 고분자 재료이므로 열 증착을 사용하는 헤테로 적층 구조와는 공정 과정이 맞지 않으며, 스피너 코터를 이용해야 한다. 단분자 계열인 CuPc는 다른 유기물들에 비해 열적 산화 및 열적 안정성이 우수하고 ITO와의 이온화 에너지가 비슷하며 ITO와의 계면 접착력이 우수하다. ITO 전극의 일함수보다 CuPc의 HOMO 준위가 약간 높아 낮은 전압으로도 정공 주입이 가능하게 해준다 [2]. Alq<sub>3</sub>를 사용한 OLED 안에서의 CuPc는 전기적인 안정성을 증가시키는 것으로 알려져 있다 [3].

본 연구에서는 정공 수송에 관한 연구를 위하여 정공 주입층과 정공 수송층 만을 사용하여 실험을 진행하였고, 정공 주입층이 있는 것과 없는 것에 대한 비교를 통해 정공 주입층의 두께에 관련한 소자의 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

실험에서 증착은 OLED용 열증착기를 사용하여 실험을 진행하였으며, 양극(ITO)의 경우 wet etching으로 패터닝을 하여 5 mm의 폭으로 만들었고, 유기물 마스크를 사용하여 유기물을 증착하였다. 마스크를 사용하여 폭 3 mm의 음전극을 교차하여 제작하였으며, 총 발광 면적은 15 mm<sup>2</sup>이다.

양극으로 사용된 Samsung Corning사의 ITO 기판의 면저항은 4단자법을 사용하여 얻었고, 표면 저항이 8 Ω/□이다. 양극은 염산과 질산을 이용하여 패터닝하였다. 패터닝 과정은 초기 이물질 제거가 유전 특성에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 중요한 과정이라 할 수 있다. 실험에 이용한 양전극 형성 과정 및 사용된 시약 제조 과정과 사용 시기는 다음 표 1에 정리하였다.

Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>)는 TCI사의 제품으로 TPD 위에 열 증착을 하였다. Copper(II) phthalocyanine (CuPc)는 같은 회사의 제품으로 유리 도가니와 플라잉 보트를 이용하여, ITO 위에 열 증착하였다. 정공 수송층으로 사용된 물질인 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-dphenylbenzidine (TPD)는 Sigma Aldrich사의 제품으로 CuPc 위에 열 증착 방법으로 40 nm를 증착했다. 모든 유기물의

**Table 1.** Reagent composition ratio used in the wet etching.

Materials	Components ratio	Method	Time
Hydrochloric acid(37%)	3	Etching	30 min
Nitric acid(35%)	1		
Hydrogen peroxide	1	Cleanning	20 min
Ammonia	1		
DI water	5		
Acetone	1	Cleanning	20 min
Ethanol	1	Cleanning	20 min
DI water	1	Cleanning	20 min

증착률은 약 0.2 Å/s에서 0.3 Å/s로 다소 느리게 증착을 했으며, 기본 압력 8×10<sup>-6</sup> Torr 이상에서 제작되었다. 음전극은 약 4 Å/s 에서 5 Å/s의 속도로 증착하였다.

전원은 Keithley 사의 2410 1100 V Source Meter를 랩뷰를 사용하여 컴퓨터의 프로그래밍으로 전압을 조절하게 하여 1 V부터 11 V까지 변화하여 주었다. 또한, 광원으로 부터 발생된 휘도의 측정은 암실을 만들어 MINOLTA사의 CHROMA METER CS-100A 휘도계를 설치 후 사용하여, 광원으로부터 약 15 cm 떨어진 거리에서 측정하였다.

기본 소자는 ITO(170 nm)/TPD(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Al(100 nm)의 구조로 제작되었으며, CuPc를 사용한 소자는 ITO(170 nm)/CuPc(x nm)/TPD(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Al(100 nm)의 구조로 소자를 제작하였다. CuPc의 두께를 10 nm에서 50 nm까지 조절하며, 특성을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 사용한 물질 중 CuPc와 TPD의 분자 구조를 그림으로 나타낸 것이다. CuPc는 무기물인 양전극과 OLED 안의 유기물들의 이중 접합 부분에서 발생하는 좋지 않은 현상에 대해 완화시켜주는 작용을 한다 [4].

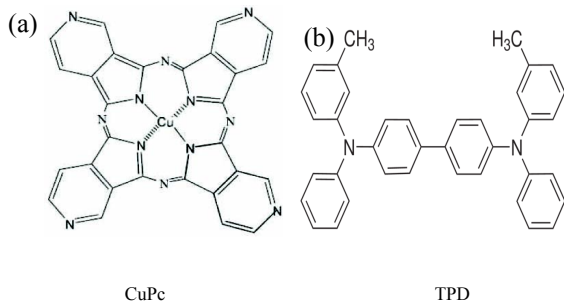


Fig. 1. Molecular structures of (a) CuPc and (b) TPD.

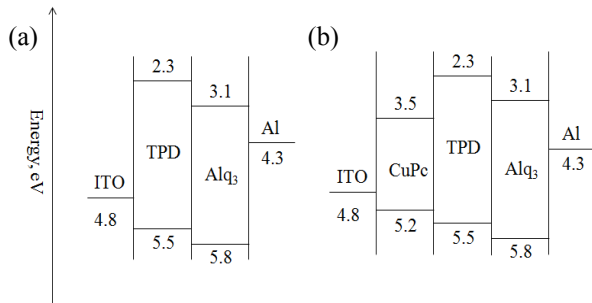


Fig. 2. Schematic energy-level diagram of (a) ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al and (b) ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al devices.

그림 2는 CuPc를 정공 주입층으로 사용한 소자와 사용하지 않은 소자에 대한 에너지 준위를 그림으로 나타낸 것이다. 그림 2(a)는 정공 주입층을 사용하지 않은 소자로 양전극에서 정공 수송층으로의 장벽 차이가 0.7 eV가 난다. 반면에 (b)의 그림에서는 CuPc를 삽입함으로써 양전극에서 정공 주입층으로의 장벽 차이가 0.4 eV가 난다. 이는 정공 부분에서 봤을 때 양전극에서 발광층으로의 필요한 전하 주입 에너지를 감소시켜줌으로써 결과적으로 더 적은 에너지로 발광할 수 있게 해 준다.

그림 3은 그림 2의 소자를 제작하여 얻은 실험 결과이다. 정공 주입층의 역할을 하는 CuPc가 증착되지 않은 소자는 약 7 V 부근에서 턴 온 전압이 발생되었으며, 최대 휘도는 11 V 부근에서 약 700 cd/m<sup>2</sup>이 발생되었다. 실험을 진행하여 얻은 결과, CuPc를 각각 10 nm, 20 nm, 30 nm 증착한 소자에서 정공 주입층을 사용하지 않은 소자에 비해 같은 전압에서 더 많은 휘도가 측정되었다. 반면, 40 nm와 50 nm에서는 기본 소자보다 같은 전압에서 더 적은 휘도를 발생시켰다.

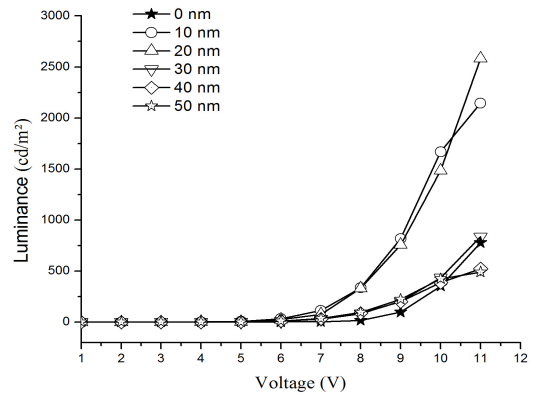


Fig. 3. Luminance-voltage characteristics of ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al devices for several thicknesses of CuPc layer.

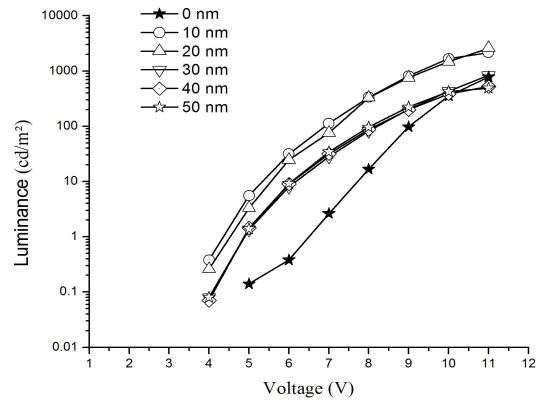
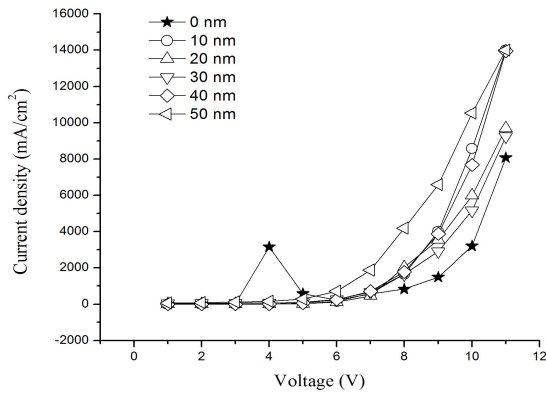
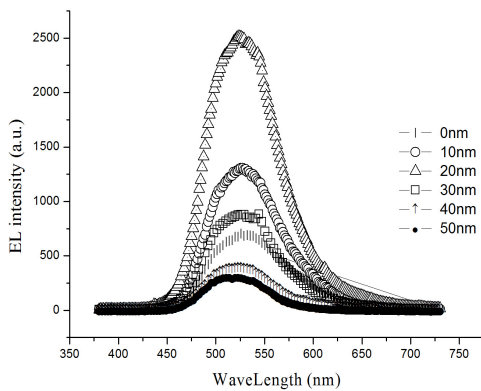


Fig. 4. Logarithmic luminance vs linear voltage characteristics of ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al devices for several thicknesses of CuPc layer.

약 10 V 부근에서 각 유기물층이 견딜 수 있는 이상의 줄열이 발생되고 유기물의 열적 산화 현상이 시작되어 발광휘도가 점차 감소하는 경향이 발생하는 것으로 판단된다 (그림 3 참고). 두께 40 nm와 50 nm에서는 같은 전압에서 CuPc가 증착되지 않은 소자에 비해 더 많은 전하가 유입되어 전류밀도 또한 증가하게 되고, 그로 인해 더 많은 줄열이 발생하게 되어 유기물을 손상시킬 것으로 예상된다. 전압을 1 V에서 15 V까지 인가하며 한번 측정이 끝난 소자를 반복 측정해본 결과 기존 결과에 비해 더 적은 휘도 값을 내는 것을 보며 이를 알 수 있었다.



**Fig. 5.** Current density-voltage characteristics of ITO/Cupc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al devices for several thickness of CuPc layer.



**Fig. 6.** Electro-luminescent (EL) of ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al and ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al devices.

그림 4는 그림 3을 로그 스케일로 변화한 그림이다. 턴 온 전압을 보기 위한 것인데, CuPc를 증착한 모든 소자에서 증착하지 않은 소자와 비교해 턴 온 전압이 더 빠르게 발생되었다.

그림 5는 전압에 따른 전류밀도 특성을 그래프로 나타낸 것이다. CuPc를 증착한 소자가 CuPc가 증착되지 않은 소자에 비해서 전체적으로 같은 전압에서 더 많은 전류 밀도가 발생했다.

그림 6은 CuPc가 증착되지 않은 소자와 ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 소자의 전기 발광 (EL)을 측정해 그래프로 나타낸 것이다. 모든 소자가 파장 약 530 nm 부근의 녹색 파장을 형성하는 것을 볼 수 있으며, 이것

은 Alq<sub>3</sub>가 빛을 내는 파장으로 알려진 녹색의 파장으로 즉, 발광층의 Alq<sub>3</sub>가 발광하는 것으로 볼 수 있다. 이 결과로 나타난 EL값은 실리콘 다이오드와 EL 측정 장비로 얻어졌다. 이 결과는 CuPc를 두께별로 증착하여 측정된 그림 3과 그림 4에서 보았을 때, 20 nm에서 발광 휘도가 최대로 되었다가 30 nm 이상에서는 감소하는 결과와 비교할 때 일치하는 것으로 나타났다. 이는 CuPc를 정공 주입층을 사용할 때 정공 주입이 원활하게 이루어지고 있는 것으로 사료되며, CuPc가 20 nm로 증착할 때 발광하는 휘도가 극대화되는 것으로 사료된다.

이외에, 그림 3과 그림 6의 그래프를 비교해 보면 서로 같은 경향을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이 결과들은 서로 다른 시기에 만들어진 소자이며, 각각 다른 곳에서 측정되어 얻어진 결과들이다. 따라서 CuPc를 정공 주입층으로 사용했을 경우 약 20 nm 부근에서 정공 주입이 가장 원활하게 일어나는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 CuPc를 정공 주입층으로 사용하여 정공 주입층이 없는 소자와의 발광 특성 비교 실험을 하였다. CuPc를 정공 주입층으로 사용한 결과, 10 nm, 20 nm, 30 nm까지는 정공 주입층을 사용하지 않은 소자에 비해 동일 전압에서 더 증가한 휘도를 보였으나 그 이후에는 오히려 급격히 감소하였다. 또한, 전류밀도 부분에서는 정공 주입층을 사용한 소자에서 정공 주입층을 사용하지 않은 소자에 비해서 전체적으로 높은 전류 밀도를 보이는 경향을 나타내었으며, 낮은 전압에서 턴-온이 더 빠르게 발생되었다. 그리고 CuPc를 정공 주입층으로 사용했을 경우 10 nm에서 50 nm 중 약 20 nm 부근에서 정공 주입이 가장 원활하게 일어나는 것을 알 수 있다

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2013-R330).

## REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys.*, **51**, 913 (1987).
- [2] J. W. Park, *KPS*, **14**, 4 (2005).
- [3] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69** 2160 (1996).
- [4] P. E. Burrows, F. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2922 (1992).
- [5] S. K. Kim, T. G. Chung, D. H. Chung, and H. S. Lee, *Optical Materials*, **21**, 159 (2002).
- [6] H. S. Lee, *J. KIEEME*, **20**, 47 (2007).