

16-2-5

## 정공 주입층 Copper(II)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구

### EL Properties of OLEDs with Different Crystal Structures of Hole Injection Layers of Copper(II)-phthalocyanine

임은주\*, 이기진\*, 한우미\*\*, 이정윤\*\*, 차덕준\*\*\*, 이용산\*\*\*\*, 김진태\*\*\*\*\*  
(Eun Ju Lim\*, Kie Jin Lee\*, Woo Mi Han\*\*, Jung Yoon E\*\*, Deok Joon Cha\*\*\*, Young San Lee\*\*\*\*, and Jin Tae Kim\*\*\*\*\*)

#### Abstract

We report the electrical properties of copper(II)-phthalocyanine (Cu-Pc) as a hole injection layer in organic light-emitting diode (OLED). OLEDs were constructed by the following material structure : indium tin oxide (ITO)/ CuPc/ triphenyl-diamine (TPD)/ tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)/ 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)/ Al. We observed that the change of recombination zone by using a DCM detection thin layer (6 Å) in a Alq<sub>3</sub> emitting layer. Recombination zone was moved toward the cathode as the hole mobility increased due to the heat-treatment temperature of CuPc layer increased.

**Key Words** : OLEDs, CuPc, Recombination zone, Hole mobility

#### 1. 서 론

유기발광소자(organic light-emitting diode : OLED)[1]는 휘도가 높으며 대면적 display 제작이 용이하고, 제작에 값이 싸다는 장점을 가지고 있어 응용분야가 매우 넓다. OLED를 이용한 full color display 개발은 일본의 Idemitsu Kosan, Pioneer, NEC 등에서 이루어지고 있으며, Kodak과 TDK에서는 color filter를 사용한 TFT 구동방식의 OLED의

가능성을 발표하였다[2]. 현재 OLED 제작에서 중요한 과제는 발광효율의 향상, 수명의 연장 및 대면적 소자제작의 실현이다. 이를 위해 전기광학적 특성 및 안정성의 향상, 그리고 메커니즘 규명을 통한 발광특성의 향상이 요구되고 있다.

본 연구에서는 정공주입층 copper(II) phthalocyanine (CuPc)의 결정성장 특성에 따른 OLED의 발광특성에 대하여 연구하였다. OLED 구성시 520 nm의 발광파장영역을 갖는 Alq<sub>3</sub>층 내에 620 nm의 발광파장영역을 갖는 DCM 층을 삽입하여 CuPc 결정성장 조건에 따르는 재결합 지점을 발광파장의 구분을 통해 알아보았다. OLED내 정공주입층 CuPc는 일반적으로 정공의 인가를 용이하게 하여주고, 정공이동을 조절하여 전자와의 재결합이 발광영역에서 안정적으로 일어날 수 있게 하여 준다. 하지만 CuPc 박막중착시 기판온도의 변화에 따른 grain의 크기 및 상변환은 정공이동도의 변화를 가져온다[3]. 따라서 본 실험에서는 발광층 Alq<sub>3</sub>내에 DCM층을 검출

\* : 서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동 1번지,  
Fax : 02-715-8429  
Corresponding Author : klec@ccs.sogang.ac.kr  
\*\* : 현대 LCD 디스플레이  
\*\*\* : 군산대학교 물리학과  
\*\*\*\* : 대전대학교 물리학과  
\*\*\*\*\* : 한국표준연구원  
2002년 4월 10일 접수, 2002년 5월 30일 1차 심사완료  
2002년 10월 28일 2차 심사완료, 2002년 11월 14일 최종 심사완료

층으로 사용하여 CuPc 결정성장에 따르는 정공이동도의 차이 및 OLED 발광특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험이론

OLED에서 정공은 주운반자가 되고 전자는 소수 운반자가 된다. 따라서 발광효율은 주운반자인 정공의 이동도에 의해 결정된다. 정공의 이동도( $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )는 전자의 이동도( $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )보다 큰 것으로 알려져 있다[4]. 현재까지 알려진 수많은 metallophthalocyanine들 중에 CuPc는 높은 정공이동도를 갖는 물질로 알려져 있고 열적으로 안정하며 유기발광소자 제작시 정공수송층의 안정성을 높이는데 이용된다[5,6]. 따라서 CuPc를 OLED에 삽입하면 인가준위를 조절할 수 있고 정공의 이동도를 변화시킬 수 있다. OLED의 양전극으로 사용하는 ITO는 최상위 점유 분자 궤도(Highest Occupied Molecular Orbital level : HOMO) 일함수 에너지가 4.3 eV 이고 CuPc는 ITO 보다 조금 높은 4.8 eV 이다[7]. 따라서 인가준위 0.5 eV의 차이는 ITO로부터 정공의 주입을 저전압하에서 가능하게 하고 안정적 구동을 하게 한다. 또한, 삽입층 CuPc의 기판 온도차이에 따라 달리 성장된 결정은 HOMO 준위에 영향을 미치며 인가전압에도 변화를 가져온다. 따라서 서로 다른 구동전압으로 CuPc에 주입된 정공들은 정공수송층과 발광층으로 이동하게 된다. 이때 발광층 Alq<sub>3</sub> 내에서 exciton의 형성 및 재결합영역의 변화가 정공에 의해 일어나게 된다.

본 실험에서는 DCM을 guest 박막 재료로 사용하였다. 이는 Alq<sub>3</sub>와 100 nm의 파장차이를 갖기 때문에 발광파장으로 구분이 용이하다. CuPc의 결정성장에 따라 변화된 정공이동도의 차이는 Alq<sub>3</sub>내에서 재결합 영역의 변화를 가져온다. 따라서 발광층 Alq<sub>3</sub> 내에서 재결합이 일어나는 지점을 DCM 삽입층을 통하여 알아볼 수 있다.

## 3. 실험방법

모든 소자의 제작은  $20 \Omega/\text{cm}^2$ 의 면저항을 갖는 ITO가 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 이들의 세척은 toluene, isopropyl alcohol의 순서로 각각 20분 동안 순차적으로 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 질소 가스로 기판을 건조시켰다. 소자는  $20 \times 20$

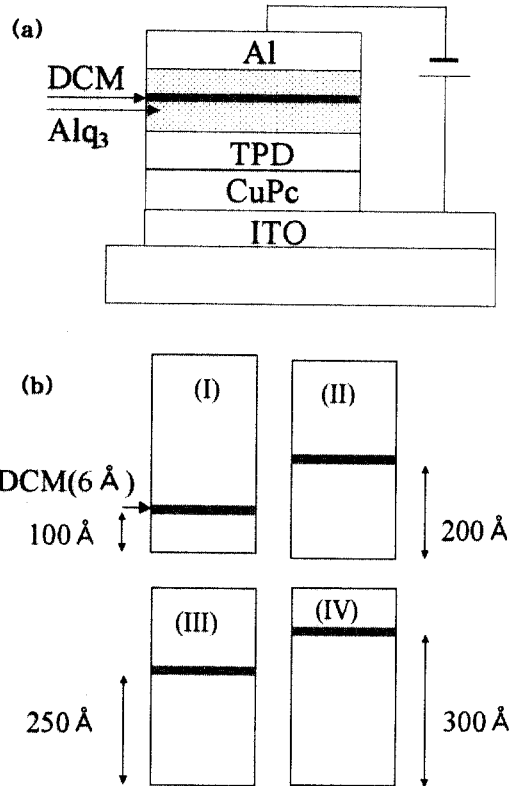


그림 1. 다층형으로 구성된 유기발광소자의 구조.

(a) 유기발광소자의 구조,

(b) Alq<sub>3</sub> 영역 안 DCM 6Å을 100, 200, 250, 300 Å의 위치에 삽입.

Fig. 1. Structure of OLED using multilayer devices.

(a) Device structure,

(b) DCM thin layer (6Å) deposited in an Alq<sub>3</sub> emitting layer: (I) 100Å, (II) 200Å, (III) 250Å, and (IV) 300 Å.

mm<sup>2</sup>으로 ITO 기판을 제작하였고,  $20 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 면적을 전자주입 전극으로 사용하였다. 음극재료는 일함수가 4.3 eV인 Al을 이용하였고  $2 \times 20 \text{ mm}^2$ 으로 미리 패턴화되어진 마스크를 이용하여 증착하였다. 각 층의 유기물 박막은 진공( $\sim 10^{-6}$  Torr)에서 열증착법(thermal evaporation method)을 이용하여 0.4 ~ 0.6 A/sec의 증착 속도로 제작하였다. 증착한 층의 두께와 증착속도는 진동수결정판 (oscillating

crystal-quartz)이 연결된 모니터 (TM 100-Maxtek)를 통해 조절하였다.

제작한 CuPc의 단층박막은 상온, 150°C, 200°C, 300°C로 기판을 유지시켜준 상태에서 3000Å 두께로 증착하였다. 제작된 CuPc 박막의 특성은 XRD (X-ray diffraction), UV-spectrum, 그리고 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 측정하였다.

제작한 OLED의 구조는 그림 1(a)와 같다. ITO와 Al을 전극으로 이용하였고 정공 주입층 CuPc (200 Å), 정공 수송층 TPD (200Å), 전자수송 및 발광층으로 Alq<sub>3</sub> (400 Å), 그리고 Alq<sub>3</sub>층 내에 guest 물질로 DCM (6Å)을 사용하였다. 각각의 물질은 적층형으로 구성하여 삽입하였다. OLED 제작시 CuPc 증착법은 앞서 설명한 CuPc 단층박막의 제작방법과 동일하다. 그림 1(b)는 Alq<sub>3</sub>층 안에 검출영역으로 쓰인 6Å 두께의 DCM 발광물질의 삽입위치를 나타낸다. 발광층 Alq<sub>3</sub>의 400Å의 층안에 6Å의 DCM층을 100Å, 200Å, 250Å, 300Å의 지점에 적층 형태로 삽입시켰고, 이들의 발광시 특성은 Spectra View-2000 (K-mac)을 사용하여 관측하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

그림 2는 기판의 온도를 (a) 150°C와 (b) 300°C로 고정된 상태에서 정공주입층 CuPc를 증착한 단층박막의 XRD 결과이다. 기판의 온도에 따라 변화된 CuPc 박막의 결정특성을 XRD로 관찰할 수 있었다. 그림 2(a)는 150°C에서 증착한 CuPc 박막의 회절피크로  $2\theta = 6.75^\circ$ 에서 (200) 회절피크를 관측하였다 [3,8]. 300°C에서 증착한 CuPc 박막의 결정은  $2\theta = 7.6^\circ$ 에서 (100) 회절피크가 관측되었다. 따라서 온도 변화에 따르는 XRD 회절피크 특성은 온도가 증가함에 따라 (200) 피크세기는 감소하고 (100) 피크가 증가함을 알 수 있었다. 이는 CuPc의 결정구조가  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 전이했음을 간접적으로 보여준다. 따라서 CuPc 박막에서 결정성장의 온도가  $T_g (=240^\circ\text{C})$  이상의 온도가 되면  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 변환이 일어남을 알 수 있다[9].

그림 3은 (a) 150°C와 (b) 300°C에서 성장된 CuPc 단층박막의 흡수도 특성결과이다. 가시광선 영역(Q band)의 낮은 에너지영역에서 두 개의 피크가 관측되었다. 흡수도 피크 각각은 CuPc 분자의 직접준위, 간접준위에서의 분자배열을 보여준다. 150°C에서 300°C로 CuPc 박막의 성장 온도를 증가시킴에 따

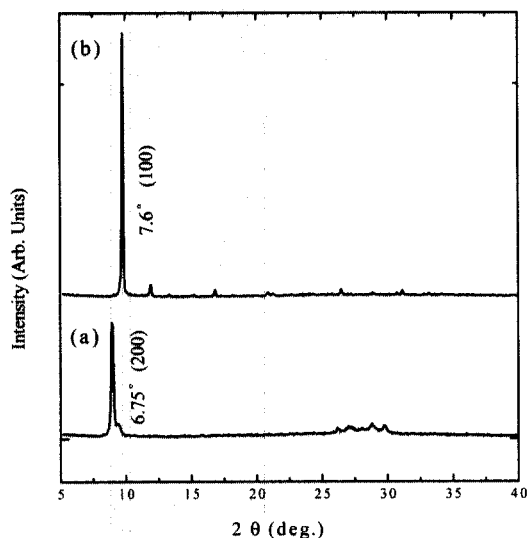


그림 2. CuPc 증착시 기판의 온도 변화에 따른 결정의 X-선 회절 (a) 150°C, (b) 300°C.

Fig. 2. XRD patterns for CuPc thin films at heat-treatment temperature (a) 150°C, (b) 300°C.

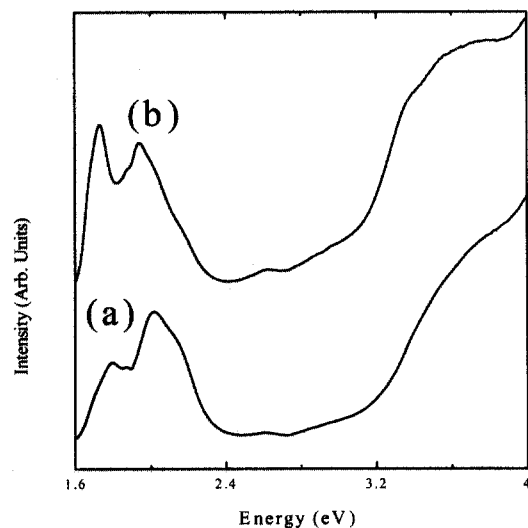


그림 3. CuPc 증착시 기판의 온도변화에 따른 흡수도 그래프 (a) 150°C, (b) 300°C.

Fig. 3. UV-visible absorption spectra for CuPc thin films at heat-treatment temperatures at (a) 150°C and (b) 300°C.

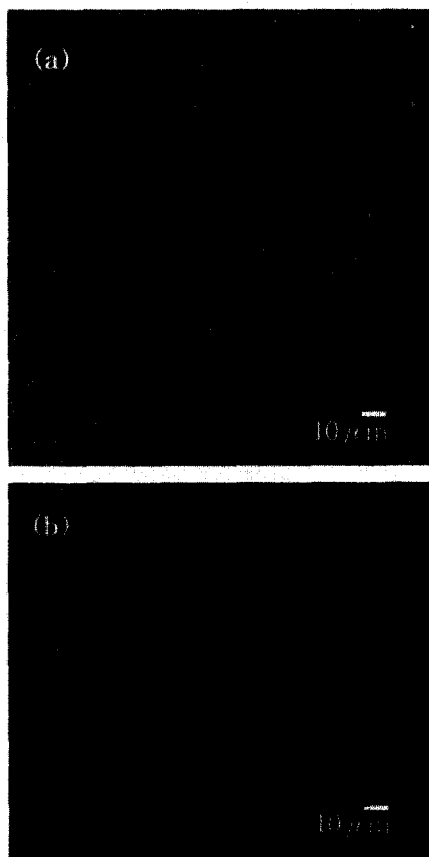


그림 4. (a) 상온과 (b) 200°C에서 성장된 CuPc 박막의 SEM 이미지.

Fig. 4. SEM images of CuPc thin films at different heat-treatment temperatures (a) room temperature and (b) 200°C.

라 첫 번째 피크의 세기는 증가하고 두 번째 피크의 세기는 점차 감소한다. 각각의 세기 변화는  $a$ 상에서  $a=25.92\text{Å}$ ,  $b=3.79\text{Å}$ ,  $c=23.9\text{Å}$  그리고  $\beta$ 상에서  $a=14.68\text{Å}$ ,  $b=4.98\text{Å}$ ,  $c=19.6\text{Å}$ 으로 나타났다. 이 결과는 CuPc의 분자구조가 준안정한  $a$ 상에서 안정한  $\beta$ 상으로 전이하였음을 간접적으로 보여준 것이다[10]. 또한 피크들의 에너지 위치는 온도가 증가할수록 낮은 에너지값으로 이동함을 관측할 수 있었다. 150°C에서 성장시킨 CuPc 단층박막의 흡수도 피크 각각은 625 nm와 649 nm에서 관측되었고, 온도가 300°C로 증가함에 따라 641 nm와 719 nm에서 관측되었다. 이들의 값을 에너지 값으로 환산하면, 에너지 변화

는 150°C에서 300°C로 온도가 증가함에 따라 첫 번째 피크는 0.001 eV, 두 번째 피크는 0.062 eV 만큼 감소한 것이다. 따라서 OLED내에서 CuPc 성장 온도를 150°C에서 300°C로 증가시켜 주면 HOMO 준위가 낮아지고 에너지 띠 간격이 줄어들어 ITO와 인접한 CuPc 정공주입층의 준위 변화가 저전압 구동전압을 가능하게 하여준다.

그림 4의 (a)와 (b)는 상온과 200°C에서 증착한 CuPc 박막 표면의 SEM 관측 결과이다. 상온에서 성장시킨 박막표면은 grain의 길이가 약  $1\mu\text{m}$ 로 촘촘히 밀집하여 성장되었음을 관측하였다. 반면, 200°C에서 증착한 경우  $30\mu\text{m}$  길이의 바늘과 같은 뾰족한 모양으로 기관에 평행하게 성장하였다. 따라서 상온에서 200°C로 기관의 온도를 올려 결정성장 조건을 변화하여 준 결과 grain의 크기는  $1\mu\text{m}$ 에서  $30\mu\text{m}$ 으로 증가하였음을 관측할 수 있었다[11].

그림 5는 정공수송층인 CuPc박막의 결정 차이에 따라 변화된 정공이동도를 OLED내의 발광물질인  $\text{Alq}_3$  안에 guest 물질인 DCM의 삽입위치 변화로 재결합 지점을 알아본 결과이다. 그림 5(I)은  $\text{Alq}_3$  층 내 100Å 위치에 DCM을 삽입하여 관측한 OLED의 발광특성이다. 상온에서 CuPc를 증착한 OLED 경우 620 nm의 DCM 파장 영역을 관찰할 수가 있었다. 그러나 50°C, 100°C, 150°C에서 성장시켜 CuPc 박막을 삽입한 OLED인 경우 620 nm의 DCM 파장을 관측할 수 없었고,  $\text{Alq}_3$ 의 파장인 520 nm 발광영역만이 관측되었다. 이는 상온에서 증착한 CuPc를 거쳐 이동한 정공은  $\text{Alq}_3$ 내 100Å까지 이동한 후 전자와 재결합하였기 때문이다. 따라서 100Å 지점에 삽입한 DCM으로 620 nm의 발광파장 특성을 관찰할 수 있었다. 그림 5(II)는 50°C에서 CuPc 박막을 증착한 경우의 OLED 발광특성을 알아본 것이다. 200Å에 DCM을 삽입한 지점에서 DCM 파장 영역이 나타난 것으로 보아 200Å까지 정공이 이동하여 전자와 재결합하였음을 알 수가 있다. 그림 5(III)은 100°C의 온도조건에서 증착한 CuPc의 이동도를 OLED내 발광영역으로 조사한 것이다. 300Å 지점에 DCM을 삽입하였을 때 620 nm의 발광파장을 관측하였다. 따라서  $\text{Alq}_3$ 내 300Å 지점까지 정공이 이동하여 재결합 하였음을 알 수가 있다. 그림 5(IV)는 150°C의 증착온도에서 성장시킨 CuPc의 OLED내 정공이동도를 발광영역의 차이로 관측한 것이다. 이들 결과는 250Å 지점에 DCM을 삽입한 경우에 DCM의 발광파장이 나타났고, 250Å 지점에서 재결합 하였음을 알 수가 있다.

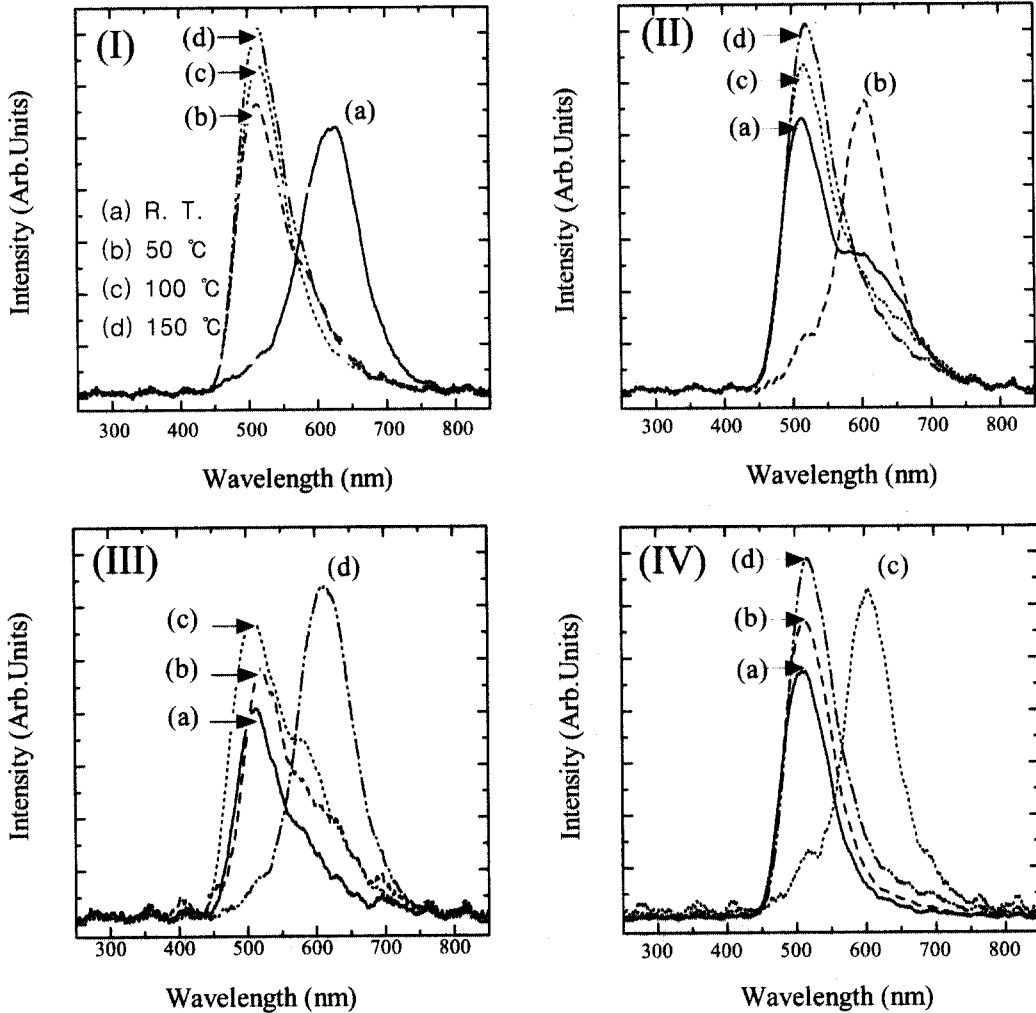


그림 5. 정공주입층 CuPc의 기판 온도를 상온, 50°C, 100°C, 150°C로 달리하고, 6 Å의 얇은 DCM 층을 Alq<sub>3</sub> 안에 (I) 0Å, (II) 100Å, (III) 250Å, and (IV) 300Å에 위치시켜 OLEDs내 발광 파장영역조사.

Fig. 5. Electroluminescence(EL) spectra for OLEDs with doped DCM (6Å) layers in Alq<sub>3</sub> emission layers at different positions for (I) 0Å, (II) 100Å, (III) 250Å, and (IV) 300 Å, and with different heat-treated hole injection layers of CuPc for (a) room temperature, (b) 50°C, (c) 100°C, and (d) 150 °C, respectively.

위의 결과를 살펴보면 100°C에서 증착한 CuPc 박막을 삽입한 OLED에서 정공이동도가 가장 빠른 것을 알 수 있다. DCM을 Alq<sub>3</sub>내 300Å 지점에 위치시켰을 때 DCM 발광파장이 나타났다. 이것은 grain의 크기 성장과 함께 밀도가 증가하여 인가된 정공의 구동전압 및 이동특성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 반면, 100°C 이상의 온도에서 CuPc를 증착하여

주면 OLED내 재결합 영역은 오히려 발광층의 전면으로 이동하여 정공이동도가 감소하였음을 알 수 있다.

그림 6은 CuPc의 결정특성에 따르는 OLED의 전류-전압 특성이다. 구동전압은 이동도에 따라 상온, 50°C, 150°C, 100°C의 순서로 낮은 값을 나타내었다. 100°C에서 증착한 CuPc 박막을 사용한 OLED에

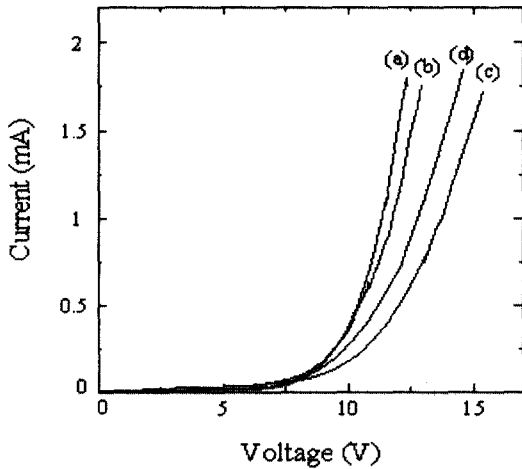


그림 6. 성장시킨 CuPc 박막의 온도를 (a) 상온, (b) 50, (c) 100, 그리고 (d) 150 °C에서 성장하여 유기발광소자에 삽입한 후 전류-전압 특성측정.

Fig. 6. Current-voltage characteristics of OLEDs with different heat-treatment temperatures of CuPc thin films ; (a) room temperature, (b) 50, (c) 100, and (d) 150 °C.

서 구동전압은 9 V로 가장 큰 인가전압을 필요로 하였다. 이 결과로 100°C로 결정성장 시킨 후 구성된 OLED는 정공과 전자의 균형적 결합 비율이 CuPc 상온의 결정성장 조건에 비해 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 이는 정공의 이동시 손실이 나타나 전류 효율성을 낮게 만든 것으로 추측할 수 있다. 소자내 저항을 옴의 법칙을 이용하여 환산하면 상온 1.3 kΩ에서 100°C 결정성장 OLED 경우 8 kΩ으로 약 6배의 차이를 가지게 된다. 따라서 CuPc를 100°C의 기판온도 상태에서 결정성장시켜 구성된 OLED에서 정공의 이동도는 가장 빠르고, 구동전압은 가장 크게 나타난 것이다. 위의 결과는 CuPc grain의 밀도 및 크기의 성장으로 OLED내 저항이 커져 인가전압은 커지지만, HOMO 준위의 변화로 에너지 띠 간격이 줄어들어 인가된 정공의 속도를 가장 빠르게 변화시킨 것이다.

### 5. 결론

본 연구에서는 기판의 열처리 온도에 따라 달리

성장된 정공주입층 CuPc 박막으로 OLED내 정공이동도를 알아보았다. CuPc 결정성장의 진행으로 grain의 변화와 상변화가 나타났고, 구조적 및 전기적 상태변화는 OLED내 정공이동도를 변화시켰다. CuPc 증착시 기판의 온도를 상온, 50°C, 100°C, 150°C로 변화하여 성장시킨 결정은 정공의 이동도가 점차 증가하여 OLED내 발광영역을 점차 후면으로 이동시켰다. 이들 결과로 100°C의 CuPc 결정성장 조건에서 제작된 OLED는 300Å 지점에서 재결합하였고, 소자내 전하의 이동도가 가장 빠른 것을 알 수 있었다. 이는 온도를 증가시켜 결정성장 한 CuPc 박막의 HOMO 준위가 낮아져 에너지 띠 간격이 변화한 것이고 ITO 전극에서 CuPc로의 정공주입준위를 낮추어 이동도를 높여준 결과이다. 반면, 정공과 전자의 재결합 비율을 알아본 전류-전압 특성은 구동전압이 9 V로 CuPc 결정성장조건이 상온인 경우 7.5 V보다 저항이 커졌다. 이 결과는 CuPc 증착온도가 증가할수록 정공과 전자의 재결합이 균형적으로 이루어지는 비율이 감소하였음을 보여준다. 본 연구로 OLED 제작시 정공주입층인 CuPc의 증착온도에 따라 달리 성장되어진 결정들이 이동도 특성에 미치는 변화를 관측할 수 있었고, 이는 Alq<sub>3</sub> 내에 삽입한 DCM층의 발광파장영역의 관찰로 알 수 있었다. 따라서 OLED내 발광메커니즘을 변화시킨 소자를 제작할 수가 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2001-000-00042-0) 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] 설창, H. Zheng, 김용태, "유기EL디스플레이 및 유기 레이저", 전기전자재료학회지, 15권, 1호, p. 13, 2002.
- [2] 박용필, 강희소, 고영혁, "평판디스플레이의 시장 전망 및 전략", 전기전자재료학회지, 15권, 1호, p. 22, 2002.
- [3] O. Berger, W. J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, and J. Schreiber, "Studies on transformations of Cu-phthalocyanine thin films", J. Mat. Sci.: Mat. Ele., Vol. 11, p. 331, 2000.

- [4] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, p. 1656, 1994.
- [5] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, "Organic field-effect transistor with high mobility based on copper phthalocyanine", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 3066, 1996.
- [6] K. Kudo, T. Sumimoto, K. Hiraga, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, "Evaluation of electrical properties of evaporated thin film of metal-free, copper and lead phthalocyanines by in-situ field effect measurements", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 6994, 1997.
- [7] S. T. Lee, Y. M. Wang, and X. Y. Hou, "Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, p. 670, 1999.
- [8] 한우미, 임은주, 이정윤, 김명식, 이기진, "정공 주입층 특성에 따른 발광층에서의 재결합 영역 변화", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 8호, p. 675, 2001.
- [9] G. A. Kumar, J. Thomas, and N. George, "Physical and optical properties of Phthalocyanine doped inorganic glasses", *J. Mat. Sci.*, Vol. 35, p. 2539, 2000.
- [10] Y. L. Lee, W. C. Tsai, and J. R. Maa, "Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 173, p. 352, 2001.
- [11] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha., and B. Friedman, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", *Appl. Surf. Sci.*, (to be published).