

16-7-12

## 유기발광소자내 정공주입층 Copper(II)-phthalocyanine의 결정 및 광원에 따른 Photocurrent 증폭 연구

### Photocurrent Multiplication Process in OLEDs Due to a Crystalline of Hole Injection Layer of Copper(II)-phthalocyanine and a Light Irradiation

임은주\*, 박미화\*, 윤순일\*, 이기진\*, 차덕준\*\*, 김진태\*\*\*  
(Eun Ju Lim\*, Mi Hwa Park\*, Soon Il Yoon\*, Kie Jin Lee\*, Deok Joon Cha\*\*, and Jin Tae Kim\*\*\*)

#### Abstract

We report the electrical properties of organic light emitting diodes (OLEDs) depending on the crystal structure of hole injection layer of copper(II)-phthalocyanine(CuPc) and the light irradiation the carrier mobility of copper(II)-phthalocyanine(CuPc) of light source. OLEDs were constructed with indium tin oxide(ITO)/CuPc/triphenyl-diamin(TPD)/tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq<sub>3</sub>)/Al. Photocurrent multiplication of OLEDs was varied by the heat-treatment condition of CuPc thin film and the light irradiation.

**Key Words** : Photocurrent multiplication, OLEDs, Copper(II)-phthalocyanine, Hole injection layer

#### 1. 서론

유기 발광소자(organic light emitting diodes : OLEDs)는 1963년 Pope 등에 의해 anthracence 단결정을 이용하여 개발된 이후 유기물내의 전하이동 메커니즘이나 전기발광특성(Electroluminescence: EL)등에 관한 이론이 밝혀지고 응용 가능성이 제시되었다[1]. 1986년 Kodak사의 Tang과 VanSlyke 팀에 의해 Alq<sub>3</sub>와 Diamine을 이용한 이중층 단분자 유기물 박막이 알려졌고[2,3], 현재, OLEDs를 이용한 full color display 개발은 일본의 Idemitsu Kosan, Pioneer, NEC 등에서 이루어지고 있다. Kodak과 TDK에서는 color filter를 사용한

TFT 구동방식인 OLED의 가능성이 발표되었다[4,5]. 오늘날 OLEDs 연구의 중요한 과제는 발광효율의 향상, 수명의 연장, 대면적 소자의 제작이다. 이를 위해서 전기 광학적 특성 및 구동시 안정성의 향상 그리고 메커니즘 규명을 통한 수명 향상에 대한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 OLEDs내 정공 주입층으로 쓰인 copper(II)-phthalocyanine (CuPc)의 결정성장 특성에 따른 전도 특성 및 광전류 증폭에 대한 연구 수행하였다. CuPc의 전하 이동 및 전자 전도 특성은 grain의 성장 특성 및 자유 전하 밀도에 의존한다[6,7]. 따라서 OLEDs 내의 전자 전도 특성을 높이기 위하여 각 층에 여기되는 특정 광원을 조사하였고 전류-전압 특성이 개선된 OLEDs를 제작할 수 있었다.

#### 2. 실험 방법

각 층의 모든 유기물 박막은  $\sim 10^{-6}$  Torr에서 열 증착법을 이용하여 제작하였다. 소자의 기판은

\* : 서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동 서강대학교,  
Fax : 02-715-8429  
Corresponding Author : klee@ccs.sogang.ac.kr)  
\*\* : 군산대학교 물리학과  
\*\*\* : 표준연구소

2002년 10월 1일 접수, 2002년 10월 29일 1차 심사완료,  
2003년 1월 20일 2차 심사완료, 2003년 3월 14일 최종 심사완료

20 Ω/cm<sup>2</sup>의 면 저항을 갖는 ITO가 코팅된 유리 기판을 사용하였다. ITO 기판은 20 × 20 mm<sup>2</sup> 크기로 절단한 후 에칭하여 사용하였다. 기판 세척은 acetone, alcohol, 증류수의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 기판을 건조시켰다. CuPc, TPD, 그리고 Alq<sub>3</sub>의 단층 박막은 0.4 ~ 0.6 Å/s의 증착 속도에서 150 nm의 두께로 증착하였다.

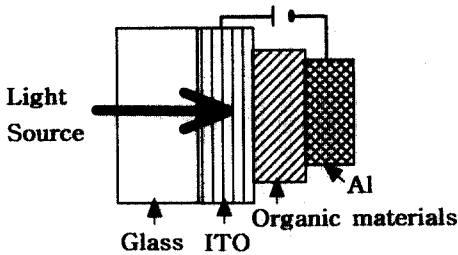


그림 1. 광전류 측정을 위해 제작된 유기물 박막 구조. ITO 방향에서 광원을 조사하였고, ITO는 양극, Al은 음극의 전극으로 사용.

Fig. 1. Structure of the ITO/organic materials/Al device for the photocurrent multiplication. Continuous light was irradiated onto the ITO electrode. ITO electrode was positively biased with respect to the Al electrode.

Photocurrent의 증폭을 측정하기 위해 제작된 소자는 그림 1과 같다. CuPc 박막의 경우 각 전극 사이에 CuPc 층은 150 nm로 증착하였고, OLEDs는 CuPc(20nm), TPD(20nm), Alq<sub>3</sub>(40nm)의 순서로 증착하였다. 각각의 소자에 삽입되어진 CuPc 박막은 상온, 50, 150, 200, 그리고 300 °C로 기판이 가열된 상태에서 제작되었다. 일함수가 4.3 eV인 Al(100nm) 금속을 사용하였고, 증착시 진동수정결정판 (oscillating crystal quartz) 연결된 모니터 (TM 100 -Maxtek)를 통해 두께를 조절하였다.

제작된 OLEDs의 발광 특성은 Spectra View 2000(k-mac)을 이용하여 관측하였다. 유기 단층 박막의 전류-전압 특성은 Keithley 2000 디지털 다중 계측기를 이용하여 측정하였다. 또한 소자에 조

사한 광원으로는 ultraviolet light (Xe Arc lamp: 200 ~800 nm)와 He-Ne laser (632.8 nm,)를 사용하였고, 소자에 전달된 광원의 power는 각각 28 mW와 25mW였다.

### 3. 결과 및 고찰

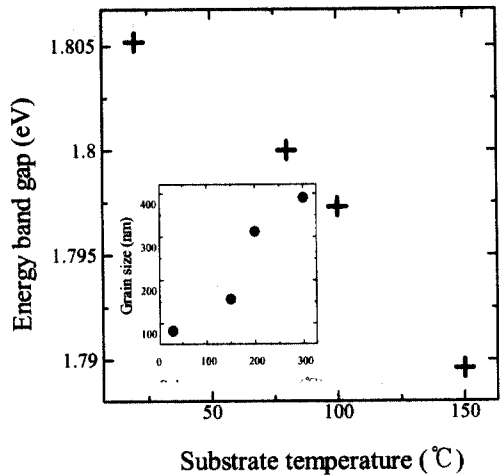


그림 2. CuPc 박막 증착시 기판 온도에 따른 에너지 띠 간격 변화. 삽입 그림은 기판의 온도 변화를 달리하여 성장시킨 CuPc 박막의 grain 크기.

Fig. 2. Energy band gap of CuPc thin films depending on the substrate heat-treatment temperatures. The inset shows the grain size of CuPc thin films depending the substrate heat-treatment temperatures.

그림 2는 CuPc 증착 시 기판 온도에 따라 달리 성장된 CuPc 박막에서 grain과 에너지 띠 간격 변화를 보여준다. 광흡수 스펙트럼으로 관측한 결과 상온에서 150 °C로 기판의 온도가 증가함에 따라 에너지 띠 간격은 1.805 eV에서 1.789 eV로 감소하였다. 그림 2에 삽입된 그림은 기판의 온도를 상온에서 300 °C로 변화시키면서 성장시킨 성장된 CuPc 박막에서 grain과 에너지 띠 간격 변화를 보여준다. 광흡수 스펙트럼으로 관측한 결CuPc 박막

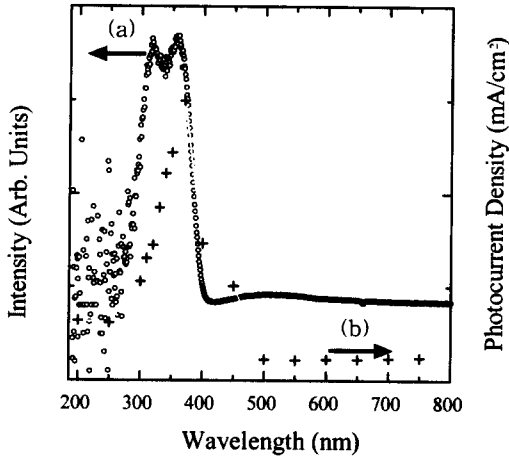


그림 3. 파장에 따르는 (a) TPD의 흡수 스펙트럼과 (b) ITO/ TPD/ Al 소자의 광전류 특성 조사.

Fig. 3. UV-absorption spectrum and photocurrent density of TPD thin film. (a) Open circle represents the absorption spectrum data. (b) Cross represents the photocurrent density of ITO/TPD/Al.

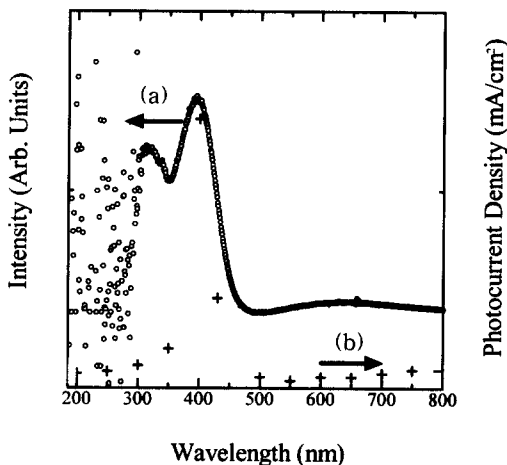


그림 4. (a) Alq<sub>3</sub>의 흡수 스펙트럼과 (b) ITO/Alq<sub>3</sub>/Al 소자의 광전류 특성 조사.

Fig. 4. (a) Absorption spectrum of Alq<sub>3</sub> thin film and (b) photocurrent density of ITO/Alq<sub>3</sub>/Al depends on UV-irradiation.

의 결정 특성을 grain 크기 변화로 나타낸 것이다. grain 크기의 측정은 SEM을 통하여 관측하였다. SEM으로 관측한 결과 평균 grain 크기는 각 온도 증가에 따라 70 nm에서 400 nm로 증가하였다[8]. 또한 온도 변화에 따라 grain의 성장 방향이 변화하였음을 확인하였다[9].

그림 3은 정공 수송층인 TPD 박막의 UV-흡수 스펙트럼 및 ITO/TPD/Al 소자의 광전류 특성을 나타내었다. 최대 흡수는 357 nm에서 관측되었다. ITO/TPD/Al로 구성된 소자에 UV-광원을 이용하여 200 nm 부터 800 nm의 파장까지 50 nm의 간격으로 시료에 조사한 조건에서 측정된 전류-전압 밀도 특성은 370 nm에서 전류 증폭이 최대가 되었음을 관측되었다.

그림 4는 Alq<sub>3</sub> 박막의 UV-흡수 스펙트럼 및 ITO/Alq<sub>3</sub>/Al로 구성된 소자의 광전류 특성을 나타내었다. 피크 조사시 최대 흡수도 피크는 392 nm에서 나타났다. 200 nm에서 800 nm 까지 50 nm의 파장 간격으로 이들 소자에 광원을 조사한 결과 400 nm에서 최대 전류 증폭이 관측 되었다[10]. 위 결과에서 특정 400 nm 파도의 광원에서 Alq<sub>3</sub> 층의 증폭이 최대로 일어남을 확인할 수가 있었다.

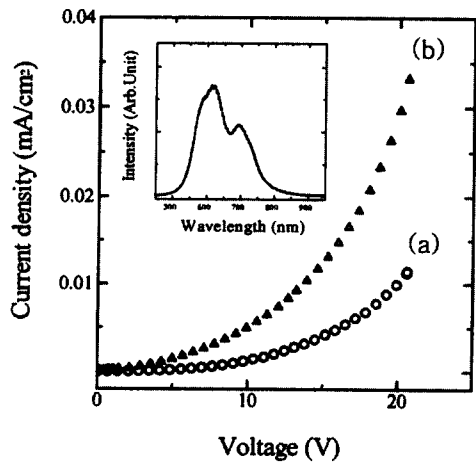


그림 5. (a) ITO/CuPc/Al 소자의 전압-전류 밀도 특성 및 (b) ITO의 방향에서 632.8 nm의 광원을 조사할 때 전류 밀도-전압 특성.

Fig. 5. Typical current density voltage characteristics of ITO/CuPc/Al devices (a) without irradiation and (b) with a light irradiation with 632.8 nm. The inset shows a UV-absorption spectrum of CuPc thin film.

그림 5의 삽입 그림은 CuPc 박막의 UV-흡수 스펙트럼이다. 파장 616 nm 에서 최대 흡수 파장이 나타났고, ITO/CuPc/Al로 구성된 박막에서 최대 광전류 특성은 632.8 nm에서 관측되었다. 따라서 본 실험에서는 CuPc의 여기 광원으로 632.8nm 파장의 He-Ne laser를 사용하여 ITO/CuPc/Al 소자 내 전류 특성과 He-Ne laser를 조사한 후 소자 내 광전류 증폭을 관측하였다. 그림 5는 ITO/CuPc/Al로 구성된 박막에 대한 광전류-전압 특성 측정 결과이다. 인가전압 20 V에서 각각의 소자에 대한 전류 밀도는 0.01 mA/cm<sup>2</sup>에서 0.03 mA/cm<sup>2</sup>로 약 3배 정도 증가하였다. 전류-전압 특성에 이와 같은 차이를 보이는 것은 He-Ne laser의 특정 파장 광원이 CuPc 박막의 여기 전하를 증가하여 소자 내 전도 특성을 높여 주었기 때문이다. 증폭된 자유 전하는 CuPc와 Al 사이에 존재하는 trap 준위를 채워주기 때문에 CuPc와 Al 사이에 높은 전기장이 형성되었기 때문에 space charge limited current (SCLC)로 구조적 변화가 일어났기 때문이다[7].

그림 6은 CuPc 박막을 정공 주입층으로 삽입한 ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 구조인 OLEDs의 전류-전압 및 광전류 증폭 특성 관측 결과이다. 정공주입층 CuPc 박막은 상온에서 제작하였고, OLEDs의 ITO면에 400 nm와 He-Ne laser 632.8 nm의 광원을 각각 그리고 동시에 조사한 후에 전류-전압 특성을 관측하였다. 이들 각각의 광원은 TPD와 Alq<sub>3</sub>, 그리고 CuPc 소자 내 전하를 여기하기 위하여 조사한 것이다. OLEDs에 400 nm의 광원을 조사하여 준 경우 Alq<sub>3</sub> 층의 전하가 여기되어 증가된 전류 특성을 관측할 수 있었다. 이들결과는 Alq<sub>3</sub>의 여기 전하가 Al과의 계면에 존재하는 trap 준위를 채워주어 tunneling에 의한 구조적 변형을 만들어 전도특성을 높여 주었기 때문이다. 그리고 OLEDs에 400 nm 및 632.8 nm의 광원을 동시에 조사하여 관측한 전류-전압 특성은 400 nm 광원만을 조사한 전류 값과 같은 전도 특성을 보여준다. 이는 632.8 nm의 광원에 의해 여기된 CuPc의 자유 전하가 정공 이동도에는 영향을 받지 않아 재결합된 정공-전자 쌍에는 영향을 미치지 못했다.

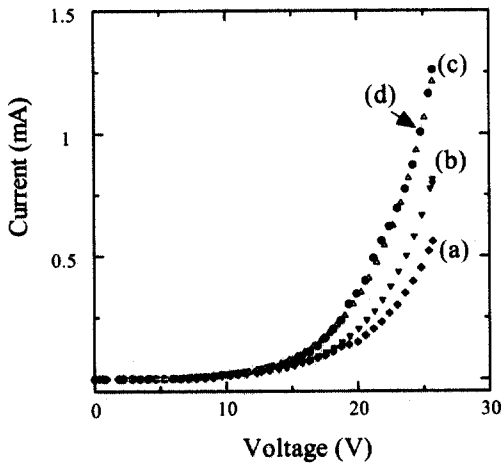


그림 6. 상온에서 증착한 CuPc 박막을 삽입한 유기발광소자의 (a) 전류-전압 특성과 (b) He-Ne laser(632.8 nm) (c) 400 nm 그리고 (d) 632.8 + 400 nm을 동시에 OLED에 조사하여 측정된 전류-전압 특성.

Fig. 6. Typical current-voltage characteristics of OLEDs (a) without an irradiation (b) with a He-Ne laser(632.8 nm), (c) 400 nm, (d) He-Ne laser(632.8 nm) + 400 nm CuPc layer was prepared at room temperature.

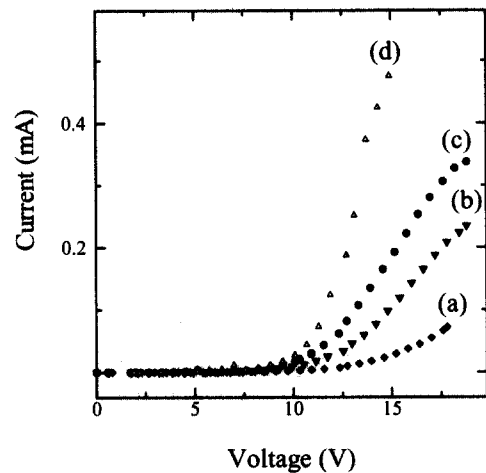


그림 7. 50 °C에서 증착한 CuPc를 삽입시킨 OLEDs의 (a) 전류-전압 특성, (b) 632.8 nm, (c) 400 nm 그리고 (d) 632.8 + 400 nm을 동시에 조사하여 광전류-전압 특성.

Fig. 7. Typical current-voltage characteristics of OLEDs (a) without irradiation and (b) with monochromatic light of 632.8 nm, (c) 400 nm, (d) 632.8 nm + 400 nm CuPc layer was prepared at 50°C.

그림 7은 50 °C에서 증착시킨 CuPc 박막을 정공 주입층으로 구성한 OLEDs의 전류-전압 특성결과이다. OLEDs 내에 400 nm 및 632.8 nm의 광원을 동시에 조사한 준 결과 광전류 증폭 특성이 최대가 됨을 관측하였다. 이는 632.8 nm의 특정 광원으로 정공이 증폭된 전하와 결합한 것으로 볼 수 있다. CuPc 박막의 grain 성장결정에 의하여 이동도가 증가되고[11], 정공이 400 nm 및 632.8 nm의 광이 조사되었을 때 OLEDs의 전류-전압 측정값이 증가 했음을 관측할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 정공주입층 CuPc 결정성에 따른 정공이동도의 변화 및 광원에 의한 광전류 특성을 CuPc 결정성장을 변화하여 구성한 OLEDs의 전류-전압 특성으로 정공의 이동도 및 발광 영역층 내 재결합 비율을 알아볼 수 있었다. 또한 OLEDs에 400 nm 와 632.8 nm의 광원 조사로 TPD 와 Alq<sub>3</sub> 그리고 CuPc의 자유 전하가 여기되어 trap 준위를 빠르게 채워 tunneling에 의한 구조적인 변화가 일어남을 관측할 수 있었다. 따라서 본 실험은 에너지 준위와 정공 주입층의 결정성장을 통해 정공 이동도의 변화가 OLEDs 내에 미치는 영향을 관측할 수 있었고, 광조사에 의한 광전류 증폭을 OLEDs내에서 조사할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년 서강대학교 특별연구비 지원 및 한국과학재단 목적기초 연구(R01-2001-000-00042-0) 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, p. L269, 1988.
- [2] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhances electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 152, 1997.
- [3] F. Li, H. Tang, J. Anderegg, and J. Shinar, "Fabrication and electroluminescence of double layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 1233, 1997.
- [4] 설창, H. Zheng, 김용태, "유기EL디스플레이 및 유기 레이저", 전기전자재료학회지, 15권, 1호, p. 13, 2002.
- [5] 박용필, 강희소, 고영혁, "평판디스플레이의 시장 전망 및 전략", 전기전자재료학회지, 15권, 1호, p. 22, 2002.
- [6] J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Diametric structure of a copper phthalocyanine polymorph", J. Phys. Chem., Vol. 77, p. 477, 1973.
- [7] M. Hiramoto, K. Nakayama, I. Sato, H. Kumaoka, and M. Yokoyama, "Photocurrent multiplication phenomena at organic/metal and organic/organic interfaces", Thin Solid Films, Vol. 331, p. 71, 1998.
- [8] 한우미, 임은주, 이정윤, 김명식, 이기진, "정 주입층 특성에 따른 발광층에서의 재결합 영역 변화", 전기전자재료학회논문지, 14권, 8호, p. 675, 2001.
- [9] 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., Vol. 205, p. 274, 2003.
- [10] K. Nakayama, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, "Photocurrent multiplication at organic/metal interface and surface morphology of organic films", J. Appl. Phys., Vol. 87, p. 3365, 2000.
- [11] 임은주, 이기진, 한우미, 이정윤, 차덕준, 이용산, 김진태, "정공 주입층 copper(II)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 2호, p. 113, 2003.