정공 수송층 재료에 따른 OLED의 전기적 특성

<u>심상민</u>*, 한현석*, 김원종*, 류부형**, 이종용*, 홍진웅* 광운대*, 동국대**

Electrical Characteristics of OLED depending on Hole Transport Layer materials

Sang-Min Shim^{*}, Hyeon-Seok Han^{*}, Won-Jong Kim^{*}, Boo-Hyung Ryu^{**}, Jong-Yong Lee^{*}, Jin-Woong Hong^{*} Kwangwoon University^{*}, Dongguk University^{**}

Abstract – In this study, we investigated about the effect of hole transport layer materials(α -NPD, TPD) depending on the electrical properties of organic light emitting diode. In deposition method, we used thermal evaporation and it was a method for performing thin film by attaching vaporizing a molecule to substrate in a high thermal and vaccum. We analyzed luminance, current density, external quantum efficiency and current efficiency in 40 [nm] as optimization thickness of α -NPD and TPD. In result of experiment, maximum luminance of TPD had 1.1 times higher than α -NPD, but α -NPD had luminance, external quantum efficiency, and current efficiency higher than TPD in low operating voltage.

1. 서 론

21세기에 들어서면서 별도의 광원을 필요로 하고 밝기, 콘트라스트, 시야각, 대면적화 등에 기술적 한계가 있는 LCD 대신 얇고, 가벼우며, 낮은 구동전압과 자체발광, 빠른 응답 시간, 높은 휘도, 넓은 시야각, 유 연성을 가진 차세대 디스플레이로 주목받고 있는 OLED(Organic Light Emitting Diode)는 현재 디스플레이 및 조명 시장에서 다양한 응용 분 야로 인하여 제품화가 다양하게 진행되고 있으며 가장 중요한 가격 경 쟁력을 확보하기 위하여 재료기술, 공정 기술, 및 소자 기술 등의 개발 이 활발하게 이루어지고 있다. OLED 소자는 전기에너지를 빛에너지로 전환하는 유기 전자 소자로서 양극(ITO)과 음극(AL)사이에 발광물질이 포함되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극으로부터는 정공이 주입되며 음극으로 부터는 전자가 주입이 되어 발광물질이 빛을 방출하게 된다. 전극으로부터 발광물질로의 정공과 전자의 주입을 원활하게 하기 위해 양극과 발광층(EML) 사이에 정공 주입층(HIL)과 정공 수송층(HTL)이 도입되며 음극과 발광층 사이에는 전자 주입층(EIL)과 전자 수송층 (ETL)이 도입된다. 정공주입을 원할히 하기 위해서 정공 주입층과 정공 수송층은 발광층과 양극의 중간에 해당하는 HOMO(highest occupied molecular orbital)를 가져야 하며, 전자 수송층 과 전자 주입층은 음극 으로부터 발광층으로의 전자 전달을 원할히 하기 위해여 음극과 발광층 의 중간에 해당하는 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)를 가 져야 한다. 전극으로부터 주입되는 정공과 전자의 양에 따라 소자에서 나오는 휘도와 특성들이 결정되게 되며 정공과 전자의 양은 유기물의 에너지 준위에 따라 달라지 게 된다. 본 논문에서는 정공수송재료인 α -NPD, TPD의 최적의 두께를 찾아 소자에 적용하여 OLED 소자의 전 기적 특성이 어떻게 변하는지에 대하여 설명하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실 험

본 실험에서 양극으로 사용된 ITO(Indium Tim Oxide)는 8 [Ω/□] 170 [nm]의 두께를 사용하였고 100×100 [mm²] 크기로 자른 후 양극으 로 사용하는 부분을 5 [mm] 크기로 데이핑 하고 나머지 부분을 염산 (Hydrochloric acid)과 질산(Nitric acid)을 3:1의 비율로 혼합한 용액의 증기에 25분간 노출 시켰다. 25분 후 테이핑 한 것을 뜯어낸 후 20×20 [mm²] 크기로 자른 후 아세톤(Acetone)에 20분간 60 [℃]의 온도로 초 음파 세척을 실시하였다. 20분후 과산화수소(Hydrogen peroxide)와 암모 니아(Ammonia)와 증류수(Distilled water)를 1:1:5의 비율로 혼합한 용액 에 60분간 60 [℃]의 온도로 초음파 세척을 실시하였다. 60분후 아세톤 과 이소프로필알코을(Isopropyl alcohol)에 각각 20분간 60 [℃]의 온도로 초음파 세척을 실시한 후 마지막으로 증류수에 20분간 60 [℃]의 온도로 초음파 세척을 실시한 후 질소 가스로 건조하였다. 증착 방법은 진공 열 증착법(thermal evaporation)을 사용 하였다. 열 증착법은 고온, 고진공

에서 분자를 기체화 시켜 기판에 부착시켜 박막을 형성하는 방법으로 고진공에서 증착하므로 불순물에 대한 영향을 최대한 줄일 수 있고 박 막의 미세결함을 줄일 수 있다. 실험에서 사용한 소자의 구조는 ITO/HTL(TPD,α-NPD)/Alq3/LiF/Al 이고 그림1에 나타내었으며 정공 수송층(HTL)으로 사용한 α-NPD, TPD를 증착한 소자의 전기적 및 광학적 특성을 조사하기 위하여 5×10⁻⁶ [Torr]의 진공도에서 증착속 도를 각각 1.3 [Å/s], 2.5 [Å/s]로 두께를 40 [nm] 증착한 후에 발광 물 질 Alq3를 증착속도 2.5 [Å/s]로 두께를 60 [nm] 증착하고 전자 주입층 (EIL)으로 사용되는 LiF를 증착속도 1.0 [Å/s]로 0.5 [nm] 증착하였다. 마지막으로 음극으로 사용하는 AI도 5×10⁻⁶ [Torr] 진공도에서 1.0 [Å/s] 의 속도로 천천히 10 [nm]를 증착 한 후 12.5 [Å/s] 속도로 올려 총 100 [nm]를 증착 하였다. 그리하여 완성된 유기 발광 다이오드 소자의 특성 은 전압-전류-휘도를 측정하였다. 측정 자비로는 Keithlev 6517 electrometer, Keithley 6485 electrometer, 전원공급기 로는 Vupower사의 Programmable 를 사용하여 측정 하였다. 기기 제어 프로그램은 자체 제작한 Lab-view 소프트웨어를 사용하여 전압, 전류, 휘도를 측정하였다.

Γ		
		Al (100 nm)
	/	LiF (0.5 nm)
孑		Alq ₃ (60 nm)
		α–NPD/TPD (40 nm)
ITO/Glass		

<그림 1> OLED의 소자구조

2.2 결과 및 고찰

그림 2는 정공 수송 재료인 α-NPD 와 TPD를 사용한 소자의 인가전 압에 따른 휘도 특성을 나타낸 그림이다.



<그림 2> 전압에 따른 휘도 특성

측정결과 α-NPD의 동작 개시 전압은 4.25 [V]에서 부터 빛이 발하기 시작 하여 9.75 [V]에서 최대 휘도 값 7441 [cd/m²]값을 얻었다. 그리고 TPD의 동작 전압은 5 [V]에서 부터 빛이 발하기 시작하여 11 [V]에서 최대 휘도 값 8014 [cd/m²]를 얻었다. 그리하여 최대 휘도 값은 TPD가 α-NPD보다 1.1배 높 지만 같은 동작 전압에서 봤을 때 α-NPD가 TPD보다 낮은 동작 전압에서 휘도가 더 크다는 것을 확인하였다.



<그림 3> 전압에 따른 전류밀도 특성

그림 3은 정공 수송 재료인 α-NPD 와 TPD의 인가전압에 따른 전류 밀도 특성을 나타낸 그림이다. 측정결과 α-NPD의 전류 밀도는 4.25 [V] 에서부터 부성영역이 나타나는 것을 보아 이때 빛이 발하기 시작하는 것을 알 수 있었고 TPD의 전류 밀도는 5 [V]에서부터 부성영역이 나타 나는 것을 보아 이때 빛이 발하기 시작함을 알 수 있었다. 결과적으로 α-NPD 가 TPD보다 전류 밀도가 낮고 낮은 전압에서부터 빛이 발하기 시작 한 다는 것을 확인하였다.



<그림 4> 전압에 의한 전류효율 특성

그림 4는 정공 수송 재료인 α-NPD 와 TPD의 인가전압에 따른 전류 효율 특성을 나타낸 그림이다. α-NPD의 전류 효율은 4.25 [V]에서 증 가하여 7.75 [V]에서 최대 효율 4.19 [cd/A]를 나타내었고 TPD의 전류 효율은 3.75 [V]에서 증가하여 10.25 [V]에서 최대 효율 4.21 [cd/A]를 나타내었다. 따라서 전류 효율 또한 α-NPD가 TPD보다 전류 효율이 우 수함을 확인하였다.



<그림 5> AFM 사진

그림 5는 유기 발광 다이오드의 박막의 표면 특성이 소자에 미치는 영 향을 조사하기 위하여 AFM 사진으로 분석한 그림이다. TPD의 표면 거칠기는 0.701 [nm]이고 α-NPD의 표면 거칠기는 0.666 [nm]이다. TPD보다 낮은 α-NPD의 표면 거칠기가 정공 수송을 도와 발광층에서 정공과 재결합하는 비율을 상승 시키는데 있어 TPD 보다 큰 효율 개 선에 기여하는 것으로 사료된다.



<그림 6> 전류밀도에 따른 전류효율 특성

그림 6은 정공 수송 재료인 α-NPD 와 TPD를 사용한 소자의 전류 밀 도에 따른 전류 효율 특성을 나타낸 그림이다. 전류 밀도가 낮은 부분에 서 전류 효율이 급격히 증가하다가 어느 수준에 도달하면 전류 효율이 전류밀도에 무관하게 거의 일정함을 확인할 수 있었다. α-NPD의 전류 밀도 값이 52 [mA/cm²]에서 4.19 [cd/A]를 얻었고 TPD의 전류 밀도 값은 125 [mA/cm²]에서 4.21 [cd/A]를 얻었다. 따라서α-NPD가 TPD보다 낮은 전류 밀도에서 더 큰 전류 효율 값을 가진다는 것을 확인 하였다.

3. 결 론

진공 열 증착법으로 ITO/HTL(α-NPD, TPD)/Alq₃/liF/Al 구조로 유 기발광다이오드소자를 만들어 정공 수송 재료인 α-NPD, TPD의 전기적 특성을 비교해 본 결과 α-NPD의 전류 효율은 4.25 [V]에서 증가하여 7.75 [V]에서 4.19 [cd/A]의 값을 얻었고 전류 밀도는 4.25 [V]에서 부성영역이 발생했으며 이 때 부터 발하기 시작한 빛은 9.75 [V]에서 7441 [cd/m²]의 휘도 값을 얻었다. 또한 TPD의 전류 효율은 3.75 [V]에서 7441 [cd/m²]의 휘도 값을 얻었다. 또한 TPD의 전류 효율은 3.75 [V]에서 7441 [cd/m²]의 일~에서 4.21 [cd/A]의 값을 얻었고 전류 밀도는 5 [V]에서 부성영역이 발생했으며 이 때 부터 발하기 시작한 빛은 11 [V]에서 8014 [cd/m²]휘도 값 을 얻었다. AFM 사진으로 분석한 TPD보다 낮은 α-NPD의 표면 거칠기도 정공 수송을 도와 발광층에서 정공과 재결합하는 비율을 상승시켜 TPD 보 다 큰 효율 개선에 기여하는 것으로 사료된다. 결과적으로 TPD의 최대 휘 도 값은 크지만 α-NPD가 저전압으로 큰 효율을 가진다는 것을 확인하였 다.

[감 사 의 글]

본 과제 결과물은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원인력양성 사업의 연구결과입니다.

[참 고 문 헌]

[1] K. Yamashita, T. Mori, T. Mizutani, H. Miyazaki, T. Takeda, "EL properties of organic light-emitting-diode using TPD derivatives with diphenylstylyl groups as hole transport layer", Thin solid Films. Vol. 363, pp. 33-36, 2000

[2] S. L. M. van Mensfoort, V. Shabro, R. J. de Vries, R. A. J. Janssen, and R. Coehoorn, "Hole transport in the organic small molecule material α -NPD: evidence for the presence of correlated disorder", Apply. Phys. Vol. 107, p. 113710, 2010

[3] S. H. Chang, C. Y. Wen, Y. H. Huang, and Y. K. Kuo, "Numerical simulation on white OLEDs with dotted-line doped emitting layers", Proc of SPIE. Vol. 7213, p. 72131J-1, 2009

[4] T. Kido, A. Oda, J. Kido "Impedance Spectroscopy of ITO/ α -NPD/Alq_3/LiF/Al Organic Light-Emitting Diodes", Lasers and Electro-Optics. pp. 1115-1116, 2005