

정공주입층재료 Teflon-AF와 전자주입층재료 Li_2CO_3 의 층수 변화에 따른 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성

강용길¹, 홍진웅^{1,a}

¹ 광운대학교 전기공학과

Electrical and Optical Properties of OLEDs Depending on the Layer Change of HIL Teflon-AF and EIL Li_2CO_3

Yong-Gil Kwang¹ and Jin-Woong Hong^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 137-701, Korea

(Received November 4, 2013; Revised November 22, 2013; Accepted November 28, 2013)

Abstract: It was firstly found in 1st group element. Recently, it has been reported on the improvement of efficiency of the OLEDs by introducing thin layer of some carbonate materials of alkali metal. In order to improve the efficiency of OLEDs which is one of the next generation displays, we have studied the electrical characteristics of the device depending on the thickness ratio of the hole-injection layer to the electron-injection layer. Teflon-AF was used as the hole-injection material, and alkali-metal carbonates of Li_2CO_3 were used as the electron-injection materials. To obtain a proper thickness ratio, we manufactured. Four types of devices with the thickness ratio of HIL to EIL were made to be 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2, and 4 : 1. The results of electrical and optical properties showed that the device with the thickness ratio of 4 : 1 is the most excellent result. In addition, to prepare a four-layer device by inserting the α -NPD is a hole transporting material was compared with three-layer element. As a result, the maximum luminance, the maximum luminous efficiency, maximum external quantum efficiency of about 124 [%], 164 [%], 106 [%] improve was confirmed.

Keywords: Teflon AF, Li_2CO_3 , Electron-injection layer, Hol-injection layer, OLEDs

1. 서 론

유기 발광 다이오드 (organic light-emitting diodes, OLEDs)는 빠른 응답 속도, 넓은 시야각을 가지며, 박막 형으로 제조가 가능하여 차세대 디스플레이

이 소자로서 관심을 받고 있다. 또한 조명 등에 응용될 것으로 기대되고 있다 [1,2]. 최근 1족 원소 중 알칼리 금속 카보네이트 계열의 물질을 얇은 박막으로 삽입하여 효율 개선에 기여하는 것으로 보고되고 있다 [3-6]. OLED는 양(+)극으로 ITO (indium tin oxide)를 음(-)극으로 Al이나 Mg, Ag 같은 일함수가 낮은 금속을 사용하고 양(+)극과 음(-)극 사이에 유기물 층을 삽입한 구조로 되어있다 [7,8]. 발광은 양(+)극과 음(-)극으로부터 정공과 전자가 발광층으로 주입되고 정공과 전자가 여기 상태를 거쳐 다시 재결합함으로써

a. Corresponding author; ealab@kw.ac.kr

서 발광된다 [1,9]. 본 논문에서는 OLEDs의 전기적·광학적 특성을 향상시키기 위하여 정공 주입층 재료인 Teflon-AF와 전자 주입층 재료인 Li_2CO_3 의 두께 비율에 따른 유기발광다이오드의 특성을 연구하였다. 두께 비에 따른 최적의 특성을 찾기 위하여 정공 주입층과 전자 주입층의 두께 비율을 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2, 4 : 1의 4종류의 소자를 제작하여 전기적·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하고, 이 중 최적의 조건에서 정공 수송층이 α -NPD를 삽입한 4층 소자를 제작하고, 비교 분석한 결과를 소개하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 전극 및 실험

2.1.1 전극

양(+) 전극으로 ITO (indium tin oxide) 기판은 표면 저항 약 $8 [\Omega/\text{sq}]$ 인 것을 사용하였고, 전기 절연 테이프를 사용하여 연구실에서 직접 patterning과 etching을 하였다. $380 [\text{mm}] \times 400 [\text{mm}]$ 크기의 ITO 유리를 $100 [\text{mm}] \times 100 [\text{mm}]$ 크기로 전용 cutter를 사용하여 자른 후 다시 $20 [\text{mm}] \times 20 [\text{mm}]$ 의 크기로 잘랐다 [10]. 폭 5 [mm]의 전기 절연 테이프를 사용하여 ITO 전극으로 사용될 부분에 부착한다. 그리고 염산 (HCl)과 질산 (HNO_3)를 부피비 3 : 1로 섞어 왕수를 만든다. 이때 발생하는 증기를 이용하여 전기 절연테이프가 부착된 부분을 제외한 나머지 부분의 ITO를 식각 처리한다 [11]. 이때 ITO와 왕수와의 이격 거리는 약 20 [mm]이며, 식각 처리 시간은 20 [min]으로 식각 처리를 한 후 흐르는 물로 세척한다. 물기를 질소 가스로 완전히 제거 후 포토 캐리어에 담고 세척의 과정을 거친다 [10,11]. Patterning과 etching 및 세척 과정을 마친 ITO의 모양은 그림 1과 같다.

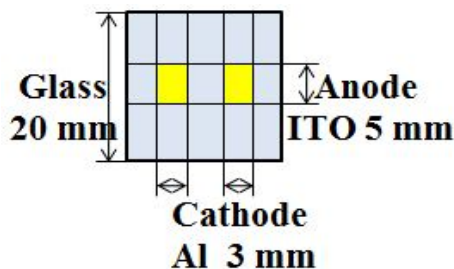


Fig. 1. ITO patterning shape.

2.2 실험

본 실험에서 유기물 및 음(-)전극의 증착 방법은 vacuum thermal evaporation 방법을 사용하였다. 열 증착법은 고온, 고진공에서 물질을 분자로 기체화시켜 기판에 부착시켜 박막을 형성하는 방법으로 고진공에서 증착하므로 불순물에 대한 영향을 최대한 줄일 수 있고 박막의 미세 결함을 줄일 수 있는 장점이 있다. 진공 증착 장비에서 진공 열 증착을 할 유기물질을 넣고 저진공 $1.2 \times 10^{-2} [\text{Torr}]$ 을 잡은 다음 $5 \times 10^{-7} [\text{Torr}]$ 의 고진공에서 전류를 제어하여 보트의 온도를 조정하여 유기물을 증착하였다 [12].

2.2.1 소자의 제작

그림 2의 (a)와 (b)는 OLEDs 소자의 3층과 4층 구조를 나타낸 것으로 기본 3층 구조 (ITO 170 [nm]/Teflon AF 4 [nm]/ Alq_3 96 [nm] / Li_2CO_3 1 [nm] /Al 100 [nm])를 제작, 그리고 4층 구조 (ITO 170 [nm]/Teflon-AF 4 [nm]/TPD 36 [nm]/ Alq_3 60 [nm]/ Li_2CO_3 1 [nm]/Al 100 [nm])의 소자를 제작하였다.

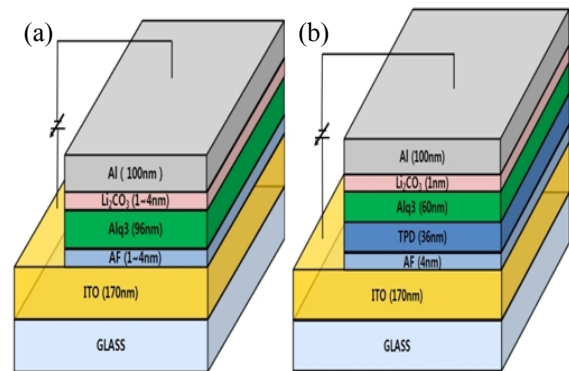


Fig. 2. Structure of the device. (a) three-layer and (b) four-layer.

정공 주입 물질인 Teflon-AF는 $0.1 \sim 0.2 [\text{Å}/\text{s}]$ 의 증착 속도로 두께 4 [nm], 정공 주입 물질인 α -NPD는 $0.3 \sim 1.2 [\text{Å}/\text{s}]$ 의 증착 속도로 두께 36 [nm], 발광 물질인 Alq_3 는 $2.5 [\text{Å}/\text{s}]$ 의 증착 속도로 두께 60 [nm](4층)와 95 (3층) [nm], 전자 주입 물질인 Li_2CO_3 는 $0.2 [\text{Å}/\text{s}]$ 의 증착 속도로 두께 1 [nm]로 증착하였다. 음(-) 전극은 Aldrich사의 99.99 [%] Al을 사용하여 텅스텐

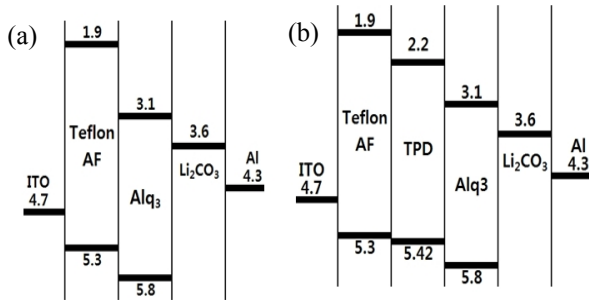


Fig. 3. Energy band diagram. (a) three-layer and (b) four-layer.

보트로 두께 100 [nm]로 증착하였다. 또한 소자의 전극 면적은 마스크를 이용하여 3×5 [mm²]의 크기로 제작하였다. 그림 3의 (a)와 (b)는 3층과 4층 소자의 에너지 밴드도로 각 물질의 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)의 값을 나타내었다. 정공 주입 물질인 Tefflon-AF가 5.3 eV, 1.9 eV이고, 정공 수송 물질인 α -NPD가 5.42 eV, 2.42 eV, 발광 물질인 Alq₃가 5.8 eV, 3.1 eV이며, 전자주입물질인 Li₂CO₃는 3.6 eV로 된다. 이것은 Li₂CO₃를 고진공에서 열 증착을 하면 산화물에서 CO₂ 가스로 배출되어 반도체 특성으로 변화된다. 그리고 일함수가 4.3 [eV]인 음전극 Al의 페르미 준위에서 전자가 Li₂CO₃의 페르미 준위로 쉽게 이동하여 전기전도에 기여함을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 3층 소자

그림 4는 전압에 따른 전류밀도와 휘도 특성을 나타낸 그림으로 측정 결과 전류밀도 특성은 정공 주입층 (Tefflon-AF)과 전자 주입층 (Li₂CO₃)의 두께비가 1 : 4일 때 약 4.75~5.25 [V]에서 부성 영역이 나타나고 두께비 2 : 3일 때 약 3.75~5 [V]에서 부성 영역이 나타나고 두께비 3 : 2일 때 4~5.75 [V]에서 부성 영역이 나타나며 두께비 4 : 1일 때 약 3~4.5 [V]에서 부성 영역이 나타남을 확인하였다. 전압에 따른 휘도 특성은 정공 주입층과 전자 주입층의 두께비가 1 : 4일 때 10 [V]에서 약 1,879 [cd/m²], 2 : 3일 때 11.75 [V]에서 약 2,656 [cd/m²], 3 : 2일 때 9.75 [V]에서

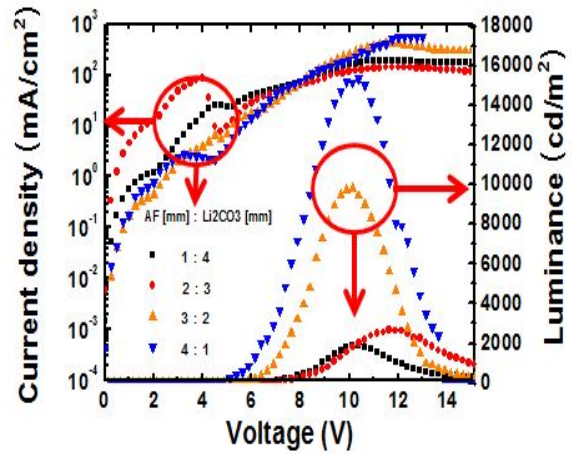


Fig. 4. Luminance characteristics and current density according to the voltage.

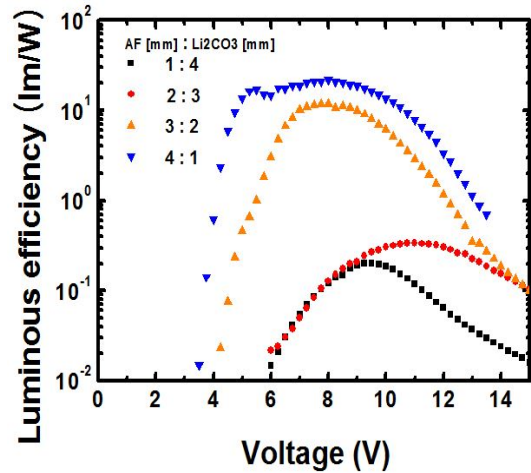


Fig. 5. Luminous efficiency characteristic according to the voltage.

약 9,806 [cd/m²], 4 : 1일 때 10.26 [V]에서 약 15,363 [cd/m²]의 최고 휘도 값을 얻었다. 이것은 휘도 특성이 가장 우수한 조건인 정공 주입층과 전자 주입층의 두께비 4 : 1일 때가 가장 좋지 않은 특성을 보인 두께비 1 : 4일 때와 비교하여 약 8.18배 증가함을 확인하였다. 이것은 정공 주입층과 전자 주입층의 공동 기여로 정공주입과 전자주입이 활성화되고 정공과 전자의 블로킹 현상으로 정공과 전자의 재결합 확률이 상승하여 전기적·광학적 특성이 크게 향상된 것으로 사료된다.

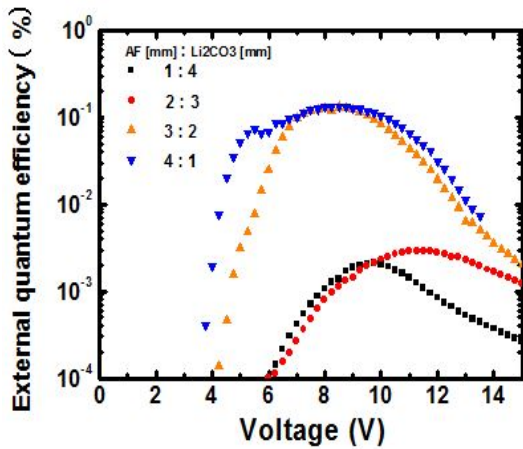


Fig. 6. External quantum efficiency characteristics according to the voltage.

그림 5는 전압에 따른 발광효율 특성을 나타낸 그림으로 측정 결과 정공 주입층 (Teflon-AF)과 전자 주입층 (Li₂CO₃)의 두께비가 1 : 4일 때 9.5 [V]에서 약 0.20 [lm/W], 2 : 3일 때 11 [V]에서 약 0.34 [lm/W], 3 : 2일 때 7.75 [V]에서 약 11.89 [lm/W], 4 : 1일 때 8 [V]에서 약 21.95 [lm/W]의 값을 얻었다. 이것은 발광효율 특성이 가장 우수한 조건인 정공 주입층과 전자 주입층의 두께 비 4 : 1일 때가 가장 좋지 않은 특성을 보인 두께 비 1 : 4일 때와 비교하여 최대 발광효율 전압이 1.5 [V] 낮아졌으며, 최대 발광효율 값 또한 약 110배 증가함을 확인하였다. 이것은 정공 주입층과 전자 주입층의 공동 기여로 정공주입과 전자주입이 활성화되고 정공과 전자의 블로킹 현상으로 정공과 전자의 재결합 확률이 상승하여 광학적 특성이 크게 향상된 것으로 사료된다.

그림 6은 전압에 따른 외부양자 효율 특성을 나타낸 그림으로 측정 결과 정공 주입층 (Teflon-AF)과 전자 주입층 (Li₂CO₃)의 두께비가 1 : 4일 때 9.75 [V]에서 약 0.002 [%], 2 : 3일 때 11.5 [V]에서 약 0.003 [%], 3 : 2일 때 8.5 [V]에서 약 0.13 [%], 4 : 1일 때 8 [V]에서 약 0.18 [%]의 값을 얻었다.

이것은 휘도 특성이 가장 우수한 조건인 정공 주입층과 전자 주입층의 두께비 4 : 1일 때가 가장 좋지 않은 특성을 보인 두께비 1 : 4일 때와 비교하여 90 배 증가함을 확인하였다. 이것은 정공 주입층과 전자 주입층의 공동 기여로 정공주입과 전자주입이 활성화되고 정공과 전자의 블로킹 현상으로 정공과 전자의

Table 1. Characteristics due to the thickness ratio.

| HIL | EIL | Maximum luminance (cd/m ²) | Luminescence efficiency (lm/W) | External quantum efficiency (%) |
|-----|-----|----------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | : 4 | 1,879 | 0.20 | 0.002 |
| 2 | : 3 | 2,656 | 0.34 | 0.003 |
| 3 | : 2 | 9,806 | 11.89 | 0.13 |
| 4 | : 1 | 15,363 | 21.95 | 0.18 |

재결합 확률이 상승하여 전기적 특성이 크게 향상된 것으로 사료된다. 그리고 정공 주입층과 전자 주입층의 두께 비율별 특성을 정리하면 표 1과 같다.

3.2 3층과 4층 소자 특성 비교

그림 7은 3층과 4층 소자의 전압에 따른 전류밀도와 휘도 특성을 나타낸 그림으로 측정 결과 전류밀도 특성은 5 [V]를 기준으로 3층 소자가 4층 소자보다 낮은 전류밀도 특성을 가지나 5 [V] 이후로는 비슷한 전류밀도 특성을 가진다. 휘도 특성은 3층 소자가 10.25 [V]에서 15,363 [cd/m²], 정공 수송 물질인 α-NPD를 삽입한 4층 소자가 12 [V]에서 19,036 [cd/m²]으로 4층 소자가 3층소자 보다 약 124 [%] 향상됨을 확인하였다. 이것은 정공 수송 층의 삽입으로 정공의 이동이 활성화 되고 전자의 블로킹으로 전자와 정공의 재결합 확률이 증가하여 광학적 특성이 향상된 것으로 사료된다.

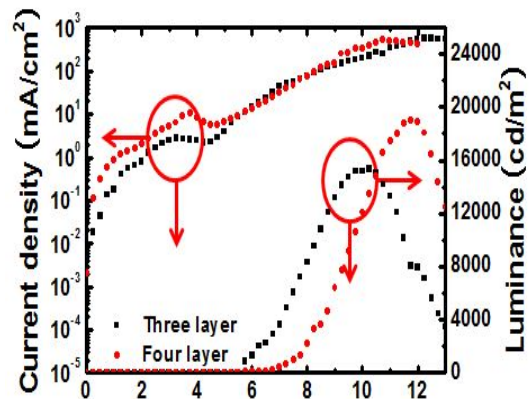


Fig. 7. Luminance characteristics and current density according to the voltage.

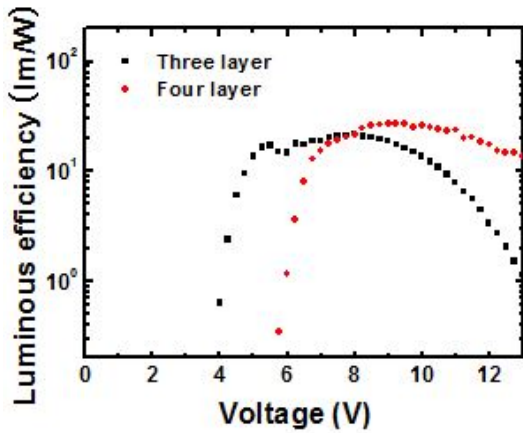


Fig. 8. Luminous efficiency characteristic according to the voltage.

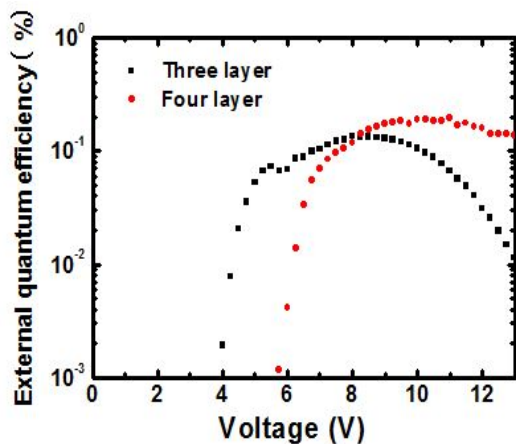


Fig. 9. External quantum efficiency characteristics according to the voltage.

그림 8은 3층과 4층 소자의 전압에 따른 발광효율 특성을 나타낸 그림으로 3층 소자가 8 [V]에서 21.95 [lm/W]이고, 정공 수송 물질인 α -NPD를 삽입한 4층 소자가 9 [V]에서 36 [lm/W]으로 4층 소자가 3층소자보다 약 164 [%] 향상됨을 확인하였다. 이것은 정공 수송층의 삽입으로 정공의 이동이 활성화되고, 전자의 블로킹 작용으로 전자와 정공의 재결합 확률이 증가하여 발광 효율 특성이 향상된 것으로 사료된다.

그림 9는 3층과 4층 소자의 전압에 따른 외부양자 효율 특성을 나타낸 그림으로 3층 소자가 8 [V]에서 0.18 [%]이고, 정공 수송 물질인 α -NPD를 삽입한 4층 소자가 9 [V]에서 0.19 [%]으로 4층 소자가 3층

Table 2. Comparison of the three layer and four layer.

| Layers | Maximum luminance (cd/m ²) | Luminescence efficiency (lm/W) | External quantum efficiency (%) |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 3 Layer | 15,363 | 21.95 | 0.18 |
| 4 Layer | 19,036 | 36 | 0.19 |

소자 보다 약 106 [%] 향상됨을 확인하였다. 이것은 정공 수송 층의 삽입으로 정공의 이동이 활성화되고, 전자의 블로킹으로 전자와 정공의 재결합 확률이 증가하여 외부 양자 효율 특성이 향상된 것으로 사료된다. 그리고 3층과 4층 소자의 특성을 정리하면 표 2와 같다.

4. 결론

유기발광다이오드의 정공 주입층 재료 Teflon-AF와 전자 주입층 재료 Li₂CO₃의 층수 변화에 따른 영향을 조사한 결과 정공주입 재료인 Teflon AF의 두께가 4 [nm], 전자주입 재료인 Li₂CO₃의 두께가 1 [nm]일 때의 전기적인 특성이 정공 주입층 1 [nm], 전자주입층 4 [nm]일 때 보다 최대 휘도, 최대 발광 효율, 최대 외부양자효율이 각각 8.2배, 104.3배, 70배 향상됨을 확인하였다. 또한 가장 우수한 특성을 보인 정공 주입층이 4 [nm], 전자 주입층 1 [nm]일 때인 최적의 조건에서 정공 수송층인 α -NPD를 삽입하여 4층 구조 소자를 제작하고, 3층 소자와 비교 분석한 결과 최대 휘도, 최대 발광효율, 최대 외부양자효율이 각각 약 124 [%], 164 [%], 106 [%] 향상됨을 확인할 수 있었다. 이것은 정공 수송 물질인 α -NPD를 삽입함으로써 정공 이동의 증가로 재결합 확률이 증대되고 전자에 대한 블로킹 현상으로 3층 소자대비 최대 휘도, 최대 발광효율, 최대 외부양자효율이 향상됨을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [2] D. H. Chung, S. K. Kim, J. W. Hong, J. U. Lee, and

- T. W. Kim, *J. KIEEME*, **16**, 409 (2003).
- [3] P. C. Kao, J. H. Lin, J. Y. Wang, C. H. Yang, and S. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 094505 (2011).
- [4] J. H. Z. Xu and Y. Yang, *Advanced Functional Materials*, **17**, 1966 (2003).
- [5] H. Arakawa and K. Sayama, *Catalysis Surveys from Japan*, **4**, 75 (2000).
- [6] J. W. Park, J. T. Lim, J. S. Oh, S. H. Kim, P. P. Viet, M. S. Jhon, and G. Y. Yeom. *Journal of Vacuum Science & Technology*, **A31**, 031101 (2013).
- [7] V. Savvate'ev, J. Friedl, and L. Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2170 (2000).
- [8] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 3255 (1983).
- [9] S. R. Forrest, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [10] J. W. Hong, D. H. Oh, C. H. Kim, G. Y. Kim, and T. W. Kim, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 193 (2010).
- [11] J. W. Hong, C. H. Kim, H. S. Han, Y. G. Kang, J. Y. Lee, and T. W. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1611 (2012).
- [12] S. M. Shim, H. S. Han, Y. G. Kang, W. J. Kim, and J. W. Hong, *J. KIEEME*, **24**, 750 (2011).