

정공주입물질 두께 변화에 따른 유기발광다이오드의 효율 개선

신종열¹, 곽익위², 김태원³, 홍진웅^{2,a}

¹ 삼육대학교 카메카트로닉스학과

² 광운대학교 전기공학과

³ 홍익대학교 정보디스플레이공학과

An Efficiency Improvement of the OLEDs due to the Thickness Variation on Hole-Injection Materials

Jong-Yeol Shin¹, Yi-Wei Guo², Tae-Wan Kim³, and Jin-Woong Hong^{2,a}

¹ Department of Car-Mechatronics, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

² Department of Electric Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

³ Department of Information Display Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received March 31, 2015; Revised April 20, 2015; Accepted April 22, 2015)

Abstract: A new information society of late has arrived by the rapid development of various information & communications technologies. Accordingly, mobile devices which are light and thin, easy and convenient to carry on the market. Also, the requirements for the larger television sets such as fast response speed, low-cost electric power, wider visual angle display are sufficiently satisfied. The currently most widely studied display material, the Organic Light-emitting Diodes(OLEDs) overwhelms the Liquid Crystal Display(LCD), the main occupier of the market. This new material features a response speed of more than a thousand times faster, no need of backlight, a low driving voltage, and no limit of view angle. And the OLEDs has high luminance efficiency and excellent durability and environment resistance, quite different from the inorganic LED light source. The OLEDs with simple device structure and easy produce can be manufactured in various shapes such as a point light source, a linear light source, a surface light source. This will surely dominate the market for the next generation lighting and display device. The new display utilizes not the glass substrate but the plastic one, resulting in the thin and flexible substrate that can be curved and flattened out as needed. In this paper, OLEDs device was produced by changing thickness of Teflon-AF of hole injection material layer. And as for the electrical properties, the four layer device of ITO/TPD/Alq₃/BCP/LiF/Al and the five layer device of ITO/Teflon AF/TPD/Alq₃/BCP/LiF/Al were studied experimentally.

Keywords: Efficiency improvement, Hole-injection materials, Thickness variation, Organic light-emitting Diodes, Teflon-AF

1. 서 론

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

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

디스플레이는 시각적 데이터 정보를 전달하는 표시 장치로서 주위에서 흔히 볼 수 있는 TV, PC 모니터 및 휴대폰 화면 등 현대 사회에서는 필수적인 전자 디바이스이다. 디스플레이 사업은 오늘날 반도체 및 자동차 산업을 뛰어넘는 주요 산업으로 부상하였다 [1,2].

디스플레이 중에서 OLEDs는 현재 평판 디스플레이 중심인 LCD에 비해 고화질, 슬림화, 저전력 측면에서 우수한 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 [3,4], LCD, PDP에 비해 유해물질을 덜 사용하여 환경문제 대두에 따른 OLEDs의 입지가 더욱 확대될 것으로 전망된다 [5,6]. OLEDs는 발광물질의 선택에 따라 디스플레이 소자로 응용이 가능하고 낮은 구동전압, 저소비 전력, 저 비용, 자체 발광, 풀 컬러라는 측면에서 다양한 장점을 가지고 있다. 또한, OLEDs는 안정적인 동작 파라미터와 고휘도, 높은 효율이 요구되는데 이러한 요소를 만족시키기 위해서 OLEDs 소자의 캐리어의 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음극 물질 ITO의 roughness에 대한 연구 [7]와 OLEDs를 이용한 발광 연구는 1960년대에 안트라센의 발광현상 발견으로부터 시작되었으나, 1980년대 중반에 규슈대학에서 색소 증착 막에 의한 유기 EL의 연구가 진행되었다.

본 실험에서는 강한 형광을 나타내는 피라졸린의 경우 균일한 비정질(amorphous) 박막을 만들 수 있음을 알았으며 전자 주입층으로 Al, 정공 주입층으로 ITO(indium tin oxide)를 사용한 소자를 제작하여 사용하였고, 정현파 전압을 인가한 경우 ITO 측에 정(+) 전압을 인가할 경우에만 발광이 관측되었다 [8]. 1987년 미국 코닥사의 Tang이 다층 구조로 적층형 저분자 박막을 이용하여 저전압 구동이 가능한 OLED 소자를 개발한 이후 본격적으로 디스플레이 응용 가능성에 대해 새롭게 연구하기 시작하였다 [9,10]. 현재의 유기 EL 연구에 대한 시금석이 되는 획기적인 연구 성과가 이스트만 코닥사로부터 학술논문 형태로 보고되었다 [11]. 1990년 케임브리지 대학의 연구그룹은 주 고리 주위에 공역계를 가지는 폴리파라페닐렌비닐렌(PPV)의 단층 박막에서 EL 발광을 관측하였다고 발표하였다 [12]. 본 실험에서는 정공주입물질 Teflon-AF의 사용 두께 변화에 따른 OLEDs 소자의 전기적 특성을 조사하기 위하여 4층 소자와 5층 소자를 제작하고, OLEDs 소자의 효율에 미치는 최적 두께를 얻었다. 그리고 정공 주입층 삽입 유무와 최적 두께에 따라 소자의 특성을 비교 분석하여 OLEDs의 전기적 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 실험

2.1.1 시료

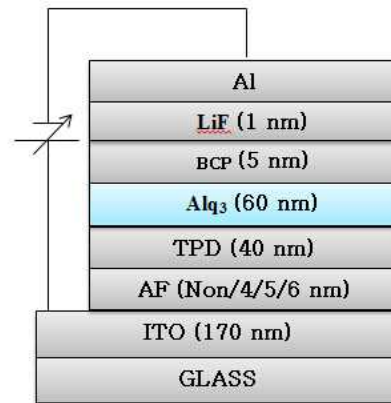


Fig. 1. Structure of the device.

실험에서 양(+)극으로 사용된 ITO (indium tin oxide)는 $8 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항과 170 nm의 두께를 갖는 기판으로 사용하였다. ITO의 기판을 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 의 크기로 자르고, 다시 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기로 자른 후 양극으로 사용할 부분을 5 mm의 폭으로 부착하고, 나머지 부분은 염산(HCl)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 용액인 왕수의 증기에 40 min간 노출시켜 식각하였다.

ITO 기판의 세척 과정으로는 먼저 아세톤에서 20 min간 45°C 의 온도로 초음파 세척을 하였다. 다음으로 암모니아(ammonia)와 과산화수소수(hydrogen peroxide) 및 증류수(deionized water)를 1 : 1 : 5의 부피비로 혼합한 용액에 60 min간 80°C 세척하였다. 다시 아세톤에서 20 min간 50°C 의 온도로 초음파 세척을 하였다. 마지막으로 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol)과 증류수에서 20 min간 50°C 의 온도로 초음파 세척을 실시한 후 건조하고 소자의 크기는 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 이다.

2.2 실험

진공증착 장비에 기판과 증착할 유기물질을 함께 넣고, 저진공을 잡은 다음 고진공 1×10^{-7} [Torr]에서 유기재료의 적합한 온도에 전류 및 전압을 조절하여 진공 열증착법을 이용하여 저분자 유기물을 증착하였다. 정공 주입 물질인 Teflon-AF 증착 속도는 $0.2 \sim 0.3 \text{ \AA/s}$ 로 두께 4.0 ~ 6.0 nm를, 정공 수송 물질인 TPD는 $0.9 \sim 1.1 \text{ \AA/s}$ 의 증착 속도로 두께 40 nm를, 발광 물질인 Alq_3 는 $1.5 \sim 2.0 \text{ \AA/s}$ 의 증착 속도로 두

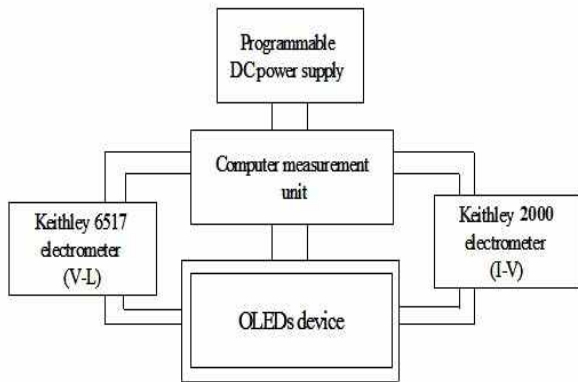


Fig. 2. Block diagram of experiment device.

께 60 nm를, 전자 수송 물질인 BCP는 0.2 ~ 0.3 [$\text{\AA}/\text{s}$]의 증착 속도로 두께 5 nm를, 전자 주입 물질인 LiF는 0.1 ~ 0.2 $\text{\AA}/\text{s}$ 의 증착 속도로 두께 1 nm를 증착하였다. 음전극 물질인 Al은 텅스텐 보드를 사용하고 두께 100 nm로 증착하였다. Al을 증착할 때 초기 10 nm까지는 0.5 ~ 1.0 $\text{\AA}/\text{s}$ 이하로, 20 nm까지는 5 $\text{\AA}/\text{s}$ 이하로 증착하고, 그 이후 15 $\text{\AA}/\text{s}$ 이하로 가급적 빠르게 두께 100 nm를 연속적으로 증착하였다. 소자의 발광 면적은 마스크를 사용하여 $3 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작하였다.

그림 2는 5층 구조 OLEDs 소자의 구조를 나타내고 있다. 소자 제작에 사용한 저분자 유기 물질은 5종류를 사용하였으며, 사용된 유기 물질의 명칭과 분자구조를 정리하면 표 1과 같다.

본 실험에서, 제작한 유기 발광 다이오드 소자의 전압-전류-휘도 특성을 측정하였으며, 측정 장비로는 Keithley 6517 electrometer, Keithley 2000 multimeter를 사용하였고, 전원 공급기(DC power supply)는 Vupower Co.의 programmable을 사용하여 측정하였다. 전압 및 전류 측정을 위해 Lab-view를 기반으로 하여 측정 시스템을 구축하였으며, 소자의 효율을 측정하기 위하여 실리콘 광 검출기를 소자의 전면에 설치하고 인가전압에 따른 광전류와 직류 전류를 측정하였다. 그림 2는 소자의 측정장치 블럭선도로 광전류는 소자에서 나오는 빛에 의해 흐르는 전류이므로 광자 수에 비례하게 되고, 소자에 흐르는 직류 전류는 전자 수에 비례한다. 따라서 광전류와 직류 전류를 이용하여 소자의 발광 효율과 외부 양자 효율을 구하고 모든 실험은 상온에서 측정하였으며 소자의 전압 인가

Table 1. Name and molecular structure of the organic materials.

Classification	Material name	Molecular structure
HIL	Teflon-AF	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m-$
HTL	TPD	
EML	Alq ₃	
ETL	BCP	
EIL	LiF	Li-F

방법은 0.25 V/sec씩 증가시키고, 측정 지연시간은 100 ms로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 전공 주입재료 Teflon-AF를 삽입하지 않은 소자(4층 소자)와 삽입 두께를 4, 5, 6 nm로 제작한 소자(5층 소자)의 J-V 전기적 특성을 나타낸 것이다. 4 V(40 MV/m) 이하 저전압 영역에서는 매우 급하게 상승하고 4 V ~ 6 V 영역에서 전류밀도의 상승은 저전압 영역보다 더 급해짐을 알 수 있다. 그리고 인가전압이 6 V(60 MV/m) 이하에서는 정공 주입층이 삽입된 5층 소자의 전류밀도가 삽입되지 않은 4층 소자와 비슷한 경향을 보이거나 10배 정도 크게 흐르는 것을 확인할 수 있다. 이것은 외부 전계 에너지가 삽입된 정공 주입 층에 캐리어의 지속적인 공급으로 전류밀도가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 인가전압이 6 V (60 MV/m)이상이면 높아지면 전류밀도의 기울기 크기가 낮아지거나 최대 전류밀도가 포화됨을 알 수 있지만 정공 주입층 두께에 대한 전류밀도 특성은 5 nm일 때 전류 밀도값이 가장 적은 것을 알 수 있다. 이것은 같은 조건에서 효율 특성의 상승을 의미한다 [13].

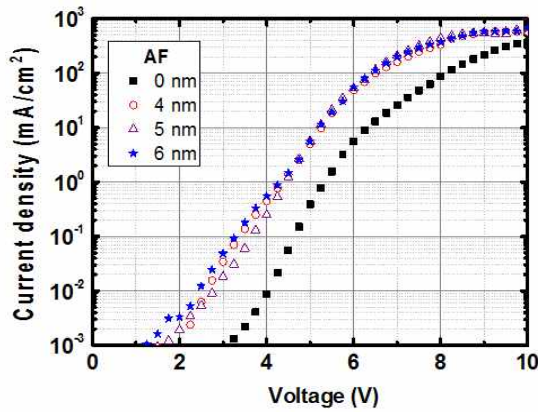


Fig. 3. Current density - voltage characteristics.

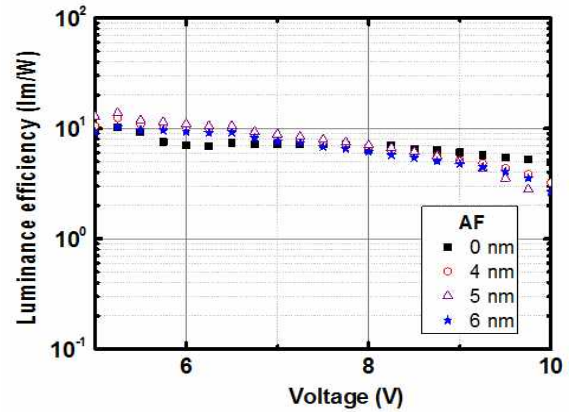


Fig. 5. Luminance efficiency(η) - voltage characteristics.

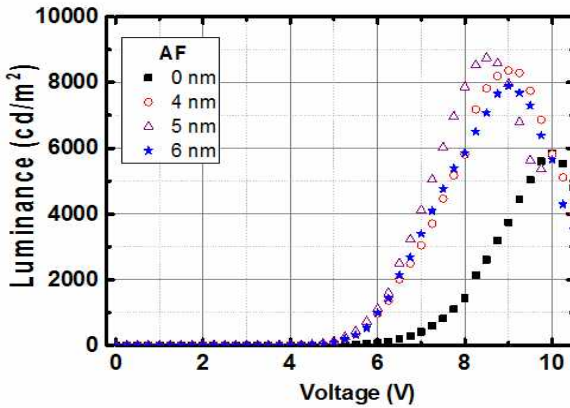


Fig. 4. Luminance - voltage characteristics.

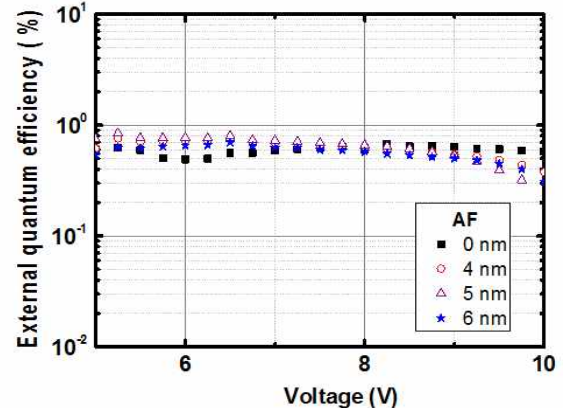


Fig. 6. External quantum efficiency(η_{EQ}) - voltage characteristics.

그림 4는 정공 주입층 물질인 Teflon-AF를 사용하지 않은 4층 소자와 사용한 5층 소자의 인가전압에 따른 휘도 특성을 나타낸 것이다. 소자의 발광은 4 V(40 MV/m) 이상 영역에서 매우 약한 빛을 내기 시작한다. 정공 주입재료 Teflon-AF를 삽입하지 않은 소자(4층 소자)는 인가전압 약 6 V부터 빛이 발광하기 시작하여 약 10 [V]에서 최대 휘도값 5842.2 cd/m²를 얻었다. 이에 비해 Teflon-AF를 사용한 5층 구조 소자는 정공 주입층 재료 Teflon-AF의 두께가 4, 5, 6 nm로 변화하여도 인가전압이 약 5 [V]에서 빛이 발광하기 시작한다. Teflon-AF의 두께가 4 nm일 때 약 9 [V]에서 최대 휘도값 8363.8 cd/m²를 얻었고, Teflon-AF가 5 nm일 때 약 8.5 [V]에서 최대 휘도값 8747.9 cd/m²를 얻었다. 또한 휘도값도 가장 우수하고 최대 발광휘도의 전압값도 가장 낮음을 확인할 수 있다.

Teflon-AF 두께가 6 nm일 때 약 9 V에서 최대 휘도값 7894.5 cd/m²를 얻었다. 이상의 결과로부터 정공 주입물질인 Teflon-AF 삽입하지 않은 4층 구조 소자보다 Teflon-AF를 삽입한 5층 구조 소자가 동작 개시 전압도 약 1 ~ 1.5 V 정도 낮았으며, 최대 휘도값 또한 약 2,050 ~ 2,900 cd/m² 정도로 평균 40% 증가함을 확인하였다.

그림 5는 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 삽입하지 않은 4층 소자와 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 삽입한 5층 소자의 인가전압에 따른 발광효율(η -V) 특성을 나타낸 그림이다. 인가전압(V)에 따른 발광효율(η) 특성은 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 삽입하지 않은 4층 구조 소자보다 Teflon-AF를 삽입한 5층 소자가 발광효율도 우수함을 확인하였다. 그리고 4층 구조 소자의 최대 발광효율은 12.8 lm/W이나 5층 구조 소자에

Table 2. Electrical characteristics depending on the thickness variation.

Teflon-AF [nm]	L_{\max} [cd/m ²]	η_{\max} [lm/W]	η_{ext} [%]
Non	5842.2	12.8	0.68
4	8363.8	12.5	0.76
5	8747.9	13.1	0.85
6	7894.5	10.4	0.70

서는 Teflon-AF의 두께가 4 nm일 때 최대 발광효율 12.5 lm/W이고, Teflon-AF의 두께가 5 [nm]일 때 최대 발광효율 13.1 lm/W를 얻었으며, Teflon-AF의 두께가 6 nm일 때 최대 발광효율 10.4 lm/W를 얻었다. 또한, 그림 5에서 정공 주입물질의 두께 변화에 대한 발광효율은 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{\pi L}{J V} \quad [\text{lm/W}] \quad (1)$$

여기서, L은 발광면의 수직 휘도 cd/m², J는 전류밀도 A/m², V는 인가전압이다. 식 (1)에서 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 삽입한 5층 소자에서 두께가 5 nm일 때 전류밀도의 특성이 우수하고, 특히 휘도값도 매우 우수하므로 발광효율이 우수한 것으로 사료된다 [13].

그림 6은 정공 주입층 물질인 Teflon-AF를 삽입하지 않은 4층 소자와 사용한 5층 소자의 인가전압에 따른 외부양자효율(η_{EQ}) 특성을 나타낸 것이다. 측정 결과, 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 사용하지 않은 4층 소자는 최대 외부양자효율이 0.68%임을 확인하였다. 이에 비해 정공 주입 물질을 삽입한 5층 소자의 최대 외부양자효율은 Teflon-AF의 두께가 4 nm일 때 최대 외부양자효율 0.76%이고, Teflon-AF의 두께가 5 nm일 때 최대 외부양자효율 0.85%이며, Teflon-AF의 두께가 6 nm일 때 최대 외부양자효율이 0.70%임을 확인하였다. 따라서 정공 주입층 두께가 5 nm인 5층 소자의 특성이 가장 우수하며 4층 소자보다 25% 개선되었고 측정 범위에서 외부양자 특성도 일정함을 확인하였다.

정공 주입 물질인 Teflon-AF 두께 변화에 따른 소자의 전기적·광학적 특성을 정리하면 표 2와 같고, 그리고 휘도 및 효율 특성에서 정공 주입 물질인 Teflon-AF 두께가 5 nm일 때가 가장 우수한 결과를 얻었다.

4. 결론

정공주입 물질 Teflon-AF의 두께 변화에 따른 유기 발광 다이오드의 전기적 특성을 조사하기 위하여 진공 열증착법으로 정공 주입물질인 Teflon-AF를 삽입하지 않은 4층 소자(ITO/TPD/Alq₃/BCP/ LiF/Al)와 삽입한 5층 소자(ITO/AF/TPD/Alq₃/BCP/LiF/Al)를 제작하고 전기적 특성을 비교한 결과, 5층 소자의 동작 개시 전압이 약 1 ~ 1.5 V 낮아짐을 확인하였다. 그리고 휘도 특성은 4층 소자에서 최대 휘도값 5,842 cd/m²을 확인하였고, 5층 구조의 소자에서는 정공 주입층 재료 Teflon-AF의 두께가 4, 5, 6 nm일 때 각각의 최대 휘도값 8,363 cd/m², 8,747 cd/m², 7,894 cd/m²를 얻었으며, 정공 주입 물질인 Teflon-AF를 삽입하지 않은 4층 소자보다 5층 소자의 휘도가 크게 개선됨을 확인하였다.

발광 효율은 4층 소자와 5층 소자에서 각각 최대 발광 효율 12.8 lm/W와 13.1 lm/W (5 nm)를 얻었다. 또한 최대 외부 양자 효율도 4층 구조와 5층 구조의 소자에서 각각 0.68%, 0.85% (5 nm)를 얻었다. 따라서 정공 주입 물질 Teflon-AF(5 nm)를 삽입한 5층 소자가 삽입하지 않은 4층 소자보다 휘도와 발광 효율 및 외부 양자 효율이 각각 약 50%, 2.3%, 25%로 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials*, **14**, 99 (2002).
- [2] J. Shinar and V. Savvateev, *Organic Light-Emitting Devices*, **1** (2004).
- [3] W. Brütting, S. Berle, and A. G. Mückl, *Organic Electronics*, **2**, 1 (2001).
- [4] B. Yao, G. Luo, L. Wang, Y. Gao, G. Lei, K. Ren, L. Chen, Y. Wang, Y. Hub, and Y. Qiubc, *RSC Publishing Logo*, **5**, 1041 (2005).
- [5] P. Ostojia, S. Guerri, S. Rossini, M. Servidori, C. Taliani,

- and R. Zamboni, *Synthetic Metals*, **54**, 447 (1993).
- [6] G.J.M. Bruin, *Electrophoresis*, **21**, 3931 (2000).
- [7] S. G. Jang, *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, 956 (2007).
- [8] S. Hayashi, T. T. Wang, Y. Uchida, and S. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **2**, 201 (1985).
- [9] C. Jiang, W. Yang, J. Peng, S. Xiao, and Y. Caoet, *Advanced Materials*, **16**, 537 (2004).
- [10] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [11] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [12] J. H. Burroughs, D.D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [13] J. Y. Shin, H. M. Choi, H. S. Han, and J. W. Hong, *PRAMANA - Journal of Physics*, **77**, 727 (2011).