

전자 수송층 BCP의 두께변화에 따른 유기발광소자 효율 개선

Efficiency Improvement of Organic Light-emitting Diodes depending on the Thickness Variation of BCP using Electron Transport Layer

김원종¹, 신현택¹, 홍진웅^{1,a}

(Weon-Jong Kim¹, Hyun-Teak Shin¹, and Jin-Woong Hong^{1,a})

Abstract

In the devices structure of ITO/N,N'-diphenyl-N,N' bis (3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) /tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)electron-transport-layer(ETL)(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP))/Al, we have studied the efficiency improvement of organic light-emitting diodes depending on the thickness variation of BCP using electron transport layer. The thickness of TPD and Alq₃ was manufactured 40 nm, 60 nm under a base pressure of 5×10^{-6} Torr using at thermal evaporation, respectively. The TPD and Alq₃ layer were evaporated to be deposition rate of 2.5 Å/s. And the BCP was evaporated to be at a deposition of 1.0 Å/s. As the experimental results, we found that the luminous efficiency and the external quantum efficiency of the device is superior to others when thickness of BCP is 5 nm. Also, operating voltage is lowest. Compared to the ones from the devices without BCP layer, the luminous efficiency and the external quantum efficiency were improved by a factor of four hundred ninty and five hundred, respectively. And operating voltage is reduced to about 2 V.

Key Words : Electron transport layer, BCP materials, Deposition rate, Efficiency improvement, External quantum efficiency, OLEDs

1. 서론

정보표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대함에 따라 인간 공학적, 환경 친화적, 고기능화 등에 부합할 수 있는 디스플레이로 점차 비중이 옮겨가고 있는 추세이다. 특히 고화질 TV와 위성 방송 그리고 3차원 영상 처리 기술로 미래의 디스플레이 소자에 대한 특별한 연구가 요구되고 있다[1-3]. 가장 적합한 디스플레이 소자는 천연색 구현, 낮은 동작 전압, 긴 수명, 안정적인 동작파리미터, 고 휘도, 높은 효율, 그리고 낮은 가격 등이 요구된다.

현재 가장 널리 사용되는 평판표시소자인 LCD (Liquid crystal display)는 경량 박형으로 전력소모가 작은 장점이 있어 평판 디스플레이로써 적용분야를 넓혀가고 있으며 앞으로도 지속적으로 시장에서의 강세를 유지하면서 성장할 것으로 예상된다. 그러나 LCD는 자체 발광소자가 아니라 별도의 광원을 필요로 하는 수광 소자이며 밝기, 대조비(Contrast), 대면적화 그리고 시야각(Viewing angle)등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 차세대 평판 디스플레이를 개발하려는 노력이 활발하게 전개되고 있다[4,5]. 이에 부응하는 새로운 평판디스플레이 중 하나인 유기 발광 다이오드(OLEDs : organic light-emitting diodes)이다. 유기 발광 다이오드는 자체 발광형이기 때문에 LCD에 비해 넓은 시야각, 높은 발광 효율, 그리고 빠른 응답속도 우수하며 백라이트가 필요하지 않기 때문에 경량 박형이 가

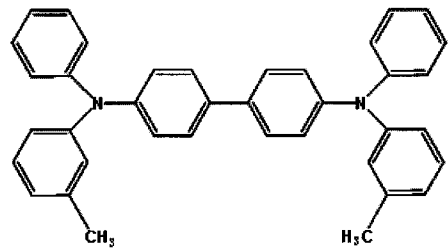
1. 광운대학교 전기응용연구실
(서울시 노원구 월계동 447-1)
a. Corresponding Author : ealab@kw.ac.kr
접수일자 : 2009. 3. 12
1차 심사 : 2009. 3. 20
심사완료 : 2009. 3. 24

능하고 소비전력 측면에서도 유리하다. 그리고 DC 저전압 구동이 가능하고 전부 고체이기 때문에 외부충격에 강하고 사용온도범위도 넓으며 특히 제조비용 측면에서도 저렴하다[6-8]. 그러나 유기 발광 소자에서도 해결해야 할 몇 가지 문제점 있다. 소자의 전하 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음 전극 물질, ITO의 Roughness에 대한 연구, 전극과 유기 박막사이의 계면 접촉과 버퍼 층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광재료 등, 이러한 문제점들을 해결하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[9-12]. 최근에는 고 휘도 및 높은 콘트라스트, 풀 컬러화 기술을 개선하는 한편 그동안 약점으로 지적되어 온 소자의 수명연장 문제를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 유기 발광 다이오드의 효율 개선시키기 위하여 기존에 사용하는 내열 유리 보트 대신에 열전특성이 우수한 스테인리스강 재질로 설계 제작한 Crucible boat에 뚜껑을 만들어 hole 크기에 따라 정공수송물질인 TPD와 발광물질로 주로 사용되는 Alq₃ 그리고 BCP를 전자수송물질로 사용하여 각각의 최적에 Crucible boat의 hole 크기를 찾은 후에 BCP 두께 변환에 따라 유기발광 다이오드의 효율이 소자에 어떠한 영향을 주는지 그에 따라 전기적 특성과 광학적 특성에 대한 연구 결과를 소개한다.

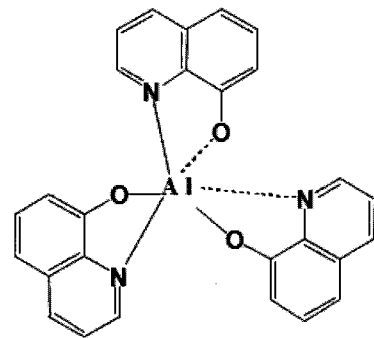
2. 실험

본 실험에서 사용한 유기 발광 소자는 정공 물질로 사용한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) 발광 물질로 사용한 tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃), 그리고 전자 수송 물질로 사용한 (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP))를 그림 1(a)와 1(b) 그리고 1(c)에 나타내었고[13], 소자의 기본구조는 그림 2에 나타내었다. 양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 약 15 Ω/□의 표면 저항과 170 nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide:ITO) 기판을 다음과 같이 Patterning하여 사용하였다. 폭이 5 mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 10~20 min 정도 노출시켜 식각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2 cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에서 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50 °C에서 약 20 min 정도

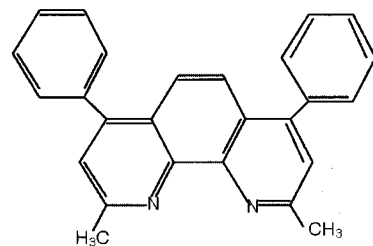
초음파 세척하고, 그런 후에 과산화수소수(hydrogen peroxide):암모니아(ammonia):2차 증류수(de-ionized water)를 부피비 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80 °C의 온도에서 1 h 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50 °C에서 약 20 min간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 알코올(alcohol)과 1차 증류수에서 각각 약 20 min 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다. 증착 방법으로는 110 V 전압에서 0.23 A 전류를 조절하여 진공 열 증착법을 이용하여



(a) TPD



(b) Alq₃



(c) BCP

그림 1. TPD(a), Alq₃(b), BCP(c)의 분자구조.
Fig. 1. Molecular structure of TPD(a), Alq₃(b), and BCP(c).

5×10^{-6} Torr 정도의 진공도에서 일반적으로 사용되는 내열 유리 보트 대신에 열전도 특성과 내화학성이 우수한 스테인리스강 재질로 이용하여 Crucible boat를 제작하고 유기재료인 TPD, Alq₃, BCP를 최적 hole 크기를 찾은 후 2.5 Å/s 증착속도로 TPD와 Alq₃의 두께를 각각 40 nm와 60 nm로 증착하였다. 그리고 전자 수송층으로 사용한 BCP는 1.0 Å/s 증착속도로 3, 5, 10, 15 nm 두께로 시료를 제작하였다.

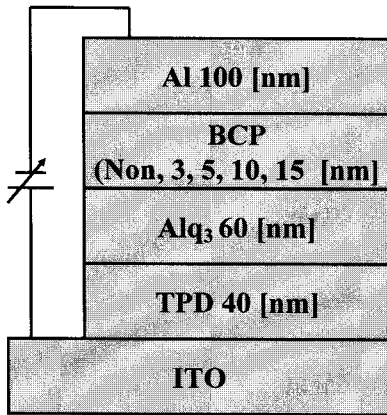


그림 2. OLEDs의 구조.
Fig. 2. Structure of OLEDs.

제작된 시료에 대하여 BCP 두께변화에 따른 전자 수송층이 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전기적 특성과 광학적 특성을 관찰하였다. Al 음전극도 5×10^{-6} Torr 정도의 진공도에서 텅스텐 보트를 이용하여 초기 10 nm까지는 0.5~1.0 Å/s로 20 nm까지는 5 Å/s 이하로 증착하고, 그 이후 15 Å/s 이하로 가급적으로 빠르게 두께 100 nm를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 $3 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작하였다. 측정 장비는 소자의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Keithley 2000 multimeter, 6517 electro-meter, Si-photodiode를 사용하여 측정하였다. 모든 기기의 제어 프로그램은 Lab-view 소프트웨어를 이용하여 시료를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 전자 수송 물질로 BCP를 사용해서 나타난 ITO/TPD/Alq₃/BCP/Al 구조에서 BCP 소자

의 최적의 두께를 찾은 후 에너지 밴드를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 BCP가 ITO에서 주입되는 정공을 음극으로 이동하지 못하도록 브로킹 역할을 하고, 또한 정공 수송층 물질인 TPD도 음극에서 주입되는 전자를 양극으로 이동하지 못하도록 브로킹 역할을 하여 발광층에서 재결합하게 도와준다. 그 결과 발광층에서 재결합하는 비율이 커져 전반적으로 효율을 향상함을 확인하였다. 유기발광 소자에서의 효과적인 주입 장벽은 양극

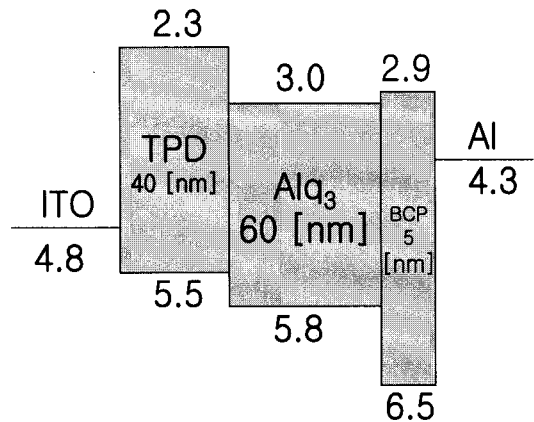


그림 3. BCP의 에너지 밴드.
Fig. 3. Energy band of BCP.

$$t_c \approx \frac{\Delta E}{qF_a} \quad (1)$$

의 페르미 준위와 정공 수송층의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 준위의 차이로 이는 식 (1)으로 간단하게 설명될 수 있다.

여기서 ΔE 는 정공 수송층과 발광층의 HOMO 준위의 차이를 나타내고, F_a 는 전계의 세기, q 는 기본 전하, t_c 는 주입 장벽을 나타낸다. 위의 식에서 알 수 있듯이 효율적인 주입 장벽은 전계의 세기에 반비례하고 HOMO 준위 차이에 비례하기 때문에 사료된다[14]. 그림 4는 BCP의 두께변화에 따른 전압과 전류밀도특성을 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라 전류밀도는 각 소자들마다 차이는 있지만 약 4 V까지는 급격히 증가하다가 4 V ~ 9 V부근에서 부성영역을 나타내었다. 이때가 발광이 시작하여 다시 전류밀도가 증가하는 지점에서 발광이 급속히 증가함을 확인하였다. 특히

BCP 두께가 5 nm 일 때가 전반적으로 전류밀도가 가장 적게 나타남을 확인할 수 있었다.

이것은 BCP 두께에 따라 전하의 이동을 감소하는 것이 그 원인이라고 생각된다.

전하주입은 Folwer-Nordheim 터널(tunnel) 주입형을 적용할 수 있다[15,16].

$$J_{FN} = \left[\frac{q^3 E^2 m_0}{8\pi h \Phi m^*} \right] \exp\left[-\frac{4(2m^*)^{0.5} \Phi^{1.5}}{3qEh} \right] \quad (2)$$

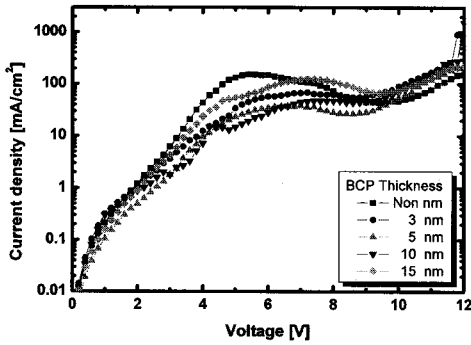


그림 4. BCP 두께변화에 따른 전압-전류밀도.
Fig. 4. Voltage-current density with the thickness variation of BCP.

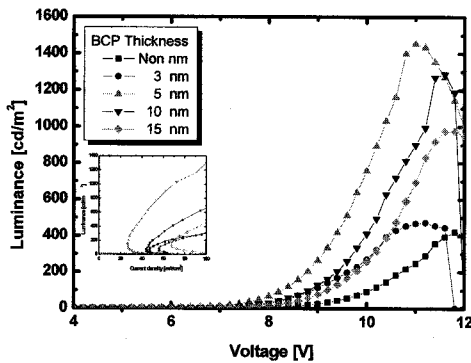


그림 5. BCP 두께변화에 따른 전압-휘도.
Fig. 5. Voltage-luminance with the thickness variation of BCP.

여기서, m_0 는 자유 전자의 질량, m^* 는 유효 질량이고 Φ 는 전위장벽의 높이, E 는 전계 ($E = V/d$ 에서 d 는 박막의 두께, V 는 인가전

압)이다. 즉 유기물의 두께가 증가할 수록 전계의 세기 E 가 감소하고 전류밀도가 작아짐을 확인할 수 있었다. 그림 5는 소자의 BCP 두께변화에 따른 전압과 휘도특성을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 소자는 약 8~9 V부근에서 발광하기 시작해서 약 11 V에서 최대 발광을 나타내었다.

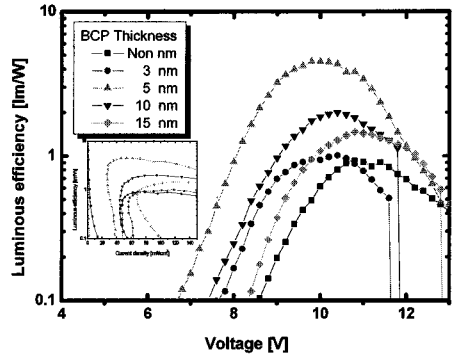


그림 6. BCP 두께변화에 따른 전압-발광효율.
Fig. 6. Voltage-luminous efficiency with the thickness variation of BCP.

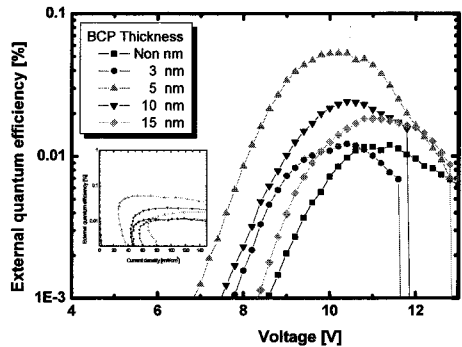


그림 7. BCP 두께변화에 따른 전압-외부양자효율.
Fig. 7. Voltage-external quantum efficiency with the thickness variation of BCP.

특히 BCP 소자의 두께가 5 nm일 때가 최대 발광이 1454 cd/m^2 값을 얻었고 구동전압과 발광 개시전압도 가장 낮게 나타남을 확인하였다.

그리고 BCP층이 없는 소자와 비교했을 때 약 3.5배 휘도값이 상승하였다. 또한 구동 전압도 약 2 V의 감소를 하였다. 이것은 적층한 산화물의 일

합수가 클수록 구동전압을 낮아지는 결과를 보여 주는 것이다.

그림 6은 BCP 소자의 두께변화에 따른 전압과 발광효율 특성을 나타낸 그림이고, 발광효율은 식 (3)을 이용하여 구할 수 있다.

$$\eta = \pi L / JV \quad [\text{lm/W}] \quad (3)$$

여기서 휘도 L 은 발광면에서 수직으로 나오는 빛 cd/m^2 , J 는 전류밀도 mA/cm^2 , V 는 인가전압 V 를 의미한다. 따라서 발광효율은 휘도에 비례하고 전압 및 전류밀도에 반비례하기 때문에 인가전압이 증가함에 따라 발광이 증가하기 시작하여 8 ~ 11 V 부근까지 최대값을 나타내다가 그 후에서부터는 감소하게 된다. BCP 소자의 두께가 5 nm 일 때 다른 소자들보다 발광효율이 최대가 되며 5 lm/W 값을 얻었고 BCP층이 없는 소자와 비교했을 때 4.9배 발광효율이 향상하였다. 또한 구동전압도 약 2 V 정도의 감소가 되었다. 이것은 전압의 증가에 따라 휘도는 크게 증가하기 않는 반면에 전류밀도는 주입된 전하의 이동으로 증가하게 되어 결국 전압 증가에 따른 효율은 감소하게 되는 것을 알 수 있다[17]. 그림 7은 BCP 소자의 두께에 따른 전압과 외부양자효율특성을 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라 외부양자 효율은 각 소자들마다 차이는 있었지만 8 V 부근에서 외부양자 효율 급격히 증가함을 알 수 있었다. 그림 4와 비교했을 때 이때가 부성영역과 일치함을 확인하였다. 인가전압이 8~11 V 사이에서 최대 외부양자 효율값 나타내었다. 특히 BCP 소자의 두께가 5 nm 일 때가 0.05 %로 최고 양자 효율값을 나타내고 구동전압이 가장 감소함을 확인하였다. 이것은 적절한 BCP 소자의 두께가 양극과 음극에서 주입된 정공과 전자들이 소자의 표면 거칠기가 가장 낮아져 발광층으로 비교적 잘 전달되어 정공과 전자들의 재결합 비율이 상승되어 다른 소자들보다 높은 효율을 갖는 것으로 생각되어진다. 그러나 BCP 소자의 두께가 그 이상으로 증가하면 외부양자 효율 값들이 점차적으로 감소하는 것을 확인하였고 또한 구동전압도 증가함을 확인하였다. BCP층이 없는 소자와 비교했을 때 5 배 외부양자 효율값이 향상되었다. BCP 소자의 두께에 따라 거칠기의 영향으로 표면이 불규칙하여 낮은 전압에서도 정공과 전자의 재결합이 먼저 이루어져 이후에 전압이 상승할수록 효율이 급격히 감소하는 것으로 생각되어진다.

4. 결론

전자 수송층으로 사용한 BCP 두께 변환에 따른 유기 발광 다이오드의 전기적 특성과 소자 효율 향상에 대한 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 전자수송물질인 BCP 두께가 5 nm 일 때 전류밀도가 가장 낮은 값을 확인하였고 약 6 V에서 부성영역을 나타내었다. 또한 휘도는 1454 cd/m^2 , 발광효율은 5 lm/W , 외부양자효율은 0.05 % 값을 얻었다. 그리고 BCP층이 없는 소자와 비교했을 때 휘도, 발광효율, 외부 양자 효율은 각각 350 % 490 %, 500 % 로 향상되었고 또한 구동 전압도 약 2 V 정도 낮아짐을 확인하였다.

따라서 최적의 전자 수송층 두께를 이용한 유기 발광다이오드소자 개발로 에너지 장벽과 구동전압을 낮추며, 더 나아가 전반적인 효율 개선에 기여하는 것으로 확인하였다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원 인력양성사업의 연구 결과입니다.

참고 문헌

- [1] G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, and C. R. Fincher, "Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, p. 463, 2003.
- [2] H. Mu, H. Shen, and D. Klotzkin, "Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq₃/Al organic luminescent diodes", *Solid-State Electronics*, Vol. 48, p. 2085, 2004.
- [3] W. J. Kim, J. H. Yang, T. Y. Kim, J. Jeong, Y. H. Lee, H. Y. Park, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Efficiency improvement of organic light-emitting diodes depending on thickness of hole injection materials", *Trans. EEM*, Vol. 6, No. 5, p. 233, 2005.
- [4] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim, J. Jeong, H. D. Park, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical characteristics and efficiency of organic light-emitting diodes depending on hole-injection layer", *Curr. Appl. Phys.*, Vol.

- 7, p. 409, 2007.
- [5] S. F. Chen and C. W. Wang, "Influence of the hole injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 5, p. 765, 2004.
- [6] S. K. Kim, J. W. Hong, and T. W. Kim, "Current voltage characteristics of organic light emitting diodes with a variation of temperature", *Trans. KIEE.*, Vol. 51-C-7, 2002.
- [7] W. J. Kim, Y. H. Lee, J. H. Yang, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical characteristics and luminous efficiency of OLEDs depending on the hole injection layer", *ME&D-16*, p. 85, 2005.
- [8] D. H. Chung and T. W. Kim, "Equivalent-circuit analysis of ITO/Alq₃/Al organic light-emitting diode", *Trans. KIEE*, Vol. 8, No. 3, p. 131, 2007.
- [9] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical and optical characteristics of organic light-emitting diodes for various thickness of the PTFE Layer", *J. Korean. Phys. Soc.*, Vol. 51, No. 3, p. 1016, 2007.
- [10] 김원중, 홍진웅, "Crucible boat의 홀 크기에 따른 유기발광소자의 효율개선", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 6호, p. 569, 2008.
- [11] Y. H. Lee, W. J. Kim, K. S. Cho, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Dependence of the dielectric properties of organic light-emitting diodes with a PTFE hole-injection layer on the applied voltage", *J. Korean. Phys. Soc.*, Vol. 53, No. 3, p. 1460, 2008.
- [12] Y. Divayana, B. J. Chen, X. W. Sun, and K. S. Sarma, "Organic light-emitting devices with a hole-blocking layer inserted between the hole-injection layer and hole-transporting layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 083508, 2008.
- [13] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, p. 913, 1987.
- [14] C. Qiu, H. Chen, and M. Wong, "Dependence of the current and power efficiencies of organic light-emitting diode on the thickness of the constituent organic layers", *IEEE T Electron Dev.*, Vol. 48, No. 9, p. 2131, 2001.
- [15] I. D. Parker, "Device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, p. 1656, 1994.
- [16] Y. Qiu and D. Q. Zhang, "Dependence of the performance of the organic electro luminescent devices upon the deposition rate of organic thin films", *Synth. Metals.*, Vol. 110, p. 241, 2000.
- [17] W. J. Kim, Y. H. Lee, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Dependence of efficiency improvement and operating-voltage reduction of OLEDs on Thickness Variation in the PTFE Hole-injection Layer", *J. Korean. Phys. Soc.*, Vol. 51, No. 3, p. 1007, 2007.