

ITO 표면 처리와 음극극 변화에 따른 OLEDs의 특성 연구

Study on Characteristic by ITO Surface Treatment and Cathode Change of Organic Light Emitting Diodes

김두석¹, 장윤기², 권영수^{1,2,a}

(Doo-Seok Kim¹, Yoon-Ki Jang², and Young-Soo Kwon^{1,2,a})

Abstract

In this study, we report an improved efficiency of Organic light emitting diodes(OLEDs), using UV/O₃ treated anode and different cathode. We investigated the efficiency of OLEDs by UV/O₃ treatment of ITO surface. We performed UV/O₃ treatment and found that UV/O₃ treatment enhanced the performance of OLEDs. The fundamental structure of the OLEDs was ITO anode/a-NPD/Alq₃/Al or Li:Al cathode. The Li:Al can improve the OLEDs efficiency dramatically in cathode because it has lower work function than Al. Current-voltage, Luminance-voltage characteristics and luminance efficiency were measured at room temperature.

Key Words : OLEDs, UV/O₃, Efficiency, ITO, Cathode

1. 서론

새로운 평판 디스플레이 중 하나인 OLEDs(Organic Light Emitting Diodes)는 자체발광형이므로 LCD에 비해서 넓은 시야각, 대조비, 밝기 등이 우수하며 백라이트가 필요하지 않기 때문에 경량박형이 가능하고, 소비전력 측면에서도 유리하다[1]. 또한 종이처럼 말거나 접을 수 있는 Flexible 디스플레이로도 응용이 가능하다[2]. 이러한 여러 장점으로 인해 최근 여러 나라에서 OLEDs의 실용화에 박차를 가하고 있으며 집중적인 연구개발 투자가 이루어지고 있다.

OLEDs의 효율을 향상시키기 위해서는 1)전극 물질의 개발 및 전극의 표면처리, 2)전자와 정공이 수적인 균형을 이루며 효율적으로 재결합 할 수 있는 소자의 구조, 3)발광효율이 큰 물질의 개발

등이 요구된다[3,4].

첫째, 전극 물질의 개발 및 전극의 표면 처리에 의하여 OLEDs의 효율향상이 가능하다. 음극은 일함수가 작은 Ca(2.9 eV)을 사용하면 큰 효율을 얻을 수 있지만 대기 중에서 산화되는 단점이 있고, Al(4.3 eV)을 사용하면 안정하다는 장점이 있지만 일함수가 커서 전자의 주입이 제한된다. 효율이 좋으면서도 안정한 음극을 형성하기 위한 방법으로 일함수가 낮은 금속과 화학적으로 안정한 금속을 함께 증착하거나(Mg:Ag, Li:Al), 발광층과 음극(Al) 사이에 얇은 절연층(LiF)을 삽입하는 방법이 보고되고 있다[5]. 한편 ITO기판의 경우, 다양한 표면 처리 방법에 의해서도 소자의 성능을 향상시킬 수 있다[6]. ITO 기판의 표면 처리 방법 예는 RCA, Aqua regia, O₂ Plasma, UV/O₃등 표면 처리 방법이 있고, ITO 기판의 표면 처리에 의하여 소자의 특성이 향상된 것을 많이 보고하고 있다[8].

둘째, 전자와 정공이 소자 내에서 수적인 균형을 이루며 효율적으로 재결합 할 수 있는 소자의 구조로 이종 접합 구조(Heterostructure)가 제시되었다[9]. 이종 접합 구조는 정공수송층을 발광층과

1. 동아대학교 항만물류시스템학과 (부산시 사하구 하단2동 840)
2. 동아대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : yskwon@dau.ac.kr
접수일자 : 2005. 8. 9
1차 심사 : 2005. 9. 19
심사완료 : 2005. 10. 9

양극사이에 삽입하거나 전자수송층을 발광층과 음극사이에 삽입하는 것이다. 이러한 운반자 수송층은 각각의 운반자를 발광 물질 쪽으로 효율적으로 수송시켜주는 역할과 발광층과 계면에 형성된 에너지 장벽에 의하여 운반자를 제한시킴으로써 여기자 형성 효율을 증가 시키거나, 운반자의 수직 균형을 맞추어 소자의 효율을 증가시키는 것이다.

셋째, 발광 효율이 큰 물질의 개발에 관한 연구로 현재까지도 계속 진행되고 있으며 주사술에 공액 부분과 비공액 부분을 함께 가지는 고분자를 사용하거나 두 가지 고분자를 혼합하여 발광효율을 향상시키는 방법도 보고되고 있다[10]. 또한 삼중항 여기자로부터 발생하는 인광(Phosphorescence)을 이용하여 발광 효율을 증가시키는 연구도 진행되고 있다[11].

본 논문에서는 OLEDs 효율을 향상시키기 위한 방법으로 ITO 기판을 시간에 따른 UV/O₃ 표면 처리하여 특성을 비교하였고, 음극으로 Al과 Li:Al을 사용하여 그 특성을 비교하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 시료는 정공수송층으로 사용되는 대표적인 물질인 N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine(α -NPD)를 사용하였다. 정공수송층으로 사용되는 α -NPD는 양극으로부터 정공의 주입을 원활하게 하므로 소자의 효율을 향상시킨다. 그리고 발광층으로 사용된 물질은 현재까지 개발된 물질 중 가장 발광 특성이 우수한 녹색 저분자 물질인 Tris-(8-hydroxy-quinoline)-aluminium(Alq₃)을 사용하였다. 그리고 ITO를 양극으로 사용하고 Al과 Li:Al을 음극으로 각각 사용하였다.

본 실험에서 사용한 ITO 기판은 0.7 T 두께이고 유리 기판 위에 형성된 ITO 박막의 평균 두께는 1500 Å이었으며 표면 처리 이전의 표면 저항은 15 Ω/cm²이었다. 소자 제작에 이용된 ITO 전극은 3 mm×3 mm의 선두께로 직접 patterning 하였다. ITO patterning 방법은 염산과 질산을 3 : 1의 부피 비로 혼합하여 발생하는 증기를 이용하여 원하는 부분을 제외한 나머지 ITO를 식각하였다. 식각시간은 15분으로 하였다. 식각 과정이 끝난 ITO 기판은 증류수, Trichloroethylene, Aceton, Isopropyl alcohol, 증류수 순서로 10분간 초음파 세척을 하였다.

ITO 기판은 UV/O₃ 표면 처리를 하였다. UV/O₃ 표면 처리는 Jeligh Company Inc. UV/O₃-CLEANER

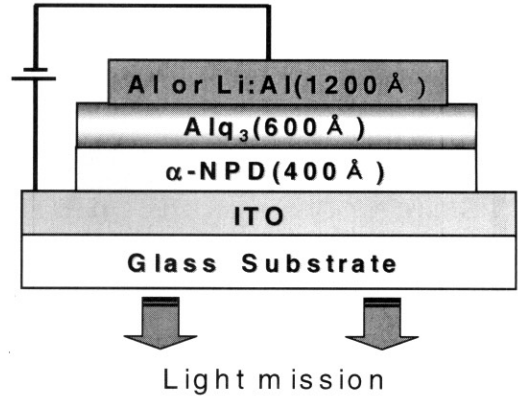


그림 1. OLEDs의 구조.

Fig. 1. Structure of OLEDs.

(Model No. 42-220)를 사용하여 유기물을 증착하기 전에 ITO 기판을 30초, 60초, 120초 동안 표면 처리를 하여 비교 하였다. UV/O₃ 표면 처리는 ITO 표면에 잔존해 있는 불순물을 제거하여 OLEDs 효율을 향상시킬 수 있기 때문이다.

유기물 박막을 제작하는 방법으로는 JBS Inc.의 Multi-evaporation System 사용하여 진공 열 증착법(Thermal evaporation)으로 소자를 제작하였다. 소자 구조는 ITO/ α -NPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/Al or Li:Al(1200 Å)으로 구성하였다. 정공 수송층인 α -NPD의 박막 두께는 400 Å으로 일정하게 하고, 발광층으로 사용된 Alq₃는 600 Å 두께로 약 1.0 Å/s의 증착속도로 5×10⁻⁶ Torr의 진공도에서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al과 Li:Al은 1200 Å 두께로 5×10⁻⁶ Torr 진공도에서 10 Å/s의 증착속도로 하였다. 발광면적은 9 mm²의 크기로 하였다. 그림 1은 본 연구에 사용한 소자의 구조를 나타내고 있다. 본 연구에서는 다음과 같은 소자구조로 실험을 진행 하였다.

- ① ITO/ α -NPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/Al
- ② UV/O₃ 표면처리 후 ITO/ α -NPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/Al
- ③ UV/O₃ 표면처리 후 ITO/ α -NPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/Li:Al

모든 측정은 DC 전압에서 측정하였다. 본 실험에서 소자의 전압-전류밀도 특성과 전압-휘도 특성은 JBS Inc.의 IVLT System(Flat Panel Display Analysis System: Model No 200A-T)을 이용하여 상온에서 측정하였다.

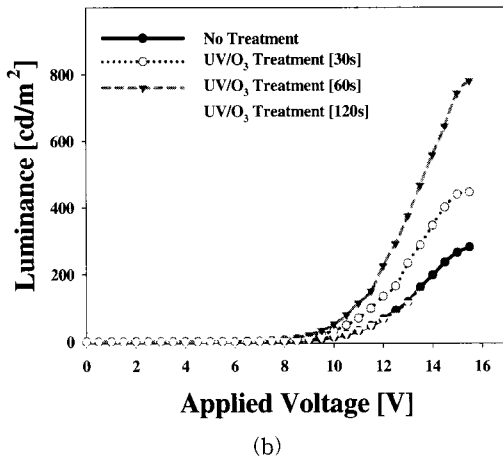
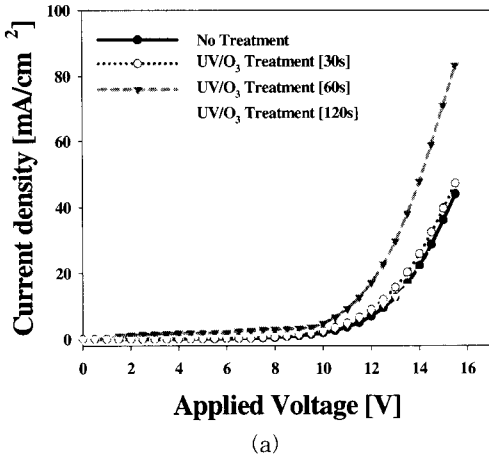


그림 2. UV/O₃ 처리 시간에 따른 OLEDs의 (a) 전압-전류밀도 특성, (b) 전압-휘도 특성.
 Fig. 2. (a) Voltage vs. current density and (b) voltage vs. luminance characteristics of OLEDs at different UV/O₃ treatment time.

3. 실험 결과

UV/O₃ 처리에 의한 OLEDs의 전압-전류밀도 특성과 전압-휘도 특성을 그림 2에 나타내었다. 측정 결과, 그림 2(a)전압-전류밀도, (b)전압-휘도 특성에서 알 수 있듯이, ITO 기판을 UV/O₃ 처리 시, UV/O₃ 처리하지 않은 경우보다 구동전압이 감소하고, 전류밀도와 휘도가 증가하였다. ITO 기판의 UV/O₃ 표면 처리 시간이 60초일 때가 30초, 120초보다 특성이 좋아지는 것을 알 수 있다. UV/O₃ 처리 시간이 60초일 때 15 V의 전압에서 휘도가 779

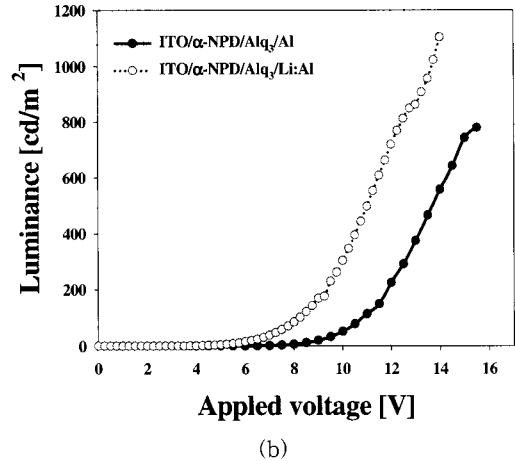
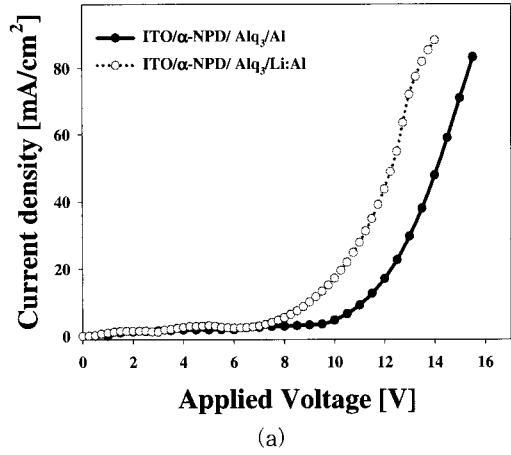


그림 3. 음극 변화에 따른 OLEDs의 (a) 전압-전류밀도, (b) 전압-휘도 특성.
 Fig. 3. (a) Voltage vs. current density and (b) voltage vs. luminance characteristics of OLEDs at different cathode.

cd/m² 으로서 UV/O₃ 처리하기 전에 비해 약 2.7배 증가한 것을 알 수 있다. 그림 2에서 UV/O₃ 처리 시간이 60초일 때 소자의 특성이 가장 좋음을 나타내고 있다. 즉, ITO기판의 UV/O₃ 표면 처리로 양자효율(quantum efficiency)의 증가 및 ITO 표면에 존재하는 탄소불순물이 제거됨으로 인해 일함수의 상승을 가져와서 정공의 주입이 증가하여 turn-on 전압이 감소하게 되었기 때문이다[8,12].

ITO 기판의 UV/O₃ 표면 처리 시간을 60초로 하여 음극을 Al 대신 Li:Al 합금으로 바꾼 후 소자를 제작하였다. 그 결과 음극 변화에 따른 전압-전류밀도, 전압-휘도 특성을 그림 3에 나타내었다.

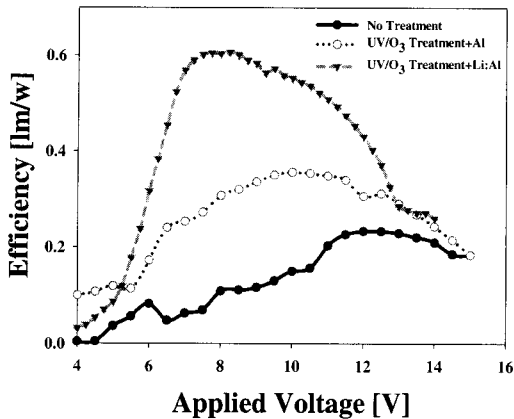


그림 4. OLEDs 전압-효율 특성.

Fig. 4. Voltage vs. efficiency characteristics of OLEDs.

Al(4.3 eV)보다 일함수가 낮은 Li:Al(3.2 eV)을 사용할 경우 음극의 일함수가 낮아져 전자의 발광층 주입을 향상시켜 소자의 효율이 향상되었다.

음극으로 Li:Al을 사용하면 구동전압이 3 V정도 감소하고 Al보다 전류가 잘 흐르므로 전극에서 전하의 주입이 향상되었다. 음극을 Li:Al을 사용한 경우 최고 휘도는 1103 cd/m²이고, Al을 사용한 경우 최고 휘도는 779 cd/m²로 약 1.4배 정도의 휘도가 증가하였다.

ITO 기판을 UV/O₃ 으로 표면 처리를 하지 않은 경우와 UV/O₃ 표면 처리를 60초 하였을 때, 음극을 Al과 Li:Al 합금을 사용한 소자의 효율을 그림 4에 나타내었다. 먼저 ITO 기판을 UV/O₃ 표면 처리를 60초 했을 때, 효율은 UV/O₃ 표면 처리 하지 않았을 때 보다 효율이 1.5배 정도 향상되었고, 음극을 Al 대신 Li:Al 사용하였을 때 소자의 효율은 2배 정도 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 ITO 기판의 UV/O₃ 표면 처리 시간에 따른 최적의 공정 조건 확립과 음극 변화에 따른 특성을 조사하였다. ITO 기판의 UV/O₃ 표면 처리는 OLEDs 구동전압을 낮아지게 하고 발광특성 또한 증가하게 하여, OLEDs 효율을 향상시킨다. ITO 기판의 UV/O₃ 표면처리 시간은 60 초일 때 가장 좋은 특성을 나타내었다. UV/O₃ 표

면처리 시간이 60초일 때, 최고 휘도가 779 cd/m²으로서 UV/O₃ 처리하기 전에 비해 약 2.7배 상승하였고, 최고 발광 효율은 0.57 lm/W 이었다. ITO 기판의 UV/O₃ 표면 처리에 따라 OLEDs 효율이 향상되는 것은 UV/O₃ 표면 처리 시 발생하는 오존(O₃)과 ITO 표면의 화학결합이 탄소불순물과 반응하면서 표면에 흡착되어 있던 탄소를 제거하여 일함수가 약간 증가하고, ITO 표면의 O² 이온의 주입으로 전하밀도가 감소하여 ITO 표면의 전도도를 감소시킨다. 이로 인해 정공주입이 증가하여 발광효율이 좋아지게 되었다[8]. 또한 음극을 Al(4.3 eV)대신 일함수가 낮은 Li:Al(3.2 eV)을 사용한 경우 최고 휘도가 약 1.4배 증가하였고, 소자의 구동전압이 3 V정도 감소하였다. 이것은 일함수가 낮은 Li:Al은 전극에서 유기물까지 전자의 주입을 원활하게 이루어졌기 때문에 효율이 향상된 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, "Organic electroluminescent devices", Science, Vol. 273, Iss. 5277, p. 884, 1996.
- [2] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic", Nature, Vol. 428, No. 6986, p. 911, 2004.
- [3] K. S. Yang, H. K. Shin, C. Kim, and Y. S. Kwon, "Synthesis and luminescent properties of Alq₃ complex", Synthetic Metals, Vol. 152, No. 1-3, p. 245, 2005.
- [4] 양기성, 김병상, 김두석, 신훈규, 권영수, "ITO 기판의 산소 플라즈마 표면 처리에 의한 OLED의 전기적·광학적 특성에 관한 연구", 대한전기학회논문지, 54C권, 1호, p. 8, 2005.
- [5] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 2, p. 152, 1997.
- [6] E. I. Haskal, A. Curioni, P. F. Seidler, and W. Andreoni, "Lithium-aluminum contacts for organic light-emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 9, p. 1151, 1997.

- [7] J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, "Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 12, p. 6859, 1998.
- [8] W. Song, S. K. So, D. Wang, Y. Qiu, and L. Cao, "Angle dependent X-ray photo-emission study on UV-ozone treatment of indium tin oxide", *Applied Surface Science*, Vol. 177, No. 3, p. 158, 2001.
- [9] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, "Efficient light-emitting diodes based on based on polymers with high electron affinities", *Nature*, Vol. 365, No. 6447, p. 628, 1993.
- [10] H. Nishino, G. Yu, A. J. Heeger, and T. A. Chen, "Electroluminescence from blend films of poly(3-hexylthiophene) and poly(N-vinylcarbazole)", *Synthetic Metals*, Vol. 68, No. 3, p. 243, 1995.
- [11] M. A. B, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", *Nature*, Vol. 403, No. 6771, p. 750, 2000.
- [12] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, and C. F. Kwong, "Surface preparation and characterization of of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. A*, Vol. 68, No. 4, p. 447, 1999.