

CsCl 보호막을 이용한 전면발광 OLED의 전기 및 광학적 특성

Electrical and Optical Properties of Top Emission OLEDs with CsCl Passivation Layer

김소연¹, 문대규^{1,a}, 한정인²

(So-Youn Kim¹, Dae-Gyu Moon^{1,a}, and Jeong-In Han²)

Abstract

We have developed the transparent passivation layer for top emission organic light emitting diodes using CsCl thin film by the thermal evaporation method. The CsCl film was deposited on the Ca/Ag semitransparent cathode. The optical transmittance of Ca/Ag/CsCl triple layer is higher than that of Ca/Ag double layer in the visible range. The device with a structure of glass/Ni/2-TNATA/a-NPD/Alq3:C545T/BCP/Alq3/Ca/Ag/CsCl results in higher efficiency than the device without CsCl passivation layer. The device without CsCl thin film shows a current efficiency of 7 cd/A, whereas the device passivated with CsCl layer shows an efficiency of 10 cd/A. This increase of efficiency is resulted from the increased optical extraction by the CsCl passivation layer.

Key Words : Organic light emitting diode, Top emission, Transparent cathode, CsCl passivation layer

1. 서론

능동구동 OLED (Active Matrix Organic Light Emitting Diode)는 시야각이 넓고 고속응답이 가능하며, 얇은 두께 및 대면적의 디스플레이 구현이 가능하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 특히, 전면발광 (Top Emission) OLED는 유기물 내에서 생성된 빛이 기판의 반대 방향으로 향하기 때문에 개구율을 높일 수 있어, 고해상도, 저소비 전력 디스플레이 구현에 적합하여 관심이 집중되어 왔다[4-7].

전면발광 OLED는 빛이 기판의 반대 방향으로 향하기 때문에 빛이 방출되는 방향에 놓인 음극 및 봉지 재료가 투명해야 한다. 투명 음극은 전면발광 OLED의 효율 및 수명을 결정하는데 중요한 역할을 하기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다

[8,9]. 투명 음극은 가시선 영역에서 광투과도가 좋아야 하고, 전자의 주입이 용이해야 하기 때문에 일함수가 작은 물질이 바람직하며, 전극으로서의 역할을 하기 위해 저항이 작아야 하고, 유기물에 손상을 주지 않아야 하는 특성이 요구된다.

L. S. Hung 등은 유기물에 손상을 주지 않는 진공열증착 (vacuum thermal evaporation) 방식을 사용하여 LiF/Al/Ag 반투과 음극을 보고하였으며 [10], 이후 Sm/Au, Yb/Au, Ca/Ag 등의 반투과 음극에 대한 많은 연구가 보고되었다[11-13]. 특히, Ca/Ag 반투명 음극은 광투과도가 높고, 전자의 주입 특성이 우수하며 유기물에 손상을 가하지 않아 전면발광 OLED에 적합한 것으로 알려져 있다[13].

Q. Huang 등은 반투과 금속 음극에 투명한 절연막을 보호층으로 코팅하면 봉지과정에서 있을 수 있는 소자의 손상을 방지하며, 소자 내에서 생성된 빛의 추출 효율이 향상되어 전면발광 OLED의 효율이 향상된다고 보고하였다[14].

본 논문에서는 CsCl 보호막을 반투과 Ca/Ag 음극위에 진공열증착 방식으로 증착하여 전면발광 OLED를 제작하고, CsCl 보호막에 따른 OLED의 전기 및 광학적 특성을 조사하였다.

¹ 순천향대학교 신소재공학과

(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

² 전자부품연구원 디스플레이센터

a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr

접수일자 : 2007. 12. 26

1차 심사 : 2008. 1. 12

심사완료 : 2008. 1. 20

2. 실험

Ca/Ag 박막 및 Ca/Ag/CsCl 박막을 진공 증착에 의해 증착하였다. 유리 기판을 세정액 및 아세톤으로 세정한 후, 진공증착기에 넣고 1.5×10^{-6} torr의 base pressure에서 2~3 Å/s의 증착속도로 Ca 및 Ag 박막을 연속으로 증착하였다. Ca 및 Ag 층의 두께는 10 nm로 고정시켰다. Ca/Ag 박막을 증착한 후 진공을 깨지 않고 두께 100 nm의 CsCl 박막을 증착하였다. CsCl 박막이 수분과 반응하는 것을 방지하기 위해 증착된 박막을 공기 중에 노출시키지 않고 질소분위기에서 밀봉하였다. Ca/Ag 및 Ca/Ag/CsCl 박막의 광투과도는 JASCO V-560 spectrophotometer로 측정하였다.

Ca/Ag 반투명 음극 및 CsCl 보호막을 이용하여 그림 1의 구조로 OLED를 제작하였다. 유리 기판을 세정한 후 두께 200 nm의 반사형 불투명 양극인 Ni 박막을 RF (radio frequency) 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착하였다. Photolithography 공정에 의해 Ni 양극 패턴을 형성한 후 유기물 및 투명 음극 증착을 위해 열증착 방식의 진공증착기에 장착한 후, 정공주입층 (Hole Injection Layer)으로 두께 15 nm의 4,4',4"-tris[2-naphthyl (phenyl) amino]triphenylamine (2-TNATA)를 증착하였으며, 정공수송층 (Hole Transport Layer)으로 두께 35 nm의 4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N'-phenyl-amino)biphenyl (α -NPD)를 증착하였다. 발광층 (Emission Layer)으로는 두께 35 nm의 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3) 호스트에 형광 게스트인 10-(2-benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetradhydro-1,1,7,7-tetramethyl-1-H,5H,11H-[1] benzopyrano [6,7,8-ij]quinoline-11-one (C545T)를 1 % 도핑하였다. 정공저지층 (Hole Blocking Layer)으로 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phen-anthrolin (BCP)를 5 nm 증착하였으며, 전자수송층 (Electron Transport Layer)으로 5 nm의 Alq_3 를 증착하였다. 이후 투명 음극의 형성을 위해 Ca (10 nm)/Ag (10 nm)를 증착한 후 두께 100 nm의 CsCl 보호막을 증착하였다. 유기물 및 Ca/Ag 음극, CsCl 보호막은 모두 진공 증착 방식에 의해 증착되었으며, 증착전의 base pressure는 1.5×10^{-6} torr 였다. 유기물 층의 증착 속도는 1 Å/s로 유지시켰으며, 금속 전극의 증착 속도는 2~3 Å/s로 유지시켰다. 제작된 소자는 공기 중에 노출시키지 않고, 질소 분위기의 글러브 박스에서 밀봉하여, 소자 측정 시 공기 중의 수분과 산소의 영향을 최소화하였다. 소자의 전류-

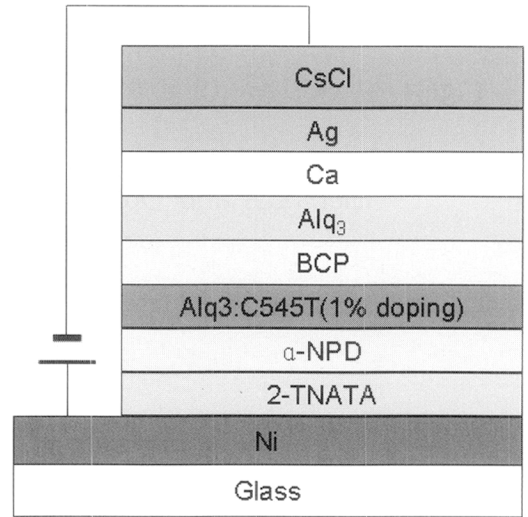


그림 1. CsCl 보호막을 이용하여 제작한 전면발광 OLED의 소자구조.

Fig. 1. The device structure of the top emission OLEDs with CsCl passivation layer.

전압 특성은 Keithley 2400 source/meter를 이용하였으며, 휘도 및 EL (electroluminescence) 특성은 보정된 포토다이오드 및 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다. 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼 또한 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유리기판위에 진공증착법으로 형성한 Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 및 Ca(10 nm)/Ag(10 nm)/CsCl (100 nm) 박막의 파장에 따른 광투과도 변화를 그림 2에 나타내었다. CsCl은 가시광선 영역에서 투명하지만 공기 중에 노출되면 백색으로 변하여 광투과도가 급격히 저하되기 때문에 증착된 박막을 공기에 노출시키지 않고 봉지한 후 광투과도를 측정하였다. Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 박막은 400, 500, 600 nm에서 각각 71, 63, 54 %의 광투과도를 나타내어 가시광선 영역에서 파장이 증가함에 따라 광투과도가 감소하였다. 반면 Ca(10 nm)/Ag(10 nm)/CsCl(100 nm) 박막은 400, 500, 600 nm에서 각각 68, 72, 70 %의 광투과도를 나타내어 가시광선 영역에서 광투과도가 개선되었으며 파장 변화에 따른 광투과도 변화가 크지 않았다.

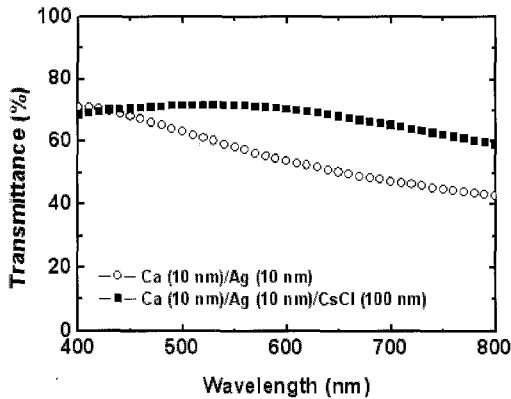


그림 2. Ca/Ag 및 Ca/Ag/CsCl 박막의 파장에 따른 광투과도.

Fig. 2. Optical transmittance as a function of wavelength for the Ca/Ag and Ca/Ag/CsCl films.

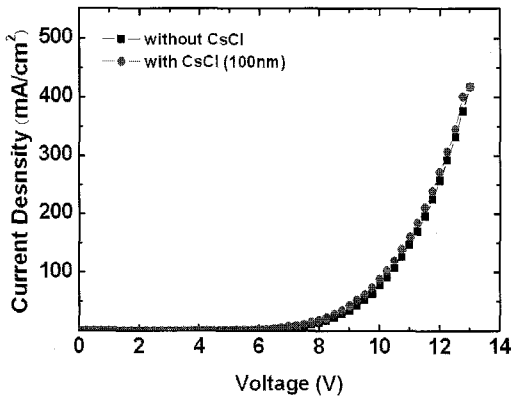


그림 3. Ca/Ag 음극 위에 CsCl 보호막이 증착된 전면발광 OLED의 전류밀도-전압 곡선.

Fig. 3. Current density-voltage curves of TEOLEDs with and without CsCl passivation layer on the Ca/Ag cathode.

그림 3은 100 nm의 CsCl 박막을 Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 반투명 음극 위에 증착하여 제작한 전면발광 OLED의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 제작된 OLED는 외부의 수분 혹은 공기를 차단하기 위하여 대기 중에 노출시키지 않고 질소 글러브박스에서 봉지하였다. Ca/Ag 음극만을 이용하여 제작한 소자와 CsCl 박막을 Ca/Ag 음극위에 증착한 소자는 전류-전압 곡선의 큰 차이를 보이지 않았다. 예를 들어, Ca/Ag 만을 이용한 소자는 107 mA/cm²의 전류를 얻기 위해 10.5 V가 필요하였으나,

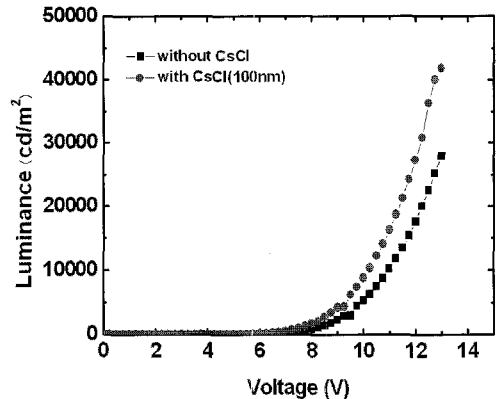


그림 4. Ca/Ag 음극 위에 CsCl 보호막이 증착된 전면발광 OLED의 휘도-전압 곡선.

Fig. 4. Luminance-voltage curves of TEOLEDs with and without CsCl passivation layer on the Ca/Ag cathode.

Ca/Ag/CsCl를 이용한 소자는 102 mA/cm²의 전류를 얻기 위해 10.25 V를 필요로 하였다. 따라서 위의 결과로부터, CsCl 박막의 증착은 밑에 놓여 있는 OLED의 손상을 일으키지 않는 것을 알 수 있으며, 이는 CsCl 박막을 진공열증착 방식으로 증착하였기 때문이다. 또한 CsCl 박막은 Ca/Ag 전극 위에 형성이 되기 때문에 Ca/Ag 전극이 barrier 역할을 하여 알칼리 금속 화합물의 확산 현상은 심하지 않을 것으로 사료된다.

그림 4는 100 nm의 CsCl 박막을 Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 음극위에 증착하여 제작한 전면발광 OLED의 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 것이다. 소자의 구조는 glass/Ni/2-TNATA/ α -NPD/Alq₃:C545T(1 %)/BCP/Alq₃/Ca/Ag/CsCl 였으며, 형광도판트로 C545T를 1 % 도핑하였다. Ca/Ag 음극만을 이용하여 제작된 소자에 비해 Ca/Ag 음극위에 CsCl를 증착하여 제작된 소자의 휘도가 높았다. 예를 들어, Ca/Ag 음극만을 사용하여 제작된 소자는 10 V에서 5300 cd/m²의 휘도를 나타내었으며, Ca/Ag 음극 위에 CsCl를 증착하여 제작한 소자는 같은 전압에서 8830 cd/m²의 휘도를 나타내어 Ca/Ag 음극위에 CsCl를 증착한 소자가 높은 휘도를 나타내었다.

그림 5는 100 nm의 CsCl 박막을 Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 음극 위에 증착하여 제작한 전면발광 OLED의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Normalization 전의 EL 스펙트럼은 그림 4에서 보는 것처럼 CsCl 박막을 증착한 소자가 높은 강도를

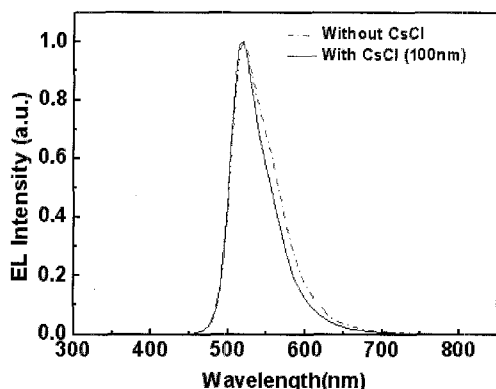


그림 5. Ca/Ag 음극 위에 CsCl 보호막이 증착된 전면발광 OLED의 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectra for the TEOLED with and without CsCl passivation layer on the Ca/Ag cathode.

나타내었다. 소자는 형광도판트인 C545T로부터의 발광에 의해 520 nm에서 발광피크를 보였으며, CsCl의 증착은 발광피크에 영향을 미치지 않았다. 반면, CsCl 박막의 증착에 의해 EL 스펙트럼의 FWHM (Full Width Half Maximum)이 약간 감소하였다. CsCl를 증착하지 않은 소자 및 증착한 소자의 FWHM은 각각 65, 55 nm이었다. 이는 CsCl 증착에 의한 약한 microcavity 효과의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 또한, microcavity 효과는 시야각에 변화를 줄 정도로 크지는 않았다.

그림 6은 100 nm의 CsCl 박막을 Ca(10 nm)/Ag(10 nm) 음극 위에 증착하여 제작한 전면발광 OLED의 전류밀도에 따른 효율을 나타낸 것이다. 약 50 mA/cm² 이하에서 소자는 전류밀도가 증가함에 따라 효율이 증가하였으며 이는 전자와 정공의 균형적인 주입에 의한 것으로 추정된다. 50 mA/cm² 이상에서 전류밀도에 따른 효율 변화는 크지 않았다. Ca/Ag 음극만을 사용한 소자는 약 7 cd/A의 효율을 보였으며, Ca/Ag 음극 위에 100 nm의 CsCl를 증착한 소자는 약 10 cd/A의 효율을 나타내어 CsCl에 의해 전면발광 OLED의 소자 효율이 향상되었다. CsCl에 의한 효율 향상은 그림 1에서 보인 광투과도 증가에 의한 것임을 알 수 있다. Ca/Ag 음극 위에 CsCl를 증착하면 소자의 발광 피크인 520 nm에서 72 %의 광투과도를 보여, Ca/Ag 만의 광투과도 60 %에 비해 투과도가 향상됨에 의해 형광도판트인 C545T에서 생성된 빛의

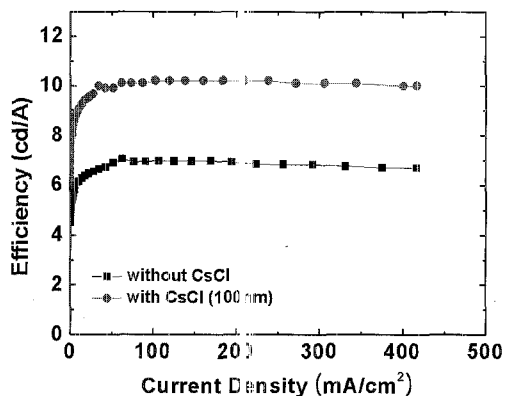


그림 6. Ca/Ag 음극 위에 CsCl 보호막이 증착된 전면발광 OLED의 휘도-전압 곡선.

Fig. 6. Efficiency as a function of current density for the TEOLEDs with and without CsCl passivation layer on the Ca/Ag cathode

투과 효율이 증가하고 이에 의해 효율이 향상된 것으로 생각된다. CsCl 증착에 의한 microcavity 효과의 증가 또한 전면발광 소자의 효율 향상에 기여하는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전면발광 OLED의 효율 향상을 위하여 CsCl 박막을 반투명 Ca/Ag 음극 위에 증착하였다. Ca/Ag 이중층은 파장이 증가함에 따라 투과도가 감소하는 반면 Ca/Ag/CsCl 삼중층은 파장의 증가에 따른 투과도 변화가 적고, Ca/Ag 이중층에 비해 투과도가 향상되었다. 520 nm에서 Ca/Ag 막은 520 nm에서 60 %의 광투과도를 나타내었으나, Ca/Ag/CsCl은 같은 파장에서 72 %의 높은 광투과도를 나타내었다. Ca/Ag 반투명 음극 및 CsCl 보호막을 이용하여 전면발광 OLED를 제작하였다. CsCl 박막의 증착은 OLED에 손상을 가져오지 않아 전류-전압 곡선을 변화시키지 않았으며, CsCl 박막의 증착에 의해 OLED의 효율이 7 cd/A에서 10 cd/A에서 향상되어, CsCl를 증착하지 않은 소자에 비해 휘도가 증가되었다. 따라서 Ca/Ag를 음극으로 사용하고 CsCl를 보호막으로 사용하면 광투과도가 향상되어 고효율의 전면발광 OLED의 제작이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 순천향대학교 학술연구비 지원으로 수행하였음(과제번호 20060042).

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] 정동희, 김상길, 홍진웅, 이준웅, 김태완, "버퍼층과 음전극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 5호, p. 409, 2003.
- [3] N. Ibaraki and M. Kobayashi, "Views on the present and future promise of OLED displays", *SID'06 Digest*, p. 1760, 2006.
- [4] 문대규, 이찬재, 한정인, "Ba/Ag 투명 음극을 이용한 전면발광 OLEDs의 전기 및 광학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 9호, p. 873, 2006.
- [5] T. Sasaoka, M. Sekiya, A. Yumoto, J. Yamada, T. Hirano, Y. Iwase, T. Yamada, T. Ishibashi, T. Mori, M. Asano, S. Tamura, and T. Urabe, "A 13.0-inch AM-OLED display with top-emitting structure and adaptive current mode programmed pixel circuit (TAC)", *SID'01 Digest*, p. 384, 2001.
- [6] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Transparent organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 19, p. 2606, 1996.
- [7] G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, "High-efficiency transparent organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 15, p. 2128, 2000.
- [8] P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, and T. X. Zhou, "Semitransparent cathodes for organic light emitting devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 6, p. 3080, 2000.
- [9] G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest, "A metal-free cathode for organic semiconductor devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 17, p. 2138, 1998.
- [10] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, "Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 4, p. 544, 2001.
- [11] G. G. Qin, A. G. Xu, G. L. Ma, G. Z. Ran, Y. P. Qiao, B. R. Zhang, W. X. Chen, and S. K. Wu, "A top-emission organic light-emitting diode with a silicon anode and an Sm/Au cathode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 22, p. 5406, 2004.
- [12] S. L. Lai, M. Y. Chan, M. K. Fung, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Application of Ytterbium in organic light-emitting devices as high performance and transparent electrodes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 366, No. 1, p. 128, 2002.
- [13] R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, and J. I. Han, "Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices : Ca-Ag double layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 23, p. 4604, 2004.
- [14] Q. Huang, K. Walzer, M. Pfeiffer, V. Lyssenko, G. He, and K. Leo, "Highly efficient top emitting organic light-emitting diode with organic outcoupling enhancement layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 113515, 2006.