

## 유기발광다이오드의 전기적 특성에 미치는 Teflon-AF의 영향

심상민<sup>1</sup>, 한현석<sup>1</sup>, 강용길<sup>1</sup>, 김원종<sup>1</sup>, 홍진웅<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전기공학과

### Effect on the Electrical Characteristics of OLEDs Depending on Amorphous Fluoropolymer

Sang-Min Shim<sup>1</sup>, Hyun-Suk Han<sup>1</sup>, Yong-Gil Kang<sup>1</sup>, Weon-Jong Kim<sup>1</sup>,  
 and Jin-Woong Hong<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received August 8, 2011; Revised August 16, 2011; Accepted August 16, 2011)

**Abstract:** In this research, the electric characteristic of organic light-emitting diodes(OLEDs) was studied depending on thickness of amorphous fluoropolymer(Teflon-AF) which is the material of hole injection layer to improve electric characteristic of OLEDs. Sample composition was fabricated in double layer. The basic structure was fabricated by ITO/tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)/Al and the 2 layer was fabricated by ITO/2,2-Bistrifluoromethyl-4,5-Difluoro-1,3-Dioxole(Teflon-AF)/tris(8-hydro xyquinoline) aluminum (Alq3)/Al. The experiment was carried with variation of thickness of Teflon-AF at 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 nm. The result showed when Teflon-AF thickness was 2.5 nm, the electric and optical characteristic were well performed. Moreover, when it was compared with Teflon-AF without materials, it was improved 15.1 times more on luminance, 12.7 times more on luminous efficiency and 12.1 times more on external quantum efficiency. Therefore, OLEDs element with optimum hole injection layer reduced energy barrier and driving voltage, and confirmed that it improved efficiency widely.

**Keywords:** Organic light-emitting diodes, Teflon-AF, Hole-injection layer, HIL thickness

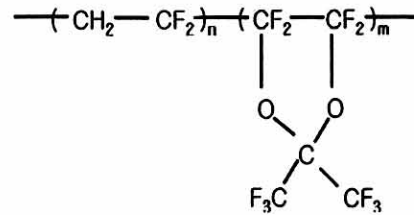
#### 1. 서 론

정보통신의 발달로 정보화가 급하게 발전하면서 디스플레이의 비중이 점차로 고화질화로 옮겨가고 있는 추세이다 [1,2]. 별도의 광원을 필요로 하고 밝기, 콘트라스트, 시야각, 대면적화 등에 기술적 한계가 있는 LCD (liquid crystal display) 대신 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 차세대 평판 디스플레이를 개발하려는 노력이 활발하게 전개되고 있다 [3,4]. 얇고, 가벼우며, 낮은 구동전압과 자체발광, 빠른 응답 시간, 높은 휘도, 넓은 시야각, 유연성을 가진 차세대

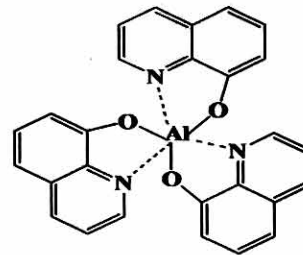
디스플레이로 주목받고 있는 OLEDs (organic light-emitting diodes)는 자체발광 소자로 넓은 시야각, 높은 효율, 그리고 응답 속도가 빠르며, 또한 광원이 필요 없기 때문에 얇은 디스플레이와 전력 소비에 있어서 매우 우수한 장점을 가지고 있다 [5,6]. 현재 디스플레이 및 조명 시장에서 다양한 응용 분야로 인하여 제품화가 다양하게 진행되고 있으며 가장 중요한 가격 경쟁력을 확보하기 위하여 재료기술, 공정 기술, 및 소자 기술 등의 개발이 활발하게 이루어지고 있다 [7,8]. OLEDs 소자는 양전극 (indium-tin-oxide, ITO)과 음전극(Al) 사이에 발광물질이 포함되어 있는 다층 구조로 전계를 인가하여 전기에너지를 광 에너지로 변환하는 소자이기 때문에 소자의 전하 주입과 수송

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

및 발광에 대한 메커니즘, 음 전극 물질, ITO의 roughness에 대한 연구, 전극과 유기 박막사이의 계면 접촉과 버퍼 층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광재료에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [9,10]. 한편 그동안 약점으로 지적되어 온 소자의 수명연장 문제를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. OLEDs 소자는 전극으로부터 주입되는 정공과 전자의 밀도에 따라 나오는 휘도 특성 및 전기적 특성들이 결정되게 되며 정공과 전자의 밀도는 유기물의 에너지 준위에 따라 달라지게 된다. OLEDs 소자를 구성하고 있는 물질 중 정공 주입층 재료는 일반적으로 양전극 (ITO)과 바로 접하여 형성되는 물질로 양극으로부터 발광층으로 정공이 잘 주입되어야 하며, 발광층에서 방출된 빛을 흡수하지 않아야 하고 OLEDs 소자의 열화 원인 중 하나인 유기 물질의 열에 의한 재결정화 등을 피하기 위해 정공 주입층의 유리전이온도가 높은 물질이어야 한다. 따라서 본 논문에서는 OLEDs 소자의 성능 향상을 위해 정공 주입층 (hole injection layer)의 요구조건을 만족하는 재료 Teflon-AF (amorphus fluoropolymer) [11,12]의 두께변화에 따른 OLEDs의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 가장 단순한 2층 구조의 전기적 특성을 소개하고자 한다.



(a) Teflon-AF



(b) Alq<sub>3</sub>

Fig. 1. Molecular structure of (a) Teflon-AF and (b) Alq<sub>3</sub>.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 정공 주입층으로 사용한 재료 2,2-Bistrifluoromethyl-4,5-Difluoro-1,3-Dioxole (amorphous fluoropolymer, Teflon-AF)와 발광 물질로 주로 사용되고 있는 재료 tris (8-hydro xyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)의 분자구조식을 그림 1(a)와 (b)에 나타내었고, 소자의 기본구조는 그림 2에 각각 나타내었다. 양극으로 사용된 ITO는 약 8 Ω/sq의 표면 저항과 170 nm의 두께를 사용하였고 100×100 mm<sup>2</sup>크기로 자른 후 양극으로 사용하는 부분을 5 mm 크기로 테이핑하고 나머지 폭을 hydrochloric acid과 nitric acid을 3:1의 비율로 혼합한 용액의 증기에서 25분 간 노출시켜 식각한다. 이 때, ITO와 용액과의 거리는 약 수 cm이며, 25분 후 patterning된 ITO를 흐르는 물에서 세척하였다.

세척된 ITO를 20×20 mm<sup>2</sup>크기로 자른 후 60℃의 온도에서 acetone에서 20분 간 초음파 세척을 실시하였다. 그리고 20분 후 hydrogen peroxide와 ammonia 및 distilled water를 1:1:5의 비율로 혼합한 용액에서 60분 간 60℃의 온도로 초음파 세척을 실시하였다. 60분 후 acetone과 isopropyl alcohol에 각각 20분 간 60℃의 온도로 초음파 세척을 실시한 후 마지막으로

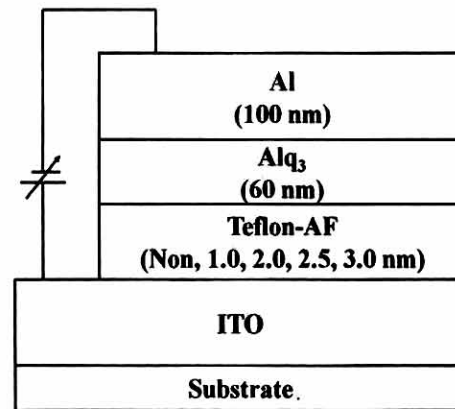


Fig. 2. Structure of the OLEDs.

증류수에 20분 간 60℃의 온도로 초음파 세척을 실시한 후 질소 가스로 건조하였다.

증착 방법은 vacuum thermal evaporation 방법을 사용하였다. 열 증착법은 고온, 고 진공에서 물질을 분자로 기체화시켜 기판에 부착시켜 박막을 형성하는 방법으로 고 진공에서 증착 하므로 불순물에 대한 영향을 최대한 줄일 수 있고 박막의 미세결함을 줄일 수 있다. 정공 주입층(HIL)으로 사용한 Teflon-AF의 두께변화에 따른 소자의 전기적 및 광학적 특성을 조

사하기 위하여  $5 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도에서 증착 속도를 각각 0.2~0.3 Å/s에서 두께를 0, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 nm로 증착한 후에 발광 물질인 Alq<sub>3</sub>를 증착속도 2.5 Å/s로 두께를 60 nm 증착하고 마지막으로 음극으로 사용하는 Al도  $5 \times 10^{-6}$  Torr 진공도에서 1.0 Å/s의 속도로 천천히 10 nm를 증착한 후 12.5 Å/s 속도로 올려 총 100 nm를 증착하였다. 그리하여 완성된 유기 발광 다이오드 소자의 특성은 전압-전류-휘도를 측정하였다. 측정 장비로는 Keithley 6,517 electrometer, Keithley 6,485 electrometer, 전원공급기로는 Vu power社의 programmable를 사용하여 측정하였다. 기기 제어 프로그램은 자체 제작한 lab-view 소프트웨어를 사용하여 전압, 전류, 휘도를 측정하고 특성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

정공 주입 물질 Teflon-AF의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 가장 단순한 그림 3과 같은 2층 구조의 소자를 제작하고 ITO/Teflon-AF/Alq<sub>3</sub>/Al 구조에서 Teflon-AF 소자의 최적의 두께를 찾은 후 에너지 밴드를 나타낸 것이다. 밴드도에서 알 수 있듯이 AF가 음극에서 주입되는 전자를 양극으로 이동하지 못하도록 블로킹 역할을 하여 발광층에서 양극에서 주입된 정공과 재결합 하게 도와준다. 그 결과 발광층에서 재결합하는 확률이 높아져서 전반적으로 효율이 향상됨을 확인하였다.

유기발광 소자에서의 효과적인 주입 장벽은 양극의 페르미 준위와 정공 수송층의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위의 차이로 이는 식(1)으로 간단하게 설명될 수 있다.

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

여기서  $\Delta E$ 는 정공 주입층과 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 [13]. 그림 4는 AF층 소자의 두께를 변화시켰을 때의 전압과 전류 밀도를 나타낸 그림이다. 모든 시료들이 약 3 V까지 전류가 급격히 증가하다가 시료들마다 약간의 차이가 있지만 약 4~8 V까지 부성 영역이 나타남을 확인하였다. 8 V 이상에서 전류가 다시 증

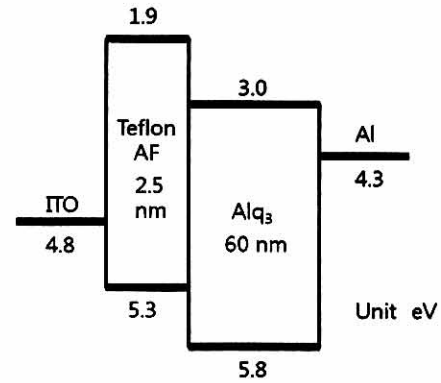


Fig. 3. Energy band diagram of specimen.

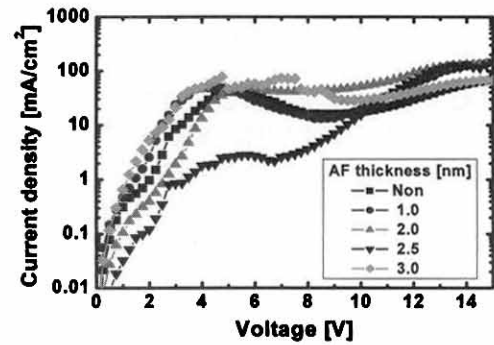


Fig. 4. Voltage-current density depending on the thickness variation of Teflon-AF.

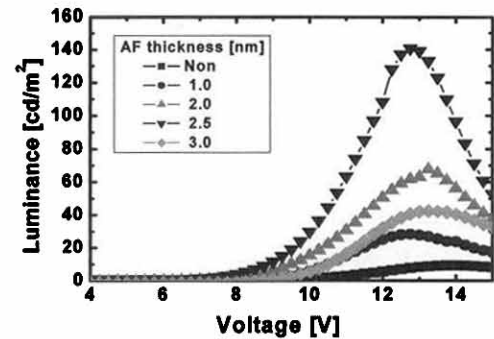


Fig. 5. Voltage-luminance depending on the thickness variation of Teflon-AF.

가하는 전형적인 전류 밀도를 나타내었고 이때가 정공과 전자들이 발광층에서 재결합하기 때문에 발광하는 것으로 생각된다. 그리고 AF층 소자의 두께가 2.5 nm일 때 다른 소자의 전류밀도보다 낮았으며 부성 영역 이후에 가장 크게 증가함을 확인하였다. 이것은

AF층 소자가 높은 저항 값을 갖는 절연체이기 때문에 AF층 소자의 두께가 증가함에 따라 전류 밀도가 감소하는 것으로 생각된다.

그림 5는 AF층 소자의 두께 변화에 따른 전압과 휘도 특성을 나타낸 그림이다. 그림에서 AF층 소자의 두께 증가에 따라 휘도는 약 7 V 이후부터 발광하기 시작하여 약 13 V에서 최대 휘도 값을 나타내고 특히 AF층 소자의 두께가 2.5 nm일 때 최대 휘도 값 140 cd/m<sup>2</sup>를 얻었다. 이때가 정공과 전자들이 재결합하는 비율이 가장 증가되기 때문에 최대의 휘도 값이 나타나는 것으로 사료된다. 이것은 AF층이 없는 소자와 비교했을 때 약 15.1배 정도 휘도 향상을 가져왔고 또한 동작 전압도 약 1.2 V 감소되었다. 그러나 AF층 소자의 두께가 3.0 nm 이상으로 증가하면 최대 휘도 값은 다시 감소하였다. 이것은 AF가 절연성 물질이기 때문에 AF층의 두께가 증가함에 따라 정공 주입을 방해해서 발광층에서 전자와 정공들의 재결합확률이 낮아지기 때문으로 사료된다.

그림 6은 AF층 소자의 두께 변화에 따른 전압과 발광 효율 특성을 나타낸 것으로 발광효율은 식(2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\eta = \pi L / JV \quad (lm/W) \quad (2)$$

여기서 휘도 L은 발광면에서 수직으로 나오는 빛 cd/m<sup>2</sup>, J는 전류밀도 mA/cm<sup>2</sup>, V는 인가전압을 의미한다. 따라서 발광효율은 휘도에 비례하고 전압 및 전류밀도에 반비례하기 때문에 인가전압이 증가함에 따라 발광이 증가하기 시작하여 약 11~13 V 범위에서 모든 소자들이 최대 발광 효율을 나타내다가 그 후에서 부터는 감소하게 된다. 특히 AF층 소자의 두께가 2.5 nm일 때 0.64 lm/W를 나타내고, AF층이 없는 소자와 비교했을 때 약 12.7배의 발광 효율이 향상됨을 확인하였다. 그러나 3.0 nm로 증가하면은 다시 발광 효율이 감소되는데 이것은 AF층의 두께가 증가할수록 정공 이동을 방해하기 때문에 발광층에서 전자와 함께 재결합 비율이 낮아지기 때문이다 [14]. 따라서 최적의 AF층의 두께만이 일함수를 낮춰 정공 주입을 원활하게 도와주기 때문에 전반적으로 효율향상에 도움이 된다.

그림 7은 AF층 두께 변환에 따른 전압과 외부양자 효율 특성을 나타낸 그림이다. 전압이 약 11~13 V에서 최대 외부 양자 효율을 나타내고 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 특히 AF층의 두께가 2.5 nm 일

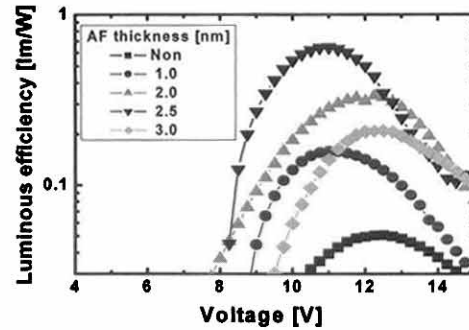


Fig. 6. Voltage-luminous efficiency depending on the thickness variation of Teflon-AF.

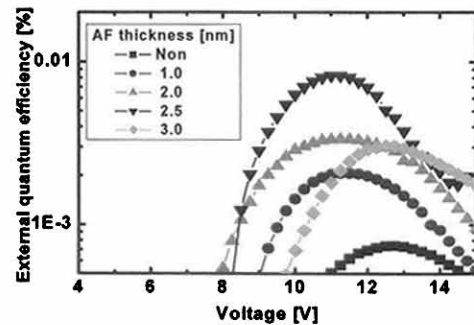


Fig. 7. Voltage-external quantum efficiency depending on the thickness variation of Teflon-AF.

때 최대 외부 양자 효율 0.007% 값을 나타냈고 AF층이 없는 소자와 비교했을 때 약 12.1배의 외부 양자 효율 값이 향상되었는데 이것은 적절한 AF층의 두께가 발광층에서 전자들을 블로킹 역할 뿐만 아니라 유기층에서 인듐, 금속 확산을 방지하기 때문이라고 생각된다 [15]. 그러나 AF의 두께가 3.0 nm 이상으로 증가하면 다시 외부 양자 효율은 0.005% 감소하고 동작 전압 또한 증가함을 확인하였다. 결과적으로 정공 주입 재료로 사용한 AF층은 정공 주입을 원활하게 하여 전반적으로 외부 양자 효율 향상에 도움이 되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

OLED의 전기적 특성에 미치는 Teflon-AF(HIL)의 영향을 조사하기 위하여 진공 열 증착법으로 ITO/AF/Alq<sub>3</sub>/Al 구조로 AF의 두께를 0, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 nm로 각각 다르

계 증착한 소자를 제작하였다. AF의 두께가 2.5 nm일 때 전기 및 광학적 특성이 가장 우수하였으며, AF층이 없는 소자와 비교하였을 때 구동전압은 1.25 V 낮았고, 휘도는 15.1배, 발광효율은 12.7배, 외부 양자효율은 12.1배 향상됨을 확인하였다. 따라서 최적의 정공 주입층 두께를 이용한 유기발광 다이오드소자는 에너지 장벽과 구동전압을 낮추며, 더 나아가 전반적인 효율 개선에 기여하는 것으로 확인하였다.

### REFERENCES

- [1] G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, and C. R. Fincher, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 463 (2003).
- [2] H. Mu, H. Shen, and D. Klotzkin, *Solid-State Electron.*, **48**, 2085 (2004).
- [3] W. J. Kim, Y. H. Lee, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, 1007 (2007).
- [4] S. F. Chen and C. W. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 765 (2004).
- [5] S. K. Kim, J. W. Hong, and T. W. Kim, *Trans. KIEE*, **51**, 322 (2002).
- [6] W. J. Kim, Y. H. Lee, J. H. Yang, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, *Molecular Electronics and Devices*, **16**, 85 (2005).
- [7] D. H. Chung and T. W. Kim, *Trans. KIEE*, **8**, 131 (2007).
- [8] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **50**, 65 (1953).
- [9] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, 1016 (2007).
- [10] Y. H. Lee, W. J. Kim, K. S. Cho, T. W. Kim, and J. W. Hong, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 1460 (2008).
- [11] V. Parihar, R. Singh, R. Sharangpani, S. D. Russell, and C. A. Young, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **47**, 1463 (2000).
- [12] R. Sharangpani, R. Singh, M. Drews, and K. Ivey, *J. Electron. Mater.*, **26**, 402 (1997).
- [13] W. J. Kim, H. T. Shin, J. Y. Shin, and J. W. Hong, *J. KIEEME*, **22**, 74 (2009).
- [14] Y. Qiu and D. Q. Zhang, *Synth. Met.*, **110**, 241 (2000).
- [15] Y. Divayana, B. J. Chen, X. W. Sun, and K. S. S. arma, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083508 (2008).