

F4-TCNQ 분자를 정공 수송층에 이용한 유기 발광 소자의 전기적 특성 향상

나수환¹, 이원재^{2,a}

¹ 홍익대학교 정보디스플레이공학과

² 가천대학교 전자공학과

Enhancement of Electrical Properties of Organic Light-Emitting Diodes Using F4-TCNQ Molecule as a Hole-Transport Layer

Su Hwan Na¹ and Won Jae Lee^{2,a}

¹ Department of Information Display Engineering, Hongik university, Seoul 04066, Korea

² Department of Electronic Engineering, Gachon university, Seongnam 13120, Korea

(Received October 11, 2017; Revised October 14, 2017; Accepted October 16, 2017)

Abstract: We studied the performance enhancement of organic light-emitting diodes (OLEDs) using 2,3,5,6-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ) as the hole-transport layer. To investigate how F₄-TCNQ affects the device performance, we fabricated a reference device in an ITO (170 nm)/TPD(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm) structure. Several types of test devices were manufactured by either doping the F₄-TCNQ in the TPD layer or forming a separate F₄-TCNQ layer between the ITO anode and TPD layer. N,N'-diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine (TPD), tri(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃), and F₄-TCNQ layers were formed by thermal evaporation at a pressure of 10⁻⁶ torr. The deposition rate was 1.0-1.5 Å/s for TPD and Alq₃. The LiF was subsequently thermally evaporated at a deposition rate of 0.2 Å/s. The performance of the OLEDs was considered with respect to the turn-on voltage, luminance, and current efficiency. It was found that the use of F₄-TCNQ in OLEDs enhances the performance of the device. In particular, the use of a separate layer of F₄-TCNQ realizes better device performance than other types of OLEDs.

Keywords: Organic light-emitting diodes, TCNQ, F₄-TCNQ

1. 서론

유기 발광 소자는 평판 디스플레이에 이어서 유연하게 구부러질 수 있는 플렉서블 디스플레이 산업으로 이어져 왔다. 이러한 유기물 디스플레이 산업이 더욱 확산되기 위해서는 새로운 유기 재료의 개발에 따른 소자의 공정기술

a. Corresponding author; wjlee@gachon.ac.kr

Copyright ©2017 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.

이 지속적으로 연구되어야 할 것이다. 특히, 유기 발광 소자에서 고효율의 소자를 구현하기 위해서는 낮은 구동 전압, 낮은 소비 전력이 매우 중요한 요인이 된다. 이러한 소자를 구현하기 위해서는 양전극과 음전극에서 수송층으로의 원활한 전하 주입과 수송층에서의 전하 이동도 향상은 고효율의 소자 개발이라는 면에서 매우 중요하다. 따라서 전하의 주입층과 수송층에 대한 새로운 유기 발광 소자에 대한 설계 연구는 지속적으로 필요하다 [1-3].

Tang과 VanSlyke는 aromatic diamine과 tri(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃)의 반도체성 유기물을 사용하여 낮은 구동 전압과 고효율의 소자를

개발 연구하였다 [1]. 이러한 고효율의 소자는 다층 구조를 통한 성능을 개선할 뿐만 아니라, 유기물 도핑을 통해서도 연구되기도 한다. 도핑을 통하여, 음성 접촉 전도층이 형성하게 되면 수송층에서의 전압 강하를 낮출 수 있게 되고, 음성 접촉면 근처의 도핑 준위를 높임으로써 형성된 얇은 공간 전하층은 효율적인 터널링으로 동작되어 전하 주입을 향상시킬 수 있도록 해준다 [4,5].

정공 수송층으로 2,3,5,6-fluoro-7,7,8,8-tetra-cyano-quinodimethane (F_4 -TCNQ)을 도핑한 4,4',4"-tris (*M,N*-diphenyl-amino) triphenylamine (TDATA)을 사용하여 정공 주입 향상과 정공 수송층의 높은 전도도와 전하 운반자의 전하 밀도를 제어할 수 있는 연구가 Zhou 연구팀에 의해 보고되었다 [6]. TCNQ-유도체는 p-형 도펀트로서 방향족기인 시아노기(cyano-group: CN)와 결합하여 강한 전자 끌개 특성을 갖게 된다. 이 물질을 정공 수송층으로 이용하면, 유기물층의 전도도가 향상되며 이에 따라 소자의 특성이 향상된다는 연구가 보고되었다 [7].

본 연구에서는 낮은 구동 전압과 고효율의 소자개발을 위하여, 정공 수송층으로 사용되는 TPD에 F_4 -TCNQ (7,7,8,8-tetra-cyano-quinodimethan)를 도핑하거나 박막층으로 삽입한 소자를 제작하여 실험에 임하였다.

2. 실험 방법

기본 소자는 ITO (170 nm)/TPD (40 nm)/ Alq_3 (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)의 구조로 만들었다. 양전극으로서 ITO 전극을 사용하였으며 면저항은 10 Ω /sq이다. ITO 기판의 크기는 2×2 cm²로 하였으며, 3 mm의 폭으로 패터닝을 하였다.

TPD를 정공 수송층으로, 발광 및 전자 수송층으로 Alq_3 를 사용하였다. 전자 주입을 위해 lithium fluoride (LiF)를 버퍼층으로 사용하였다. 이번 실험에서는 고효율의 소자를 개발하기 위하여 1) 강한 전자 친화도를 가지는 F_4 -TCNQ를 정공 수송층에 도핑하거나 2) ITO 전극 위에 F_4 -TCNQ를 박막층으로 소자를 제작해서 실험에 임하였다. 그림 1은 F_4 -TCNQ의 분자 구조이다. 이 물질은 방향족기인 시아노기(cyano group: CN)라는 강한 전자 끌개 특성을 갖는 분자에 네 개의 플루오린(F_4)으로 결합된 구조로 이루어져 있다.

그림 2는 본 연구에서 사용한 여러 소자들의 구조를 나타낸 것이며 TCNQ 분자에 전자 친화도가 강한 네 개의 불소 원자로 치환된 F_4 -TCNQ를 이용하여 소자

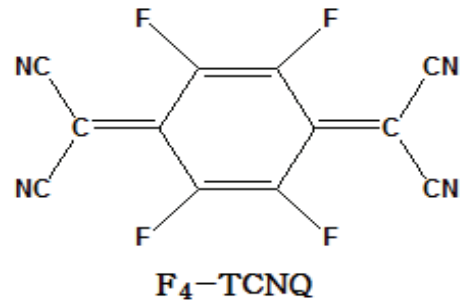


Fig. 1. Molecular structures of F_4 -TCNQ.

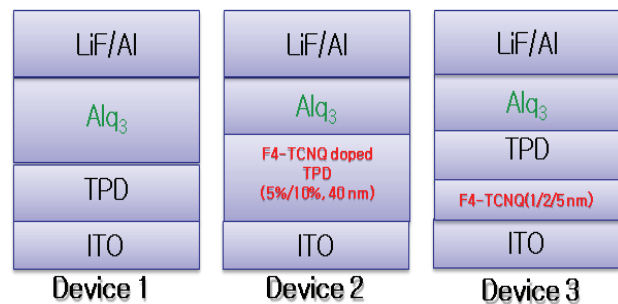


Fig. 2. A devices according to the method of F_4 -TCNQ.

를 제작하였다. 먼저 소자 1은 정공 수송층을 TPD 층으로만 구성하였고, 소자 2는 정공 수송층인 TPD에 F_4 -TCNQ를 5 vol%와 10 vol% 도핑하여 제작하였다. 소자 3는 ITO와 TPD 층 사이에 F_4 -TCNQ 층을 두께 1 nm, 2 nm, 그리고 5 nm로서 제작하였다.

TPD와 Alq_3 는 진공 10⁻⁶ torr에서 1.0~1.5 Å/s의 증착 속도로서 각각 40 nm와 60 nm를 열증착하였다. F_4 -TCNQ도 10⁻⁶ torr의 진공에서 0.2~0.5 Å/s로 열증착을 하였다. 또한 전자 수송층으로 LiF를 0.2 Å/s의 속도로 열증착을 해서 두께 0.5 nm로 제작하였다. 그리고 음전극은 알루미늄(Al) 100 nm의 두께로 열증착하였으며, 소자의 발광 면적은 3×5 mm²로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 F_4 -TCNQ를 정공 수송층인 TPD에 5와 10 vol%로 도핑한 ITO/ F_4 -TCNQ : TPD/ Alq_3 (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al 소자를 제작하여 (a) 전압-전류 밀도 특성, (b) 전압-휘도 특성, (c) 전압-전류 효율을 각각 측

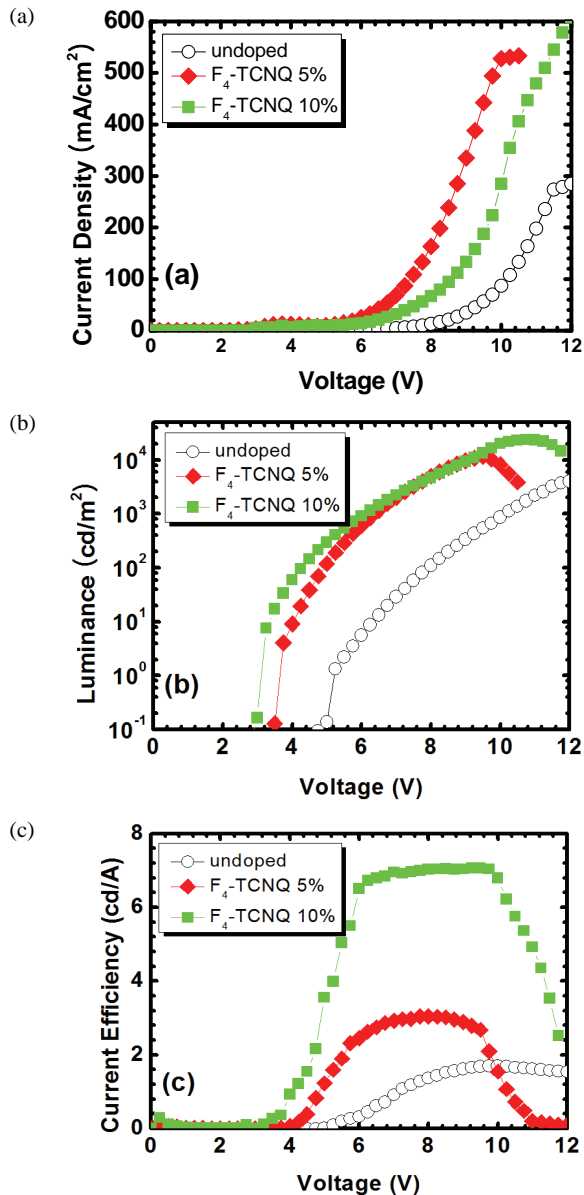


Fig. 3. Electroluminescent properties of ITO/F₄-TCNQ : TPD/Alq₃/LiF/Al devices with 5 and 10% F₄-TCNQ doped to hole-transport layer of TPD. Voltage-dependent (a) current density, (b) luminance, and (c) current efficiency.

정한 특성 곡선이다. 그림 3(a)를 보면 F₄-TCNQ를 도핑한 소자는 도핑하지 않은 소자와 비교하면 전류가 더 잘 흐르며, 특히 5% 도핑한 소자는 도핑하지 않거나 10% 도핑한 소자에 비해서 높은 전류 밀도를 보이고 있다. 그림 3(b)는 전압에 따른 휘도를 보여주고 있다.

그 결과 F₄-TCNQ를 5%와 10% 도핑한 소자의 turn-

Table 1. Electroluminescent properties of ITO/F₄-TCNQ : TPD/Alq₃/LiF/Al devices with 5 and 10% F₄-TCNQ doped to TPD.

F ₄ -TCNQ : TPD	Undoped	5%	10%
Driving voltage [V] @ 100 mA/cm ²	10.8	7.50	8.60
Driving voltage [V] @ 100 cd/m ²	7.90	4.90	4.30
Current density [mA/cm ²] @ 100 cd/m ²	7.50	9.20	7.90
Current efficiency [cd/A] @ 100 cd/m ²	1.35	1.05	1.21
External Quantum Efficiency [%] @ 100 cd/m ²	0.15	0.12	0.14
Maximum Current Efficiency [cd/A] @ 10.0 V @ 8.00 V @ 8.50 V	1.70	3.05	7.05

on 전압은 도핑하지 않은 소자의 5.2 V에 비해 각각 3.6 V와 2.9 V로 뚜렷하게 감소함을 보이고 있다. 그림 3(c)는 인가 전압에 대한 전류 효율을 나타낸 결과이다. 전체적으로 볼 때, 인가 전압이 증가함에 따라 전류 효율이 증가하여 도핑한 소자의 효율은 6~10 V 사이에서 일정한 값을 유지하다가 그 이상의 전압에서는 도핑하지 않은 소자에 비해 급격히 감소함을 보이고 있다. F₄-TCNQ를 5% 도핑한 소자의 전류 효율은 도핑하지 않은 소자에 비해 최대 전류 효율이 1.8배 정도 증가하고, 10% 도핑한 소자는 도핑하지 않은 소자에 비해 약 네 배 향상됨을 보이고 있다. 이러한 결과를 표 1에 비교하여 나타내었다. 전도도의 향상은 다음의 두 가지 이유로 설명 가능하다고 판단된다. 첫 번째는 호스트의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위에서 도펀트의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위로의 전자 이동에 의해 호스트에 전하 밀도가 증가하게 되기 때문이고, 두 번째는 ITO와 TPD 계면에 존재하는 공간 전하 영역이 감소하게 되어 정공의 터널링 현상이 쉽게 일어났기 때문으로 판단된다. 정공의 터널링 현상은 소자에 인가되는 전압이 증가할수록 더 활발히 일어나게 되어, 낮은 구동 전압에서 소자의 전류 밀도의 증가를 가져오게 된다. 따라서 F₄-TCNQ를 도핑함으로써 유기물층의 전도도가 증가하여 정공의 주입이 활발히 일어났지만, 10 V 이상의 전압에서는 발광층에서 전하 불균형이 나타나게 되어 소자의 효율이 감소한 것으로 예상된다.

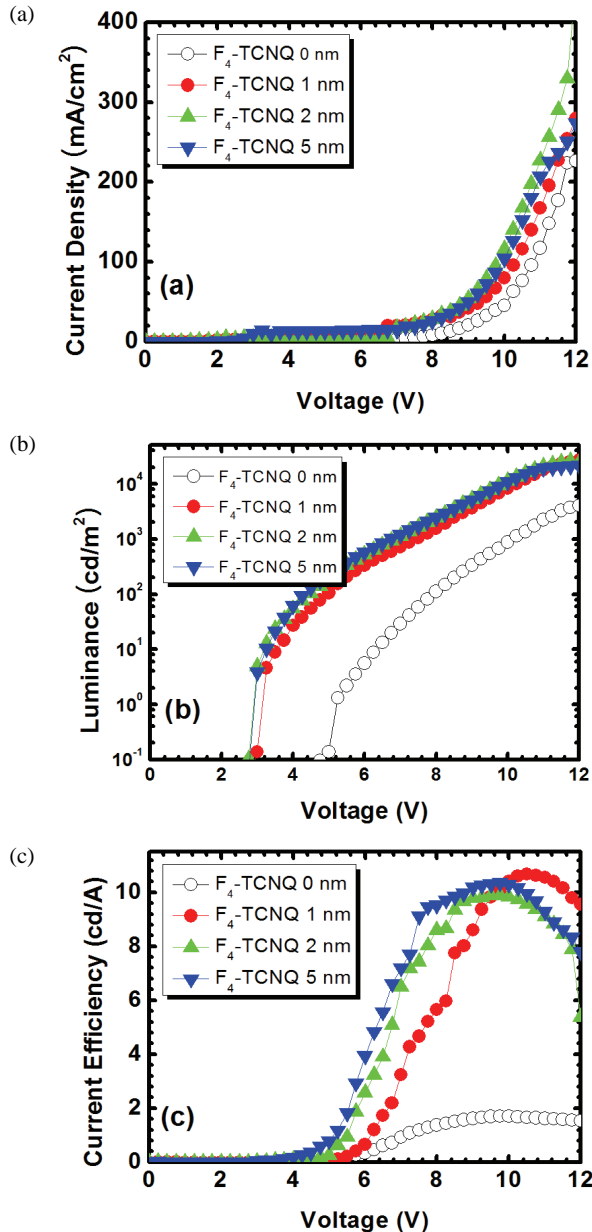


Fig. 4. Electroluminescent properties of ITO/F₄-TCNQ/TPD/Alq₃/LiF/Al devices with F₄-TCNQ inserted between ITO and TPD layer. Voltage-dependent (a) current density, (b) luminance, and (c) current efficiency.

그림 4는 그림 3의 결과와 비교 검토하기 위하여 F₄-TCNQ를 1, 2, 그리고 5 nm의 두께로 변화시키면서 ITO와 TPD 층 사이에 삽입하여 제작한 ITO/F₄-TCNQ/TPD (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al 소자에서 (a) 전압-전류 특성, (b) 전압-휘도 특성, 그리고 (c) 전압-전류 효율 특성을 측정한 결과이다. 그림

Table 2. Electroluminescent properties of ITO/F₄-TCNQ/TPD/Alq₃/LiF/Al devices with F₄-TCNQ inserted between ITO and TPD layer.

F ₄ -TCNQ : TPD	0 nm	1 nm	2 nm	5 nm
Driving voltage [V] @ 100 A/cm ²	10.8	10.3	9.75	10.0
Driving voltage [V] @ 100 cd/m ²	7.90	5.00	4.50	4.30
Current density [mA/cm ²] @ 100 cd/m ²	7.50	10.0	8.00	13.0
Current efficiency [cd/A] @ 100 cd/m ²	1.35	0.06	0.15	0.28
External quantum efficiency [%] @ 100 cd/m ²	0.15	0.01	0.02	0.03
Maximum current efficiency [cd/A] @ 10.0 V @ 10.5 V @ 9.80 V @ 9.80 V	1.70	10.7	9.89	10.4

4(a)와 4(b)를 보면, F₄-TCNQ 층의 두께가 두꺼워질수록 전류 밀도와 휘도가 증가하고 있다. 또한, 그림 4(b)를 보면, F₄-TCNQ 층이 있는 소자는 두께 크기에 상관없이 turn-on 전압이 F₄-TCNQ가 없을 때의 5.2 V에서 2.8~3.1 V로 감소함을 알 수 있다. 그림 4(c)를 보면, 전체적으로 인가 전압이 증가함에 따라, 전류 효율이 증가하게 되고 약 10 V 부근에서는 최대 효율에 도달한다. F₄-TCNQ 층의 두께가 커질수록 전류 효율이 증가함을 보이고 있다. 즉, 인가 전압 6 V에서 살펴볼 때, F₄-TCNQ 층의 두께가 0 nm, 1 nm, 2 nm, 그리고 5 nm일 때 각각 전류 효율이 0.3 cd/A, 0.7 cd/A, 2.6 cd/A, 그리고 3.9 cd/A로 나타났다. 따라서 F₄-TCNQ를 5 nm 삽입함으로써, F₄-TCNQ가 없을 때와 비교하여 약 13배의 효율 증가가 나타나고 있다. 이러한 결과를 표 2에 비교하여 나타내었다.

낮은 구동 전압과 높은 전류 효율을 얻기 위해 F₄-TCNQ를 ITO와 TPD 층 사이에 독립층으로 삽입하고, 정공 수송층으로는 TPD를 사용하여 실험한 그림 4의 결과에서 볼 때 TPD는 발광층에서의 전자를 효과적으로 막아 주며, 그것으로 인하여 전하의 재결합이 향상되는 것으로 생각된다.

F₄-TCNQ는 TCNQ에 비하여 반응성이 큰 물질로서 소자에 도핑하거나 삽입하여 제작할 경우 전기적 특성이 더 향상되었다. 또한, ITO와 TPD 층 사이에 독립층으로 삽입할 경우 구동 전압이 감소하며, 전류 효율이 또한 상승하였다.

4. 결론

본 실험에서는 정공수송층으로 TPD만을 이용한 것에 비하여 F₄-TCNQ-유도체를 사용한 유기 발광소자의 전기적 특성을 비교하여 보았다.

F₄-TCNQ-유도체를 TPD에 도핑하여 이용한 소자는 TPD만을 이용한 소자에 비하여 구동 전압이 감소함을 확인하였고 특히 10% 도핑한 소자는 도핑하지 않은 소자에 비해 약 네 배가 향상됨을 보이고 있다. 그리고 F₄-TCNQ를 TPD 층위에 독립층으로 올려 사용한 소자를 제작한 경우의 결과는 TPD만을 이용한 경우와 비교한 결과 구동 전압이 감소되었을 뿐 아니라, 동시에 F₄-TCNQ를 5 nm 삽입함으로써, F₄-TCNQ가 없을 때와 비교하여 약 13배의 전류 효율 증가가 나타나고 있다. 이러한 결과를 보았을 때 F₄-TCNQ는 p-형 도펀트로 많이 사용되고 있어 n-형 도펀트 물질과 함께 소자에 적용된다면, 소자의 특성 즉, 구동전압, 전류효율, 휘도 등에 있어서 더욱 향상될 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.98799>]
- [2] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.118344>]
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 544 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1327273>]
- [4] C. Williams, S. Lee, J. Ferraris, and A. A. Zakhidov, *J. Lumin.*, **110**, 396 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.08.038>]
- [5] M. K. Fung, K. M. Lau, S. L. Lai, C. W. Law, M. Y. Chan, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, **104**, 034509 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2942408>]
- [6] X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 310 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200108\)11:4<310::AID-ADFM310>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200108)11:4<310::AID-ADFM310>3.0.CO;2-D)]
- [7] M. A. Khan, W. Xu, Khizar-ul-Haq, Y. Bai, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, and W. Q. Zhu, *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 055014 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/5/055014>]