

전자 주입층이 유기EL소자 효율에 미치는 영향

최경훈[†] · 손병청 · 김영관*

홍익대학교 화학공학과 · *홍익대학교 기초과학과
(2002년 7월 25일 접수 ; 2002년 10월 23일 채택)

The Effect of Electron Injection Layer in Organic Electroluminescence Device Efficiency

Kyung-Hoon Choi[†] · Byung-Chung Sohn · Young-Kwan Kim*

Department of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1,
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

*Department of Science, College of Engineering, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong,
Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

[†]e-mail : hoonee75@orgio.net

(Received July 25, 2002 ; Accepted October 23, 2002)

Abstract : We investigated the effect of electron injection layer on the performance of organic light emitting devices (OLEDs). As an electron injection layer, the quinolate metal complexes were used. We optimized the device efficiency by varying the thickness of the quinolate metal complexes layer. The device with 1 nm of the quinolate metal complexes layer showed significant enhancement of the device performance and device lifetime. We also compared the effect of 8-hydroxyquinolinolatolithium (Liq) with that of bis(8-quinolinolato)-zinc (Znq_2) and 8-hydroxyquinolinolatosodium (Naq) as an electron injection layer. As a result, Liq is considered as a better materials for the electron injection layer than Znq_2 and Naq.

Keywords : electron injection layer, Liq, Znq_2 , Naq, efficiency, OLEDs.

1. 서 론

유기 전기 발광 소자(OLED)는 고화도, 고효율, 빠른 응답속도 저전압 구동등 여러 가지 장점을 가진 잠재적인 평면 디스플레이이다[1]. OLED의 성능 향상은 전자와 정공의 효율적인 주입에 달려 있다. 주입 장벽은 대개 전극과 유기물의 에너지 밴드 차이에 의해 결정된다. 양극으로는 정공이 주입되고 음극으로는 전자가 주입된다. 양극은 높은 일함수를 갖고 있는 금

속(Indium-Tin-Oxide, ITO)이 사용되고 음극은 낮은 일함수 금속(Ca, Li, Mg등)이 효율적인 전자 주입을 위하여 사용된다. 그러나, 낮은 일함수를 갖는 금속들은 산소 및 수분 등과의 높은 반응성 때문에 불안정하다. Al은 높은 일함수임에도 불구하고 안정성 때문에 음극으로 많이 사용된다. 그러나, Al전극의 사용은 유기물층 속으로 전자 주입을 어렵게 하여 turn-on 전압을 높이고 결국에는 OLED의 효율을 저하시킨다 [2-3].

최근에 Al전극과 유기물층 사이에 LiF, CsF 및 Al_2O_3 과 같은 절연층을 얇게 적층하여 전자 주입을 향상시켜서 OLED의 성능을 높이고 있다[4-5]. 전자 주입 향상에 대한 메카니즘을 살펴보면 대표적인 전자 주입 물질인 LiF인 경우 전자의 밴드 밴딩 (band bending)에 의한 tunneling 효과 또는 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)값의 shift에 의한 에너지 장벽의 낮아짐으로 설명을 하고 있다[6-7]. 그러나, 많은 사람들이 LiF와 음극 전극 계면에 Li이 해리되고 발광층에 도핑이 되어 전자의 주입 향상이 된다고 주장하고 있다[8]. 본 연구에서는 전자 주입층으로 quinolate metal complexes를 사용하여 두께에 따른 OLED의 전류밀도와 화도 및 lifetime에 대해 연구하였다.

2. 실험

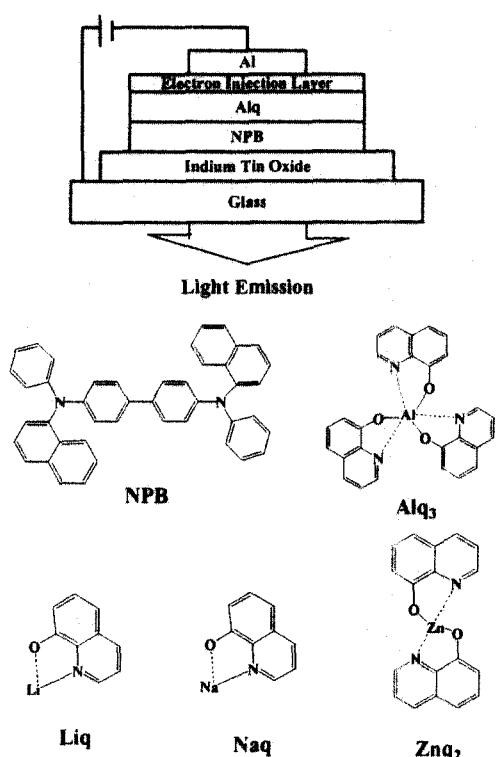


Fig. 1. Configuration of the OLED and molecular structures of the materials used.

Fig. 1은 실험에서 사용한 OLED와 유기물의 구조이다. ITO가 코팅된 glass를 기판으로 사용하였으며 아세톤, 메탄올, 2차 증류수 그리고 이소프로필 알콜 순서로 기판을 세정하였다.

ITO 위에 정공 수송층으로 α -naphthylphenylbiphenyl(NPB), 발광층으로 tirs-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)를 각각 40 nm, 50 nm를 차례로 증착한 후 전자 주입층으로 quinolate metal complex를 각각 0.5, 1, 2, 5 ~ 10 nm의 두께로 증착 후 음극 전극으로 aluminium을 150 nm 증착 하였다. quinolate metal complex로는 lithium quinolate (Liq) 와 sodium quinolate (Naq) 그리고 zinc quionate (Znq_2)를 합성 후 정제하여 사용하였다. 유기물 및 음극 전극의 증착은 10^{-6} torr 진공 하에 전공 break없이 연속적으로 이루어 졌다. 유기물 증착 속도는 1 ~ 2 Å/s, 발광 면적은 $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 였다. OLED의 전기적, 광학적 특성은 encapsulation 없이 공기 중에서 측정하였다.

Current - Voltage - Luminescence 특성 측정은 keithley 238을 이용한 2단자법에 의해 전압을 인가하여 전류를 검출한 뒤 전류-전압 곡선을 얻고 Luminescence - Voltage는 photodiode를 이용하여 측정하였다. Kiethley 238의 두 단자를 소자의 두 전극에 각각 연결하여, 이 곳에 전압을 단계적으로 인가하고, 전류 값을 얻는 방법이다. 전류-전압 측정은 전기 발광 특성과 구동 방법을 알기 위해서 중요한 단계로 측정값을 이용하여 turn-on 값과 OLED의 diode 특성을 확인 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2-3은 Liq의 두께 변화에 따른 OLED의 특성을 보여주고 있다. Liq의 두께가 1 nm일 때 전류밀도와 빛의 세기가 가장 좋은 특성을 보여 주고 있다. Liq의 두께가 2 nm까지는 전자 주입층을 사용하지 않은 OLED보다 좋은 특성을 보이나 전자 주입층이 2 nm보다 두꺼워지면 OLED의 특성이 나빠짐을 보여주고 있다[8]. Liq의 두께가 두꺼워지면 오히려 전자 주입을 방해하며 전자 수송 능력도 저하시키는 것으로 판단된다.

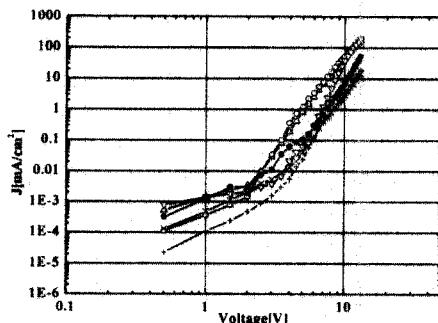


Fig. 2. Current density vs driving voltage for the devices with various thickness Liq layers : (●) 0 nm, (△) 0.5 nm, (○) 1 nm, (▽) 2 nm, (×) 5 nm, (+) 10 nm.

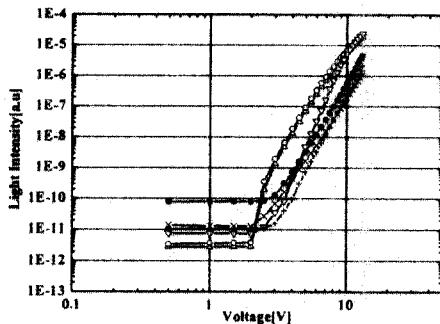


Fig. 3. Light intensity vs driving voltage for the devices with various thickness Liq layers : (●) 0 nm, (△) 0.5 nm, (○) 1 nm, (▽) 2 nm, (×) 5 nm, (+) 10 nm

Znq_2 에 대해서도 Liq와 같이 두께를 변화시키면서 OLED의 전기적, 광학적 특성에 대하여 알아보았다.

Fig. 4-5는 전압에 따라 Znq_2 전류밀도와 빛의 세기를 보여주고 있다. Znq_2 는 Liq와 달리 두께에 따라 전류밀도나 빛의 세기에 대해 어떠한 큰 영향을 보이지 않고 있다. 두께에 따라 전류밀도 차이가 없는 것은 Znq_2 전자 전달 능력이 좋기 때문이다. 그러나, 효율의 증가는 보여 주고 있지 않다.

Naq의 경우에도 Liq와 마찬가지로 두께가 두꺼워짐에 따라 전류밀도와 빛의 세기가 감소하며 Naq 1 nm 일때 전류 밀도와 빛의 세기가 가장 좋은 특성을 보였다.

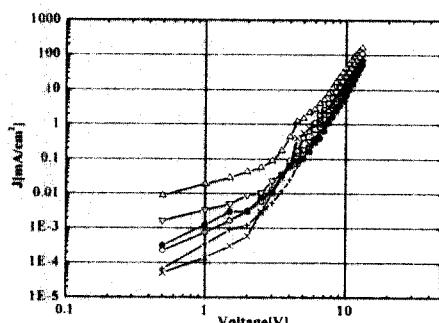


Fig. 4. Current density vs driving voltage for the devices with various thickness Znq_2 layers : (●) 0 nm, (△) 0.5 nm, (○) 1 nm, (▽) 2 nm, (×) 5 nm, (+) 10 nm.

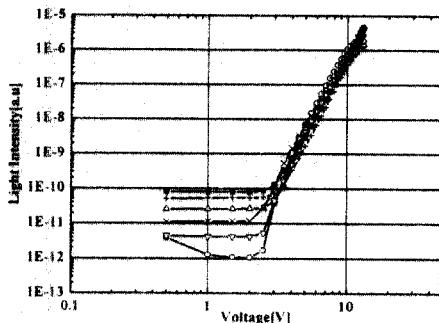


Fig. 5. Light intensity vs driving voltage for the devices with various Znq_2 layers : (●) 0 nm, (△) 0.5 nm, (○) 1 nm, (▽) 2 nm, (×) 5 nm, (+) 10 nm.

Fig. 6-7은 최적화된 두께를 갖고 있는 전자 주입층의 전기적, 광학적 특성에 대한 비교이다. 전자 주입층이 없는 OLED와 1 nm 두께의 Liq, Naq 그리고 Znq_2 를 사용한 OLED 그리고 현재 전자 주입층으로 가장 많이 사용되고 있는 LiF 2 nm를 비교하였다. quinolate metal complex를 전자 주입층을 사용한 OLED는 그렇지 않은 OLED에 비하여 전류 밀도나 빛의 세기에서 모두 좋은 특성을 보이고 있다. 특히, quinolate metal complex중에서 가장 좋은 특성을 보이고 있는 Liq의 경우 LiF와 비교할 때 전류 밀도는 LiF보다 조금 낮지만 빛의 세기는 유사하다. 즉 효율면에서 LiF와 유사하거나 더 좋은 특성을 보였다. turn-on voltage 값을 보면 LiF와 Liq는 약 1.9 V, Naq는 약 2 V이나 Znq_2 나 전자

주입 층이 없는 OLED는 약 3 V 정도의 비교적 높은 값을 보였다. LiF의 경우와 마찬가지로 Liq의 경우에도 Li이 해리된 후 확산을 통하여 유기물층에 도핑에 의한 효과 또는 음극과 전자 주입층 사이의 계면에서 쌍극자 형성에 의한 음극 금속의 일함수가 상승하여 음극에서 유기물 층으로의 전자주입의 향상을 가져왔을 것이다 [8].

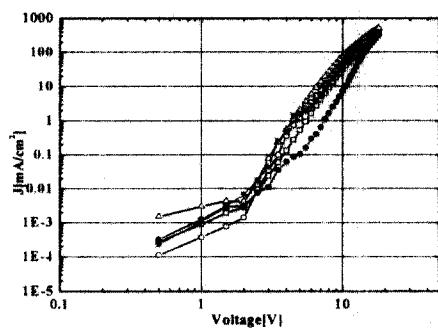


Fig. 6. Current density vs driving voltage for the devices with the various EILs : NPB (40nm)/Alq₃ (50nm)/EIL/Al(150nm) : (○) Liq 1 nm, (△) LiF 2 nm, (□) Naq 1 nm, (×) Znq₂ 1 nm, (●) No EIL.

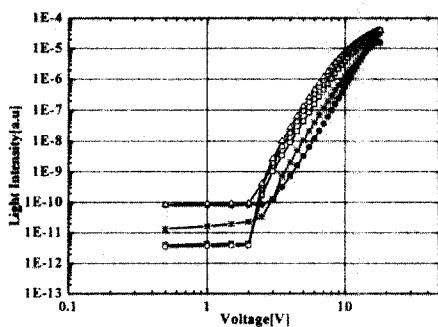


Fig. 7. Light intensity vs driving voltage for the devices with the various EILs : NPB (40nm)/Alq₃ (50nm)/EIL/Al(150nm) : (○) Liq 1 nm, (△) LiF 2 nm, (□) Naq 1 nm, (×) Znq₂ 1 nm, (●) No EIL.

Fig. 8은 일정한 전압에서 encapsulation을 하지 않은 OLED의 lifetime을 측정하여 100 cd/m^2 에서의 lifetime으로 환산한 것이다[9]. 전자 주입층을 사용하지 않았을 경우 매우 짧은 lifetime을 가지는 것으로 나타났다. 특히 Liq와 Naq를 사용한 경우 기존의 LiF보다 lifetime이 향상 된 것을 볼 수 있다. 이것은 무기물인 LiF보다 유기물인 Liq와 Naq가 발광층위에 성막될 때 Al 금속의 확산을 막아주는 완충층 역할을 하고 있을 것이라 생각된다[10-11].

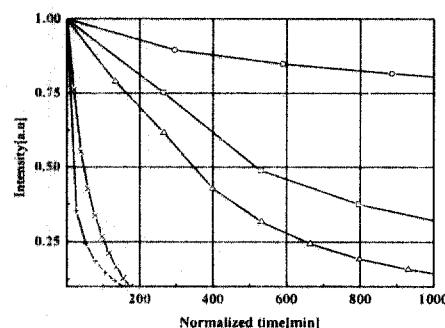


Fig. 8. Light intensity vs device operating lifetime of NPB/Alq₃/EIL/Al : (○) Liq 1 nm, (□) Naq 1 nm, (△) LiF 2 nm, (×) Znq₂ 1 nm, (+) No EIL.

4. 결론

유기 전기 발광 소자에서 음극 전극과 전자 전달층 사이에 Liq층의 사용으로 효과적인 전자 주입 효과를 확인하였으며, lifetime도 향상이 되었다. 또한 기존의 전자 주입층인 LiF와 비교하여도 좋은 특성을 보였다. 유기물인 Liq는 열 증착 시 LiF보다 두께 조절이 쉽고, 유기물과의 좋은 계면 특성을 보이며 음극 증착시 유기물 층을 보호하는 완충층 역할을 하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 홍익대학교 교내 연구비로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531 (1990).
2. C. W. Tang and S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
4. T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2763 (1998).
5. M. Matsumura and Y. Jinde, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2872 (1998).
6. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997).
7. H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, and Y. Taga, *J. Lum.*, **87**, 1177 (2000).
8. Z. Liu, O. V. Salata, and N. Male, *Synth. Met.*, **128**, 211 (2002).
9. V. E. Choong, S. Shi, and J. Curless, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 958 (2000).
10. Q. T. Le, L. Yan, and Y. Gao, *J. Appl. Phys.*, **87**, 375 (2000).
11. H. Heil, J. Steiger, S. Karg, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **89**, 420 (2001).