

## F4-TCNQ를 이용한 유기 발광 소자의 전기적 특성 변화

나수환, 김태완, \*장경욱, 한원근  
충북대학교, \*경원대학교

**Abstract :** 본 연구에서는 2,3,5,6-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ)를 이용한 유기 발광 소자의 전기적 특성에 대하여 연구하였다. F4-TCNQ는 높은 전자 친화도를 가지고 있어서 전하 수송층이나 전하 주입층에 많이 사용되고 있다. 또한 TCNQ 유도체들은 물질의 전도도를 조절하는 용도로 많이 이용된다. TCNQ 유도체를 유기 발광 소자의 전하 수송층이나 전하 주입층에 이용할 경우, 소자의 구동 전압이나 효율과 같은 특성들이 향상된다고 알려져 있다. 우리는 소자 특성에 있어서 F4-TCNQ의 영향을 알아보기 위해서 ITO(170nm)/TPD(40nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)의 구조로 기본 소자를 제작하였다. 그리고 TPD층에 F4-TCNQ를 도핑하여 소자를 제작하였다. 도핑 농도는 5와 10%로 하였다. 또한 ITO와 TPD층 사이에 F4-TCNQ층을 1, 2, 그리고 5nm의 두께로 하여 소자를 제작하였다. F4-TCNQ를 5와 10% 도핑한 소자의 구동 전압은 도핑하지 않은 소자에 비해 감소하였다. 그리고, ITO와 유기물층 사이에 F4-TCNQ층을 삽입한 소자의 특성은 삽입하지 않은 소자에 비해 향상되었다.

**Key Words :** Organic light-emitting diodes (OLED), F4-TCNQ

### 1. 서 론

유기 발광 소자에 있어서 구동 전압, 소비 전력, 발광 효율은 중요한 특성들이다. 특히 낮은 구동 전압과 소비 전력을 위해서는 양극, 음극 각 전극에서 전하 수송층으로의 원활한 전하 주입과 수송층에서의 전도도가 향상되어야 한다 [1]. 따라서 전하 주입과 이동은 전체 소자 성능에 큰 영향을 미치게 되어 적절한 재료를 통해 효율적인 유기 발광 소자 설계가 가능해진다. 현재까지 전하 주입과 이동을 향상 시킨 다양한 구조 및 재료들이 제안되고 있다. 하지만 유기 물질 자체가 지닌 낮은 전도도와 낮은 전하 이동 특성 때문에, 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 높은 구동 전압을 필요로 하였다. 따라서 유기 발광 소자의 구동 전압을 낮추어 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 방법을 알아보고자 한다. By Xiang Zhou는 이러한 방법의 일환으로 정공 수송층으로 사용한 TDATA에 F4-TCNQ를 도핑하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 도핑 농도를 0.4, 1.6, 그리고 3%로 하여 소자를 제작한 후 전기적 특성을 측정하였다. 3% 도핑한 소자의 구동 전압이 가장 낮게 나타났다[2].

본 연구에서는 구동 전압을 낮추고 고효율 소자를 제작하기 위해 정공 수송층으로 널리 사용되는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl-phenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)에 전자 친화 특성이 강한 2,3,5,6-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ)를 도핑하거나 박막형태로 삽입시키고자 한다[1,3]. 그림 1은 F4-TCNQ의 분자 구조를 보여주고 있다. 이 물질은 강한 전자 끝게 특성을 가지고 있으며, 이는 방향족기인 시아노기(cyano group : CN)와 결합함으로서 나타난 특성이라 할 수 있겠다. 이렇게 제작한 유기 발광 소자의 전기적 특성을 측정하였다.

### 2. 실 험

본 실험에서는 강한 전자 친화도를 가진 F4-TCNQ를 정공 수송층에 도핑하거나 삽입하여 소자를 제작하였다. 제작

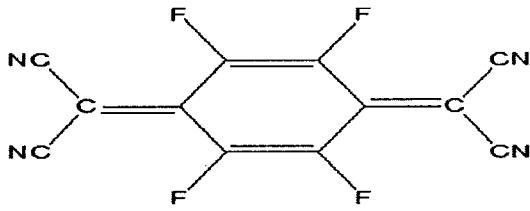


그림 1. F4-TCNQ의 분자 구조.

된 소자는 전압에 따른 전류 밀도, 전류 효율, 발광 세기 등을 측정하여 각각의 소자의 구동 전압을 비교하였다. 소자 크기는 2x2cm<sup>2</sup>이며, 음전극으로는 LiF(0.5nm)/Al(100nm)을 사용하였다[4]. 소자의 발광 면적은 3x5mm<sup>2</sup>이다. ITO 위에 정공 수송층은 TPD를 그리고 발광층은 Alq<sub>3</sub>를 2x10<sup>-5</sup>Torr의 진공도에서 1Å/s의 속도로 열 증착하였다. 소자의 기본 구조는 ITO(170nm)/TPD(40nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)이다. 그림 2는 실험에 사용된 소자의 구조를 나타내고 있다. 소자 1은 기본 구조이며, 소자 2는 F4-TCNQ층을 ITO와 TPD층 사이에 1, 2, 그리고 5nm 두께로 삽입한 형태이다. 소자 3은 TPD층에 F4-TCNQ를 5, 10%의 부피비로 도핑한 소자의 형태이다. 소자의 전압-전류 특성은 Keithley 236 (source-measureunit)과 Keithley 617 (electrometer)를 이용하여 측정하였다.

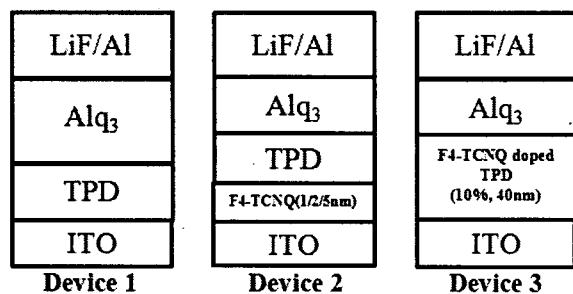


그림 2. 실험에 사용된 소자의 구조.

### 3. 결과 및 검토

F4-TCNQ 물질의 적용 방법에 따른 I-V 특성을 그림 3부터 그림 5까지 나타내었다. 그림 3은 정공 수송층으로 사용된 TPD와 양전극으로 사용된 ITO 사이에 F4-TCNQ층을 삽입한 소자의 전압에 따른 전류 밀도를 나타내었다. F4-TCNQ의 두께를 1, 2, 그리고, 5nm로 하여 측정하였다. 10V를 기준으로 했을 때, F4-TCNQ를 2nm 삽입한 소자의 전류 밀도가  $115\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 가장 높았다. 그림 4는 TPD층에 F4-TCNQ를 5%로 도핑한 소자와 도핑하지 않은 소자의 전압에 따른 전류 밀도를 비교하여 나타내었다. 10V의 전압을

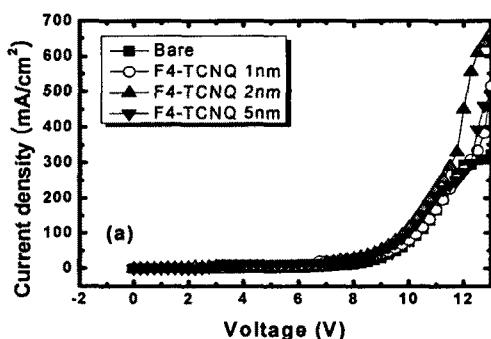


그림 3. F4-TCNQ층의 삽입에 따른 I-V 특성.

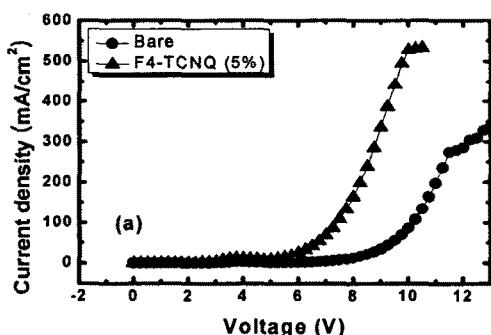


그림 4. F4-TCNQ(5%) 도핑에 따른 I-V 특성.

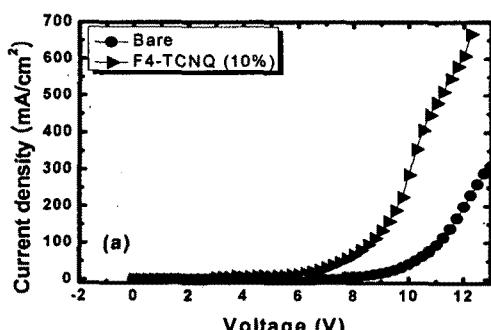


그림 5. F4-TCNQ(10%) 도핑에 따른 I-V 특성.

기준으로 했을 때, 도핑한 소자는 도핑하지 않은 소자에 비해 6배 가까이 전류 밀도가 높았다. 그림 5는 TPD층에 F4-TCNQ를 10%로 도핑한 소자와 도핑하지 않은 소자의 전압에 따른 전류 밀도를 비교하여 나타내었다. 도핑한 소자는 도핑하지 않은 소자에 비해 7배 가까이 전류 밀도가 높았으며, 이 결과는 10V를 기준으로 측정되었다. TPD에 F4-TCNQ를 도핑하지 않은 소자의 경우 전류 밀도가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 소자 내에서의 비균형적인 전하들로 인한 결과라고 생각된다. F4-TCNQ 도핑에 의해 소자의 구동 전압이 낮아지는 이유는 ITO와 정공 수송층 계면 사이의 공간 전하 영역이 감소하기 때문이다. 공간 전하 영역이 감소하면 터널링으로 인해 효과적인 전하 주입이 일어나게 된다. 정공 수송층으로 전하의 주입이 증가하게 되면 전류 밀도가 증가하여 소자의 구동 전압이 낮아지게 된다.

### 4. 결론

F4-TCNQ는 전자 친화 특성이 강한 물질로써 전하 수송층에 도핑하거나 삽입함으로서 전하의 주입과 이동을 효율적으로 제어할 수 있다. 본 실험에서는 정공 수송층인 TPD에 F4-TCNQ를 도핑하거나 ITO와 TPD 사이에 삽입하여 소자를 제작하였다. F4-TCNQ를 5와 10% 도핑할 경우, 소자의 구동 전압이 2V 이상 낮아졌다. 또한 F4-TCNQ층을 삽입하여 소자를 제작한 경우에도 구동 전압이 낮아졌다. 하지만 삽입하여 제작된 소자에 비해 도핑하여 제작된 소자의 성능이 더 많이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 F4-TCNQ를 도핑하거나 삽입함으로서 정공 주입이 원활히 이루어졌고, 유기물의 전도도가 향상되었기 때문이다.

### 감사의 글

이 논문은 2009학년도 홍익대학교 학술연구진총비에 의하여 지원되었음.

### 참고 문헌

- [1] M A Khan, Wei Xu, Khizar-ul-Haq, Yu Bai, X Y Jiang, Z L Zhang, and W Q Zau *Semicond. Sci. Technol.* 23, 055014, 2008.
- [2] B. X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 4, 2001
- [3] 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.
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987).
- [5] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70, 152 (1997).
- [6] M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, B. Enko, P. Seiler, I. B. Muller, N. Langer, P. D. Jarowski, G. Gescheidt, and F. Diederich, *Chem. Eur. J.* 15, 4111 (2009)