

전자 주입층 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 두께 변화에 따른 OLED의 효율에 미치는 영향

한현석\*, 김창훈\*, 강용길\*, 김귀열\*\*, 김태완\*\*\*, 홍진웅\*  
 광운대\*, 네오에너지주식회사\*\*, 홍익대\*\*\*

Effect on Efficiency of the OLED depending on Thickness Variation of EIL Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Hyeon-Seok Han\*, Chang-Hoon Kim\*, Yong-Gil Kang\*, Gwi-Yeol Kim\*\*, Tae-Wan Kim\*\*\*, Jin-Woong Hong\*  
 Kwangwoon University\*, Neo&Energy.CO.,LTD.\*\*, Hongik University\*\*\*

**Abstract** - In this paper, we studied effects on the efficiency, according to thickness of the electron injection layer(EIL) for improving efficiency of Organic Light Emitting Diodes(OLEDs). For the first time, after confirming the optimum thickness of the EIL material Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, we designed OLED devices having a structure of ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al. And we manufactured devices applying for the optimum thickness of the material in the simulation with thermal evaporating method. And we investigated how the EIL material Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> effects on efficiency of OLEDs in the EIL. As the result, because the EIL material Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reduces energy potential barrier of the EIL, it facilitated the electron transfer. And, as blocking the hole transfer contributes to an increased recombination, we confirmed that the efficiency of OLEDs increased. And compared to the device without using the EIL material, the device using thickness 1.0 nm of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the EIL shows the excellent efficiency. Therefore, we confirmed that the luminance and the external quantum efficiency increase about 600% and 500% respectively.

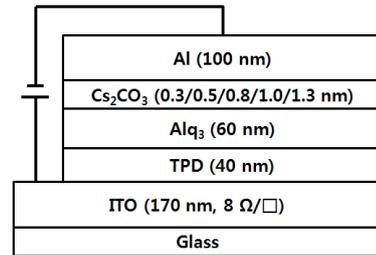
1. 서 론

OLED의 음극 구조에서 조성된 혼합 알칼리 금속이 동작 전압을 감소시킴으로서 소자의 작동을 향상시키는 것을 보여주었다. 예를 들면, 알루미늄과 함께 사용된 Lithium Fluoride(LiF)는 계면에 강한 화학 작용을 기반으로 carrier 주입의 특성을 향상시키기 위해 널리 이용되어 왔다. 최근 연구에서 R. Schlaf는 OLED에서 LiF 버퍼층의 사용이 OLED의 성능을 향상시키는 방법뿐만 아니라 OLED의 효율을 더 향상시키는 제조방법을 위한 새로운 음극 구조를 제안했다. 그러나 금속 알루미늄으로만 작용하는 구조 때문에 음극 계료를 선택하는 데 있어 제한을 받아왔다. 따라서 이를 극복하기 위한 연구는 지속적으로 진행되어 왔으며, 진공 증착된 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 전자 주입 물질로 사용되면 OLED의 효율이 향상된다는 것을 발견하였다. 본래 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 물질은 도핑을 위한 물질로 사용되거나 전자 주입의 효율을 향상시키기 위해 유기 재료와 음극의 금속 사이에서 버퍼층 막막으로 증착되어진다. 낮은 일함수를 가지며 복잡한 증착이 요구되는 금속과는 다르게 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 물질을 다루고 증착하는 과정이 쉽다는 장점을 가지고 있으며, 전위 장벽의 높이를 감소시킬 수 있다. 그러나 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 유기 재료 사이에서의 메커니즘에 관한 상호작용은 아직 완전하게 해석되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 OLED의 전자주입층에서 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께를 조사하고, 최적의 두께를 찾은 후 이를 토대로 소자를 제작하여 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 물질이 전자 주입 층으로 사용되었을 경우 OLED의 효율 향상에 미치는 영향에 관하여 연구한 결과를 소개한다.

2. 본 론

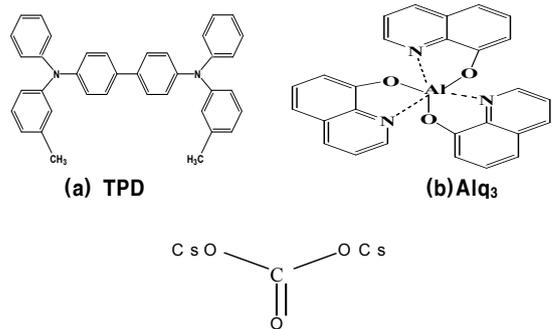
2.1 실험

본 실험에서 양(+) 전극으로는 S.C.co(Korea)의 약 8 Ω/□의 표면 저항과 170 nm 두께를 갖는 Indium-Tin-Oxide(ITO) 기판을 사용하였다. ITO 기판을 100×100 mm<sup>2</sup>로 절단하여 폭 5 mm의 양(+) 전극으로 사용할 부분을 Taping한 후 나머지 부분을 염산(HCl) : 질산(HNO<sub>3</sub>)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20 min 정도 노출시켜 식각하였다. 이후, 다시 패팅이 형성된 ITO 기판을 20×20 mm<sup>2</sup> 크기로 절단한 후 세척 과정을 거쳤다. 세척 과정으로는 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50 °C에서 약 20 min 정도 초음파세척하고, 다음 단계에 과산화수소수(hydrogen peroxide) : 암모니아(ammonia): 2차 증류수(de-ionized water)를 부피 비 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80 °C 에서 1 h정도 가열하여 초음파 세척하였고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50 °C에서 약 20 min간 초음파 세척을 하



<그림 1> OLED의 소자 구조

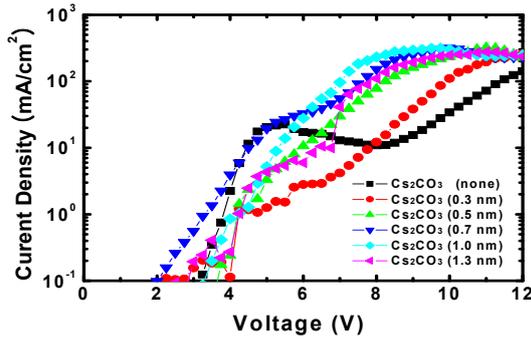
였다. 그리고 마지막으로 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과 1차 증류수에서 각각 약 20 min 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시켰다. 모든 과정이 끝난 후 ITO 소자에 유기물을 증착하여 소자를 제작한다. 증착 방법은 전류를 조절하여 진공 열 증착법을 이용한 후 5×10<sup>-6</sup> Torr 정도의 진공도에서 유기물질인 TPD를 2.5 Å/s 증착속도로 두께 40 nm, Alq<sub>3</sub>는 2.5 Å/s 증착속도로 두께 60 nm, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 0.2 Å/s속도로 두께를 변화시켜 증착하였다. 그 후, 전자 주입층에 사용되는 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 최적 두께를 찾아 효율에 어떠한 영향을 미치는지 조사하고, 전기적 특성과 광학적 특성에 대하여 실험하였다. Al 음전극도 5×10<sup>-6</sup> Torr정도의 진공도에서 텅스텐 보트를 이용하여 초기에는 낮은 증착 속도로 증착하고, 그 이후 15 Å/s 이하로 가급적으로 빠르게 두께 100 nm를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 3×5 mm<sup>2</sup>의 크기로 제작하였다. 측정 장비는 소자의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Keithley 2000 multimeter, 6517 electrometer, Si-photodiode를 사용하여 측정하였다. 모든 기기의 제어 프로그램은 Lab-view 소프트웨어를 이용하여 시료의 특성을 측정하였다. 다음 OLED의 소자 구조와 분자 구조를 <그림 1>과 <그림 2>에 나타내었다.



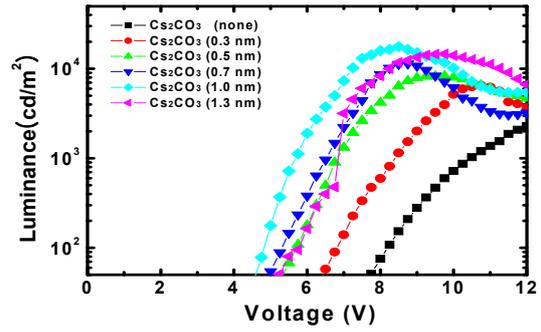
<그림 2> 분자 구조

2.2 결과 및 고찰

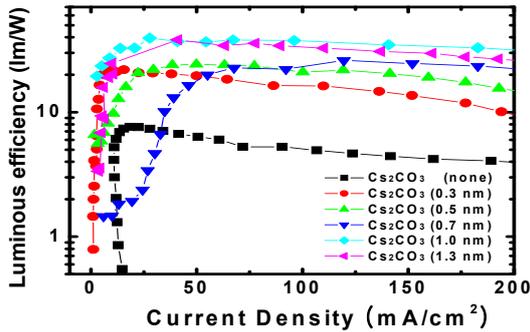
그림 3 (a)와 (b)는 전자 주입층 물질인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께 변화에 따른 전류 밀도 및 휘도 특성을 나타낸 그림으로 OLED의 전자 주입층에 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였을 때 개시 전압이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 전압에 따른 전류 밀도는 동시에 측정이 가능하며, 전류 밀도를 측정했던 동일 전압에서 각각의 발광 휘도를 얻었다. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용한 소자가 사용하지 않은 소자보다 발광 휘도가 높아지는 것은 전자 주입 물질인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 전자 주입층의 에너지 장벽을 낮추어 전자 주입을 용이하게 하고 정공의 이동을 blocking하므로 낮은 전압에서도 정공과 전자의



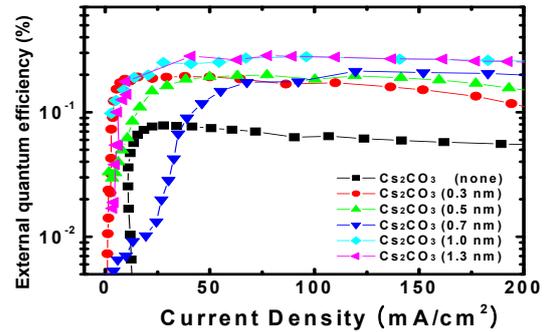
(a) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께변화에 따른 전류밀도 특성



(b) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께변화에 따른 휘도 특성



(c) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 두께변화에 따른 발광 효율 특성



(d) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 두께변화에 따른 외부 양자 효율 특성

〈그림 3〉 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께변화에 따른 OLED 소자의 전기적 특성

제결함을 향상시키기 때문에 사료된다. 특히 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께가 두꺼워질수록 발광 개시 전압은 더 낮아지면서 최대 발광 휘도(L<sub>max</sub>)는 상승하였다. 그리고 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 1.0 nm 두께에서 약 6배의 휘도를 얻었지만, 두께가 1.0 nm보다 두꺼워지면 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 전자 주입층의 과도한 두께가 인가 전계를 낮추어 원활한 전자의 주입을 막아 정공과의 재결합 확률을 낮추기 때문에 휘도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3 (c)와 (d)는 전자 주입층 재료인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께 변화에 따른 외부 양자 효율 특성과 발광 효율 특성을 나타낸 그림으로 전류밀도가 낮은 부분에서 양자 효율과 발광 효율이 가파르게 상승하다가 어느 수준의 도달하게 되면 증가 폭이 완만해지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용함으로써 정공과 전자의 재결합을 쉽게 하도록 하기 때문에 사료된다. 또한 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께가 1.0 nm 이상으로 증가할수록 발광 효율과 외부 양자 효율은 감소하였다. 전류밀도가 낮은 부분에서 양자 효율과 발광 효율이 급속하게 증가한 후, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 사용한 소자가 사용하지 않은 소자보다 약 5배의 최대 발광 효율(η<sub>max</sub>)과 외부 양자 효율(η<sub>ext</sub>)을 250 mA/cm<sup>2</sup> 부근까지 일정하게 유지하였다. 실험에서도 시뮬레이션의 경향과 매우 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였으며, 시뮬레이션으로 최적의 두께를 확인하여 실제로도 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 두께 1.0 nm에서 가장 우수한 전기적 특성이 나타남을 <표 1>에서도 확인할 수 있었다.

〈표 1〉 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께변화에 따른 전기적 특성

Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (nm)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	η <sub>max</sub> (lm/W)	η <sub>ext</sub> (%)
none	3274.5	7.62	0.07
0.3	6521.7	22.39	0.18
0.5	8318.9	24.23	0.19
0.7	11432.0	26.06	0.21
<b>1.0</b>	<b>17679.2</b>	<b>39.39</b>	<b>0.25</b>
1.3	14626.8	34.27	0.23

### 3. 결론

전자 주입물질 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 효율 개선에 미치는 최적의 두께는 많은 논문들을 통해서도 아직 확실하게 밝혀진 것이 없다. 따라서 ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 구조에서 전자 주입 물질인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 두께 변화에 따른 OLED의 전기적, 광학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다. 시뮬레이션을 통해 최적 경향을 확인하고, 그리고 실험을 통해 최적의 두께는 1.0 nm로 확인할 수 있었다. 특히 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 증착하였을 때 전위 장벽이 낮아지기 때문에 정공과 전자의 재결합이 활발하게 되어 전류 밀도도 증가하며, 발광 개시 전압은 약 3 V 낮아지고, 휘도와 외부 양자 효율은 각각 약 6 배와 5배 정도 향상됨을 확인하였다.

### [감사의 글]

본 과제 결과물은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원인력양성사업의 연구결과입니다.

### [참고 문헌]

[1] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang, Y. Qiu, "Elucidation of the electron injection mechanism of evaporated cesium carbonate cathode interlayer for organic light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. Vol. 90, p. 012119, 2007  
 [2] G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao and C. R. Fincher, "Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics", Appl. Phys. Lett, Vol. 82, No. 463, pp. 463-465, 2003  
 [3] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim and J. W. Hong, Journal of the Korean Physical Society, "Dependence of Efficiency Improvement and Operating-Voltage Reduction of OLEDs on Thickness Variation in the PTFE Hole-Injection Layer", Vol. 51, No. 3, pp. 1007-1010, 2007.