

정공주입층에 따른 OLED 소자의 발광 특성

Emission Properties of OLED Devices with Various Hole Injection Materials

이봉섭¹, 고신위¹, 박종억², 백용구², 양재웅¹, 백경갑³, 주성후^{1,a}
(Bong-Sub Lee¹, Xinwei Gao¹, Jong-Yek Park², Yong Gu Baek², Jae-Woong Yang¹,
Kyeong-Kap Paek³, and Sung-Hoo Ju^{1,a})

Abstract

In this paper, the hole injection layer(HIL) materials have been synthesized and analyzed. Their HOMO levels are 4.93~5.22 eV, and their energy band gaps are 2.74~3.19 eV. Their glass transition temperatures(T_g) are all above 114 °C, which implies that they are highly thermal-stable. The green OLED devices with a structure of ITO(150 nm)/NEW_HIL(50 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/Al:Li(100 nm) were fabricated and tested, incorporating these newly synthesized HIL materials. According to the test results of OLED devices, the I-V-L performances of these devices increase in the following sequence: ELM307 > ELM200 > ELM321 > ELM327 > ELM325. In addition, the OLED device with ELM307 as a HIL has the highest brightness and efficiency at the same driving voltage. These experimental results have shown that ELM307 can be used as one of the most promising candidates for HIL materials.

Key Words : Green, Hole injection material, OLED, Synthesis

1. 서 론

유기발광디스플레이(OLED)는 높은 발광휘도, 빠른 반응속도, 넓은 시야각, 얇은 두께, 저소비 전력 및 단순한 소자구조와 제조공정으로 인해 LCD, PDP를 대체할 차세대 디스플레이로서 각광받고 있다[1-4]. 많은 연구에 의해서 단일층의 OLED 보다는 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL) 등의 다층으로 구성된 OLED가 전기적 특성뿐만 아니라 효율, 수명 등의 발광 특성을 향상시킬 수 있으며, 각 층을 구성하는 물질이나 박막의 두께 등을 조절하여 OLED 소자의 성능이 최적화될 수 있음이 밝혀지고 있다[5,6].

OLED 소자를 구성하고 있는 물질 중 정공주입층 재료는 일반적으로 양극전극(ITO)과 바로 접하여 형성되는 물질로서 양극으로부터 발광층으로 정공이 잘 주입되어야 하며, 발광층에서 방출된 빛을 흡수하지 않아야 한다[7,8]. 정공주입층 재료로 잘 알려져 있는 물질로는 프탈로시아닌류(Pc)[9], m-MTDATA[10], 2-TNATA[11], 폴리아닐린[12], 올리고티오펜[13] 등이 알려져 있다. 우수한 OLED 소자의 특성을 얻기 위해서 정공주입층 재료의 HOMO 에너지 준위는 양극전극의 일함수 및 정공수송층 재료의 HOMO 에너지 준위와의 차이가 적어야 하고, OLED 소자의 열화 원인 중 하나인 유기물질의 열에 의한 재결정화 등을 피하기 위해 정공주입층의 유리전이온도가 높은 물질을 필요로 한다. 따라서 OLED 소자의 성능 향상을 위해 정공주입층의 요구조건을 만족하는 보다 우수한 특성의 재료 개발을 필요로 한다[14,15].

본 논문에서는 새로운 정공주입층 재료로 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327 등을 합성하였다. 합성된 재료의 에너지 준위는 CV(Cyclic

1. 대전대학교 신소재공학과
(경기도 포천시 선단동 산11-1)
2. (주)이멜엘 중앙연구소
3. 대전대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : sunghooju@daejin.ac.kr
접수일자 : 2008. 2. 22
1차 심사 : 2008. 5. 19
심사완료 : 2008. 5. 22

Voltammetry)를 이용하여 측정하였다. 합성된 정공주입층 재료를 적용하여 ITO(150 nm)/NEW_HIL(50 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/Al:Li(100 nm) 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 제작한 OLED 소자의 I-V-L 특성을 측정하여 각 정공주입층 재료에 대한 전류밀도, 발광휘도, 발광효율, 발광스펙트럼 등의 광학적, 전기적 특성의 변화를 관측하였고, 이 결과를 정공주입층 재료의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위 특성 측면에서 설명하였다.

2. 실험 방법

OLED 소자의 정공주입층으로 적용성이 높은 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327을 합성하였다. 합성된 정공주입층 재료를 사용하여 양극전극/정공주입층/정공수송층/발광층 및 전자수송층/음극전극의 구조를 가지는 OLED 소자를 제작하였다. 제작한 OLED 소자의 구조를 그림 1에 나타내었다.

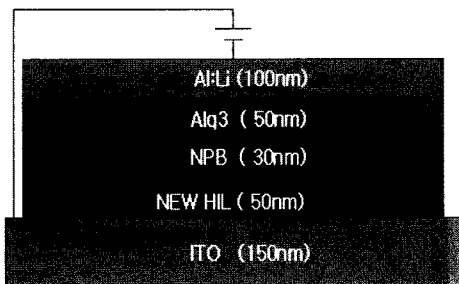


그림 1. 제작한 OLED 소자의 구조.

Fig. 1. Structure of the fabricated OLED devices.

기판으로 100 mm × 100 mm 크기의 유리를 사용하고, 그 위에 양극전극으로 두께 150 nm, 면저항 12 Ω/□, 표면거칠기 10 Å인 투명전도막 ITO (Indium Tin Oxide)를 아세톤, 이소프로필알콜 및 초순수 물로 세정하여 사용하였다. 세정된 기판 위에 스펀 코터를 이용하여 감광제를 코팅하고 패턴이 형성된 포토 마스크를 ITO 기판 위에 올려놓고 자외선(UV)을 조사하여 ITO의 패턴을 제작하였고, 그 위에 절연성을 가지는 감광제를 사용하여 3 mm × 3 mm 크기의 화소를 형성하였다. ITO 위에 유기막 증착을 원활히 하기 위하여 2 분 동안 UV

를 조사하여 표면 처리를 하고, 그 위에 정공주입층으로 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327을 10⁻⁷ torr의 진공도에서 1.5 Å/s의 증착률로 50 nm를 증착하였다. 정공수송층으로는 NPB를 1.5 Å/s의 증착률로 30 nm를 형성하고, 발광층 및 전자수송층으로는 Alq₃를 1.5 Å/s의 증착률로 50 nm를 증착하였다. 최종적으로 음극전극을 형성하기 위하여 Li이 0.5 wt% 함유된 Al:Li 혼합물을 7.5 Å/s의 증착률로 100 nm 두께를 증착하는 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 박막 형성 과정에서 각 층의 두께를 제어하기 위하여 수정 진동자를 이용한 두께 측정법을 사용하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 OLED 소자의 구조는 ITO(150 nm)/NEW_HIL(50 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/Al:Li(100 nm)이다. OLED 소자의 보호를 위하여 유리를 사용하여 소자의 봉지 공정을 진행함으로써 공정을 마무리하였다.

합성된 유기물의 에너지 준위를 확인하기 위하여 CV(Cyclic Voltammetry)를 이용하여 HOMO 준위, LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위 및 에너지 띠 간격을 측정하였다. 제작된 OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극인 ITO에 (+) 전압을 인가하고, 음극인 Al:Li 에 (-) 전압을 인가하는 전원 인가 장치로 Keithley 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 스펙트럼은 PR-650 Spectrascan Spectra Colorimeter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

정공주입층의 재료로 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327 등의 물질을 합성하였다. 합성한 물질의 물리적 특성을 표 1에 나타내었다. 합성된 물질들의 유리전이온도(T_g)는 114~135 °C의 영역에 분포하고 있어 비교적 높은 열적 안정성을 가지고 있고, 녹는점은 254~418 °C의 온도 영역에 분포하여 저온 증발원에 의한 증착이 가능하다. UV 특성 값은 347~408 nm의 범위에서 분포하고, 이로 인한 PL 발광은 432~502 nm 사이에서 발광하는 특성을 나타내었다. 각 합성된 물질의 에너지 준위는 HOMO 준위가 4.93~5.22 eV의 범위에 분포하고 있고, LUMO 준위는 1.84~2.23 eV의 범위에 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 2.74~3.19 eV 범위에 분포하는 매우 넓은 에너지 띠 간격을 갖는 물질들을 합성하였다.

표 1. 합성된 정공주입재료의 HOMO 준위, LUMO 준위 및 에너지 띠 간격.

Table 1. HOMO level, LUMO level, and energy band gap of new synthesized hole injection materials.

Material	HOMO Level (eV)	LUMO Level (eV)	E _g (eV)	UV (λ_{max})	PL	m _p	T _g
ELM200	5.04	2.12	2.92	357	496	-	135
ELM307	5.10	2.02	3.08	358	451	254	114
ELM321	5.22	2.23	2.99	352	488	418	-
ELM325	4.93	2.19	2.74	408	502	271	122
ELM327	5.03	1.84	3.19	347	432	-	122

합성된 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327의 정공주입물질을 적용하여 ITO(150 nm)/NEW_HIL(50 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/Al:Li(100 nm) 구조의 녹색 OLED 소자를 제작하였다. 이 구조로 제작한 OLED 소자에 대해 인가전압을 증가시키에 따라 소자에 흐르는 전류량의 변화량을 측정하여 그림 2에 나타냈다. 모든 소자에서 인가전압이 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류는 점차 증가하여 어느 특정한 값에서부터는 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. ELM200, ELM307, ELM321의 재료인 경우는 비교적 낮은 인가전압에서도 많은 전류가 흐르고, ELM325, ELM327의 재료에서는 비교적 높은 전압이 인가되었을 때 전류가 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 ELM200, ELM307, ELM321의 재료에서는 ELM325, ELM327의 재료보다 많은 양의 전류를 흘려줄 수 있음을 볼 수 있다. 이 결과 ELM200, ELM307, ELM321의 재료는 전류를 흘려주기 위한 문턱전압이 낮고, ELM325, ELM327의 재료는 전류를 흘려주기 위한 문턱전압이 높다는 것을 예상할 수 있다.

그림 3은 OLED 소자에 인가한 전압을 증가시키에 따라 발광하는 휘도의 변화를 나타낸 것이다. 소자에 인가된 전압이 증가함에 따라 발광휘도는 모든 소자에서 증가하고 있고, 특정한 전압 이상에서는 휘도의 증가가 급격히 일어나고 있다. 발광휘도의 증가는 ELM200, ELM307, ELM321의 경우는 비교적 낮은 인가전압에서 높은 발광휘도를 나타내고 있으나, ELM325, ELM327의 경우는 높은 인가전압에서도 발광휘도가 높지 않음을 볼 수 있다. 각각의 경우 발광휘도를 보면 인가전압이 12 V일 때 ELM307은 14,460 cd/m²으로 가장 높은 휘도를 나타내고 있고, 다음으로 ELM200에서 3,997 cd/m², ELM321에서 2,236 cd/m², ELM327에서 8.4 cd/m², ELM325에서 8.1 cd/m²의 순서를 보이고 있다. 또한

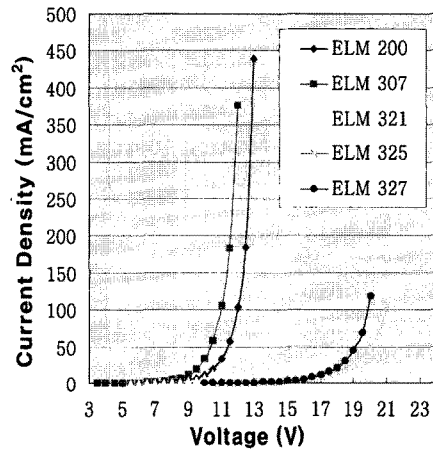


그림 2. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 인가전압에 대한 전류밀도.

Fig. 2. Applied voltage vs. current density of OLED devices with various hole injection materials.

발광휘도의 전체적인 변화는 그림 2의 인가전압에 따른 전류밀도의 변화 그래프와 유사한 경향성을 가지고 있음을 볼 수 있고, ELM307의 경우에 가장 많은 양의 전류가 흐르고, 가장 높은 발광휘도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 다양한 종류의 정공주입재료를 사용하여 제작한 OLED 소자의 인가전압에 대한 발광전류효율을 나타낸 것이다. 그림에서 ELM307과 ELM200을 정공주입재료로 사용한 경우에는 상대적으로 높은 거의 비슷한 정도의 발광전류효율을 나타내고 있고, ELM321, ELM325, ELM327은 ELM307이나 ELM200 보다는 상대적으로 낮은 발광전류효율을 나타내고 있다. 각각의 정공주입층

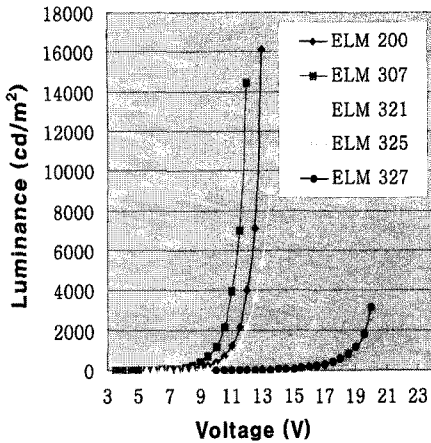


그림 3. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 인가 전압에 대한 발광휘도.

Fig. 3. Applied voltage vs. luminance of OLED devices with various hole injection materials.

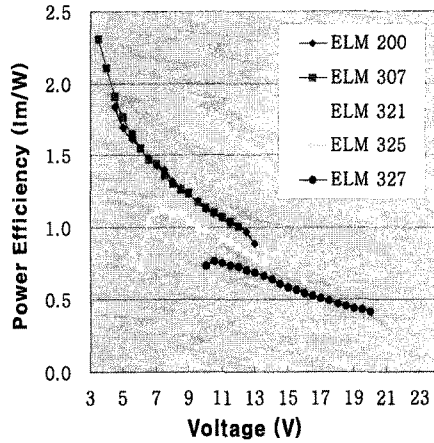


그림 5. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 인가 전압에 대한 발광전력효율.

Fig. 5. Applied voltage vs. power efficiency of OLED devices with various hole injection materials.

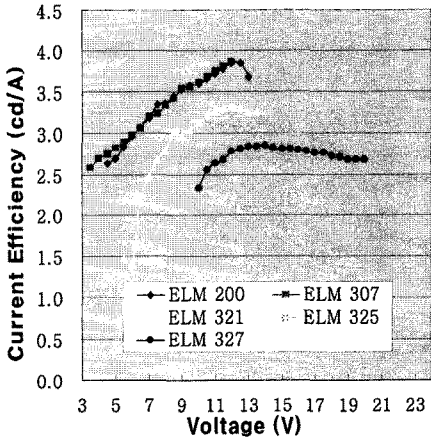


그림 4. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 인가 전압에 대한 발광전류효율.

Fig. 4. Applied voltage vs. current efficiency of OLED devices with various hole injection materials.

물질을 사용한 OLED 소자에 대한 발광전류효율은 12 V에서 ELM307이 3.855 cd/A로 가장 높고 다음으로 ELM200이 3.839 cd/A이며, ELM321이 3.327 cd/A, ELM325가 3.087 cd/A, ELM327이 2.771 cd/A의 값을 보이고 있다. 그림 2와 그림 3

의 인가전압에 따른 전류밀도와 발광휘도의 경우는 ELM200, ELM307, ELM321이 비교적 우수한 특성을 보였으나, 발광전류효율의 경우에는 그림 2 및 그림 3의 경우와는 차이를 보이며 ELM200 및 ELM307의 경우에 우수한 특성을 보이고 있다.

다양한 종류의 정공주입재료를 사용하여 제작한 OLED 소자의 인가전압에 따른 발광전력효율의 그래프를 그림 5에 나타냈다. 발광전력효율은 소자에 인가하는 전압이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향이 있는 것을 볼 수 있다. 발광전력효율은 ELM200과 ELM307의 경우 거의 비슷한 정도의 값을 가지며 상대적으로 높은 값을 나타내고 있으며, 다음으로 ELM321, ELM325, ELM327의 순서로 높게 나타나고 있다. 각각의 경우 발광전력효율은 12 V에서 ELM307이 1.009 lm/W로 가장 높은 값을 나타내고, 다음으로 ELM200이 1.005 lm/W, ELM321이 0.871 lm/W, ELM325가 0.808 lm/W, ELM327이 0.726 lm/W인 값을 보이고 있다.

그림 2~그림 5의 결과로부터 합성된 정공주입 재료를 OLED 소자에 적용하여 특성을 분석한 결과 ELM307이 모든 측면에서 가장 우수한 발광특성을 나타내고, 다음으로 ELM200이 거의 유사하게 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

그림 6은 다양한 정공주입재료를 사용하여 제작한 OLED 소자의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다.

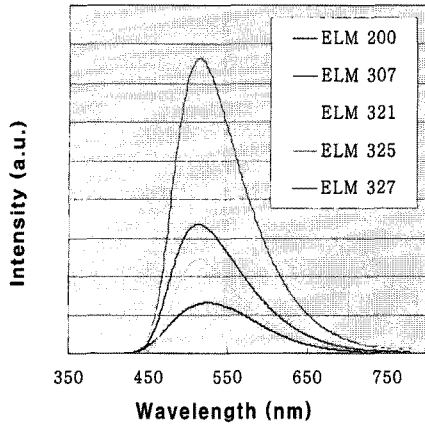


그림 6. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 발광 스펙트럼.

Fig. 6. Emission spectra of OLED devices with various hole injection materials.

발광스펙트럼은 소자에 적용한 정공주입재료에 따라 발광세기에서는 차이가 있지만 발광파장에 대한 세기의 변화에서는 전체적으로 유사한 결과를 보여주고 있다. 따라서 정공주입층에 사용하는 재료가 바뀌어도 소자에서 발광된 빛의 색에는 별다른 영향이 없음을 알 수 있다. 이 결과는 정공주입 재료의 종류와 무관하게 발광되는 영역은 Alq₃의 부분에서 발광이 일어나 동일한 발광스펙트럼을 나타내기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

소자 제작에 사용한 모든 물질들에 대한 에너지 준위를 도식화하여 그림 7에 나타냈다. ITO에서부터 발광층인 Alq₃로 정공이 이동하는 것은 정공주입층 및 정공수송층의 HOMO 준위와 정공의 이동도가 중요한 역할을 한다. 본 논문에서 정공수송층으로 사용된 물질의 HOMO 준위는 5.3 eV이고, 정공주입층으로 사용하는 물질의 HOMO 준위는 4.93~5.22 eV에 분포하고 있다. 또한 ITO의 일함수는 UV를 이용하여 표면 처리한 경우 4.95 eV 정도인 것으로 보인다. 따라서 각각의 정공주입층 물질의 HOMO 준위와 양극전극인 ITO의 일함수 및 정공수송층인 NPB의 HOMO 준위 중 차이가 큰 값을 보면, ELM200은 0.26 eV, ELM307은 0.2 eV, ELM321은 0.27 eV, ELM325는 0.37 eV, ELM327은 0.27 eV의 값을 나타내고 있다. 차이가 큰 물질부터 작은 물질의 순서대로 배열하면 ELM325 > ELM327 및 ELM321 > ELM200 > ELM307의 순서로 에너지의 차이가 줄어들고 있다. 이것을 그림 2의 인가전압에 대한 전류밀도와

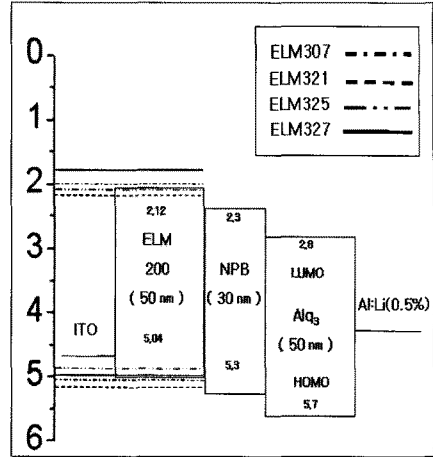


그림 7. 정공주입재료에 따른 OLED 소자의 에너지 준위.

Fig. 7. Energy levels of OLED devices with various hole injection materials.

그림 3의 인가전압에 대한 발광휘도의 그래프와 비교하면 그림 2와 그림 3에서 높은 인가전압을 필요로 하는 순서는 ELM325 > ELM 327 > ELM321 > ELM200 > ELM307로 ELM325가 가장 높은 인가전압을 필요로 하고 있고, ELM307이 가장 낮은 인가전압에서도 높은 전류밀도와 높은 발광휘도를 나타내고 있다. 즉, 에너지 준위의 차이가 큰 물질은 높은 인가전압을 필요로 하고 있고, 에너지 준위의 차이가 적은 물질은 낮은 인가전압에서도 발광을 잘 함을 알 수 있다. 에너지 준위의 차이에 의한 모든 발광 특성, 예를 들면 전류 밀도, 발광휘도, 발광효율이 모두 정확히 일치하지는 않으나 전체적으로는 경향성을 가지고 특성이 변화함을 알 수 있다. 에너지의 차이에 의하여 경향성이 선형적으로 일치하지 않는 이유는 정공주입층이 발광 특성에 미치는 요인이 에너지 준위의 차이 이외에 정공의 이동도, 양극전극인 ITO와 정공주입층 사이의 계면 특성, 정공주입층과 정공수송층 사이의 계면 특성을 포함한 다양한 요인이 작용하고 있기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 정공주입층에서 HOMO 준위의 에너지 차이가 발광에 중요한 영향을 미치는 요인이라는 것은 확인할 수 있었고, 또한 낮은 인가전압에서 높은 전류가 흐르고 높은 발광 휘도를 나타내는 ELM307이 발광 효율 또한 가장 높은 특성을 나타내고 있어 정공주입층으로 가장 적합한 물질이 될 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

OLED 소자에 적용되는 물질 중 양극전극으로부터 발광층으로 정공을 주입하여 주는 우수한 특성을 가지는 정공주입층 재료를 개발하기 위하여 ELM200, ELM307, ELM321, ELM325, ELM327 등의 물질을 합성하였다. 합성한 물질들의 경우, 열전이 온도는 114 °C 이상으로 비교적 안정한 열적 특성을 가지고 있고, HOMO 준위는 4.93~5.22 eV로 양극전극과 정공수송층(5.3 eV) 사이의 에너지 준위를 가지고 있었으며, 2.74~3.19 eV로 넓은 에너지 띠 간격을 가지는 물질이다. 합성된 물질을 이용하여 OLED 소자를 제작하여 인가전압에 따른 전류 밀도와 발광휘도를 측정 한 결과 ELM325 > ELM327 > ELM321 > ELM200 > ELM307의 순서로 ELM325가 가장 높은 인가전압을 필요로 하였고, ELM307이 가장 낮은 인가전압에서 많은 전류를 흐르게 할 수 있었다. 발광휘도도 ELM307이 낮은 전압에서 가장 높은 발광 휘도를 얻을 수 있었다. 이것으로부터 계산된 발광 효율은 ELM307 > ELM200 > ELM321 > ELM325 > ELM327 순서로 ELM307의 경우 12 V에서 발광휘도 14,460 cd/m², 발광효율 1.009 lm/W, 3.855 cd/A를 가지는 OLED 소자 특성을 얻을 수 있었다. 또한 이 물질은 발광 스펙트럼에는 영향을 주지 않고 있어 발광층에서 발광된 빛의 색에는 영향이 없음을 확인할 수 있었다. 따라서 녹색 발광 OLED 용 소자에 적합한 최적의 물질이 ELM307임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 대전대학교 학술연구비지원에 의한 것임.

참고 문헌

[1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
 [2] 주성후, "SiNx 박막에 의한 OLED 소자의 보호막 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 8호, p. 758, 2006.
 [3] 김정민, 주성후, "2원 첨가 적색 OLED 소자의 발광 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 6호, p. 531, 2007.

[4] C. N. Li, A. B. Djurišić, C. Y. Kwong, P. T. Lai, W. K. Chan, and S. Y. Liu, "Indium tin oxide surface treatments for improvement of organic light-emitting diode performance", Appl. Phys. A, Vol. 80, p. 301, 2005.
 [5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3610, 1989.
 [6] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, "High-efficiency tandem organic light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 84, p. 167, 2004.
 [7] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, "Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, p. 2679, 1995.
 [8] S.-F. Chen and C.-W. Wang, "Influence of the hole injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 5, p. 765, 2004.
 [9] S. A. VanSlyke, C. W. Tang, and L. C. Roberts, "Electroluminescent device with organic luminescent medium", US Patent, 4,720,432, 1988.
 [10] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, "Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4,4-tris(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamine, as a hole transport material", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, p. 807, 1994.
 [11] K. Okumoto and Y. Shirota, "Exciplex formation at the organic solid/solid interface and tuning of the emission color in organic electroluminescent devices", J. Lumin., Vol. 87, p. 1171, 2000.
 [12] Y. Yang and A. J. Heeger, "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency", Appl. Phys. Lett., Vol. 64, p. 1245, 1994.

- [13] C. Hosokawa, H. Higashi, and T. Kusumoto, "Novel structure of organic electroluminescence cells with conjugated oligomers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, p. 3238, 1993.
- [14] J. Y. Lee, J.-Y. Park, S.-H. Min, K.-W. Lee, and Y. G. Baek, "A thermally stable hole injection material for use in organic light-emitting diodes", *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 7726, 2007.
- [15] L. Fenenko and C. Adachi, "Influence of heat treatment on indium - tin-oxide anodes and copper phthalocyanine hole injection layers in organic light-emitting diodes", *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 4812, 2007.