

습식 이온 도핑 p-i-n 구조 유기 발광 소자

Solution Processable Ionic p-i-n OLEDs

한미영¹, 오승석², 박병주^{1,a}

(Mi-Young Han¹, Seung Seok Oh², and Byoungchoo Park^{1,a})

Abstract

We studied solution-processed single-layered phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs), doped with ionic salt and treated with simultaneous electrical and thermal annealing. Because the simultaneous annealing causes the accumulation of salt ions at the electrode surfaces, the energy levels of the organic molecules are bent by the electric fields due to the adsorbed ions, i.e., the simultaneous annealing can induce the proper formation of an ionic p-i-n structure. As a result, an ionic p-i-n PHOLED with a peak luminescence of over $\sim 35,000$ cd/m² and efficiency of 27 cd/A was achieved through increased and balanced carrier-injections.

Key Words : Organic light-emitting diode, Ionic p-i-n structure, Solution-processed, Organic ionic salt

1. 서론

최근 차세대 디스플레이 및 조명소자로 주목을 받고 있는 유기 발광 소자 (OLED : Organic Light-Emitting Diodes)는 화질, 부피, 시야각, 응답속도, 변형성 등에서 우수한 특성을 보이는 자체 발광형 디스플레이 소자이다[1,2]. 향후 주요 기술 발전 방향으로 제시되고 있는 대면적화, 박막화, 저 생산비용, 유연 기판적용 등을 성취하기 위해서는 OLED 소자를 구성하는 박막 표면의 균일성 확보해야 하며, 공정성이 보장되고 저 비용 구조를 갖는 제작 공정 개발이 시급한 실정이다[3-5]. 유기 반도체 박막의 제작 공정은 크게 진공 공정과 용액 공정이 있는데 진공 공정은 증착기 사용으로 인하여 생산 단가 상승과 복잡한 제조 공정을 거친다는 단점이 있다. 이에 반하여 용액 공정은 공정이 간단하나 진공 공정과 비교하여 낮은 휘도, 효율을 갖는 단점이 있다. 하지만 다양한 재료와

구조를 통해 보완되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 용액 공정으로 p-i-n OLED 소자 구조를 구현하여 휘도를 증가시킬 수 있었다. p-i-n 구조는 본래 무기 반도체 소자 구조에서 고안된 구조로서, 일본에서 2003년 Yamagata 대학교 Kido 교수가 처음으로 OLED 소자에 증착 방식으로 시도하여 시작되었다[6]. Kido 교수는 금속이 도핑된 구조를 제안하여 그 동작을 실현 하였으며, 이후 2006년 Karl Leo 등은 유기물 도핑을 성공하여, 저전압 구동 및 높은 발광 효율을 실현하였다[7]. 그러나 이들 방식은 기존의 증착 방식을 기본으로 적용하였으며, 따라서 제조 공정이 까다롭고 소자의 제조 단가가 높아진다는 단점이 있다. 이에 대하여 본 연구에서는 습식 방식으로, 적절한 도핑과 전기-열 처리를 통하여 p-i-n 구조의 소자를 제작하였고, 그에 따른 전기적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 소자제작

유기 발광 소자는 ITO(Indium Tin Oxide, 30 ohm/square) 투명 전극이 80 nm 두께로 코팅된 유리 기판 위에 제작되었다. 기판의 크기는 20 mm × 18 mm 이며 3 mm 폭 스트라이프 모양으

1. 광운대학교 전자물리학과
(서울시 노원구 월계동 447-1)
2. (주)LG Display
a. Corresponding Author : bcpark@kw.ac.kr
접수일자 : 2009. 9. 8
1차 심사 : 2009. 10. 15
심사완료 : 2009. 10. 23

로 양극 ITO를 패턴을 하였다. ITO 기판을 아세톤, 알콜, 그리고 증류수에 각각 20분씩 초음파 세척하였으며, 세척 후 질소로 건조시키고 오존 처리 과정을 거쳐 준비하였다.

준비된 기판 위에 유기염을 포함하는 유기 발광성 반도체 용액을 사용하여 스핀 코팅 방식으로 박막을 형성하였으며 유기 발광성 반도체 용액은 그림 1의 (b)에 나타난 바와 같이 흡수성 물질 4,4',4"-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine (0.3 wt%), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1' biphenyl-4,4'-diamine(TPD, 0.2 wt%), 전자 수송성 물질 2-(4-biphenyl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (Bu-PBD, 0.3 wt%), 발광 인광물질 tris(2-phenylpyridinato) iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), host 고분자 poly(vinylcarbazole) (PVK, 0.4 wt%)와 더불어 유기염 tetrabutylammonium tetrafluoroborate(Bu_4NBF_4)(0.005 wt%)를 1,2-dichloroethane 와 chloroform(3:1) 혼합 용매에 녹여 사용하였다[8,9].

유기 박막이 코팅된 기판에 열 증착방식을 사용하여 CsF (1 nm)와 Al (50 nm)를 증착하여 음극 전극을 형성하였다.

2.2 측정

제작된 유기 발광 소자를 유리 전위 온도 이상에서 전압 (약 7 V ~ 9 V)을 소자의 양극과 음극에 인가하여 전기-열 처리 과정을 거쳤다[10,11]. 그러면 유기염이 양이온과 음이온으로 해리되어, 인가 전기장에 의해 전극 표면으로 이동하는데 이 과정은 그림 1의 (a)에 나타내었다. 전기-열 처리 과정을 거친 소자의 휘도를 Chroma Meter (cs-200) 로 측정하였고, Keithley 2400을 사용하여 전류, 효율, 응답시간을 측정하였으며, Fiber Optic Spectrometer (Ocean Optics)으로 발광 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전기-열처리 과정 동안 변화하는 유기 발광 소자의 전기적 특성 변화를 살펴보았다. 그림 2의 (a)에 나타내었듯이 전기처리 동안 순방향 전압이 인가된 유기 발광 소자의 전류량은 점차적으로 증가하였다. 이는 전기-열 처리 과정을 통해 도핑되어 있던 유기염의 이온들이 전극 표면으로 이동하는 것을 나타내는 것이고, 이에 의하여 전하 주입

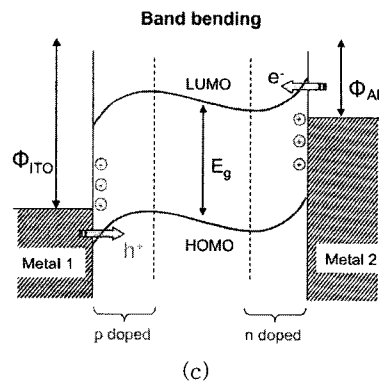
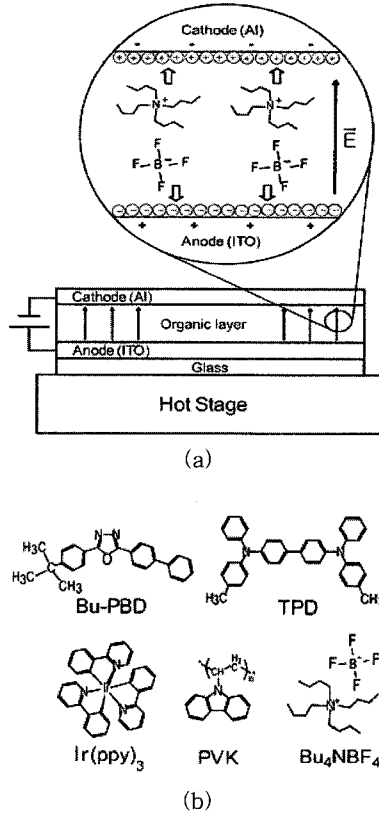
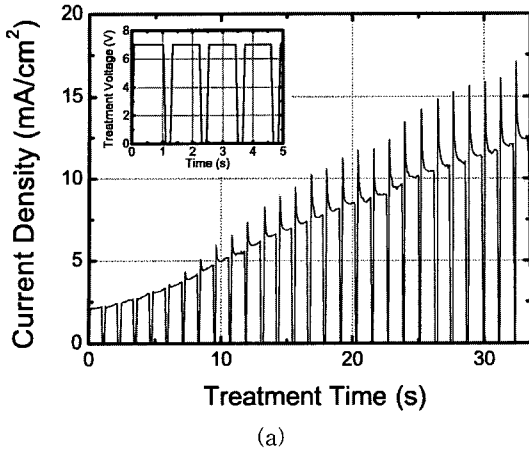
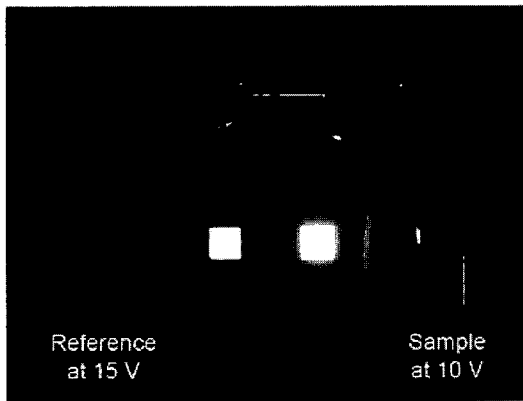


그림 1. 전기-열 처리 방법과 유기 염의 이동 모식도 (a), 사용된 재료의 화학 구조 (b)와 전기-열 처리를 거친 후 소자의 에너지 레벨 모식도 (c).

Fig. 1. Architecture of the devices with the electrical and thermal treatments (a), chemical structure of used materials (b) and schematic energy levels of the device after the simultaneous treatments (c).



(a)

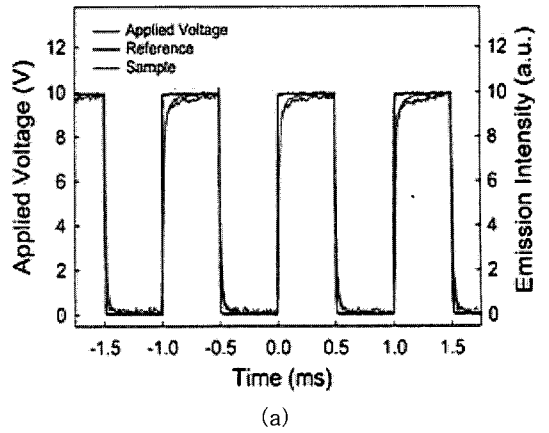


(b)

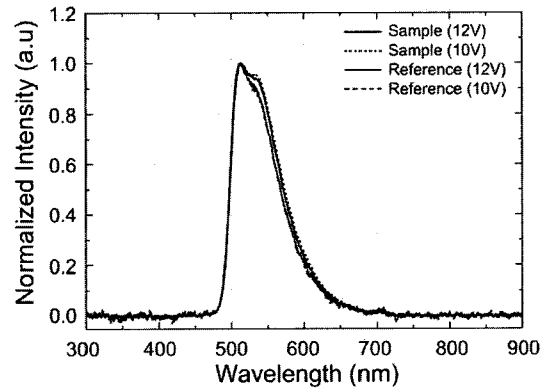
그림 2. (a) 유기염이 도핑된 OLED 소자의 전기-열 처리 시 전류 흐름 (b) 동작중인 처리 소자 (우)와 기준 소자(좌)의 사진.

Fig. 2. (a) Current flows of a sample device with organic salt during electrical and thermal treatments. (b) A photograph of the operating sample device (right) and a reference device (left).

능력을 향상시킬 수 있을 것이다. 다음으로, 소자의 전계 발광 (electro luminant, EL)을 비교하여 보았다. 65 °C 온도에서 열처리만 거친 기준 소자와 65 °C 온도에서 전기-열 처리를 거친 소자의 동작 사진을 그림 2의 (b)에 나타내었다. 낮은 구동 전압에서 동작중인 발광 사진에서 확인 할 수 있듯이 전기-열처리를 거친 소자에서 더 밝은 발광 상태를 볼 수 있었다. 이는 전기-열 처리를 통해 유기염의 이온을 전극 표면으로 이동시켜 소자의 휘도를 증강시킬 수 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 3. (a) 소자의 응답 속도와 (b) 전기 발광 스펙트럼.

Fig. 3. (a) The dynamic responses for the operating sample device and (b) Normalized EL spectra.

또한, 그림 3의 (a)에 10 V 구동 파형인가에 따른 제작 소자의 응답 속도를 나타내었다. 발광 신호의 상승 시간과 하강 시간이 각각 10와 9 μ s 로 빠른 응답 속도를 보였다. 또한 OLED 소자의 EL 스펙트럼을 측정하였다.(그림 3의 (b)) 기준 소자와 전기-열 처리를 거친 소자들의 전계 발광 스펙트럼들이 거의 일치하였다. 이것은 도핑된 유기염이 발광 스펙트럼에 큰 영향을 주지 않는 것을 의미한다.

다음으로, 전기-열 처리의 효과를 이해하기 위해 인가전압을 순방향 바이어스와 역방향 바이어스를 가하여 비교해 보았으며, 열처리와 온도를 변화하여 제작한 소자의 특성을 살펴보았다. 전기-열 처리를 하지 않은 소자의 특성 결과는 그림 4의 (a)에

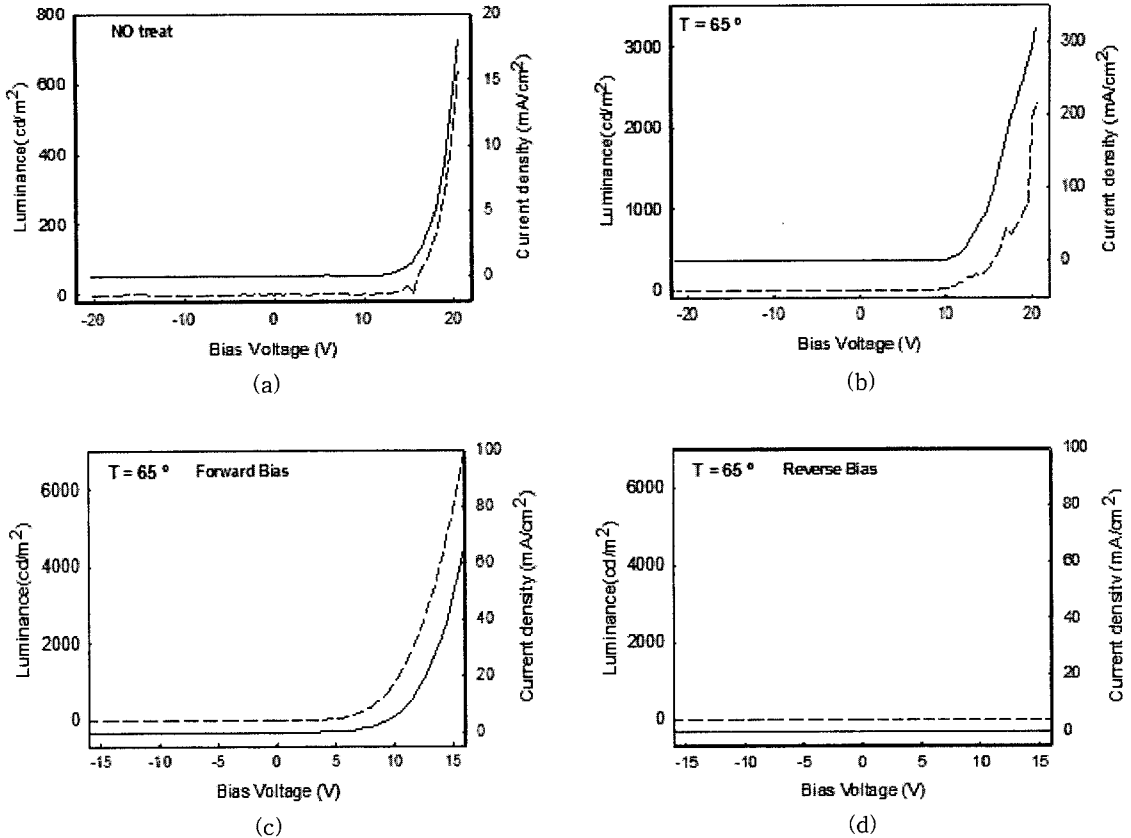
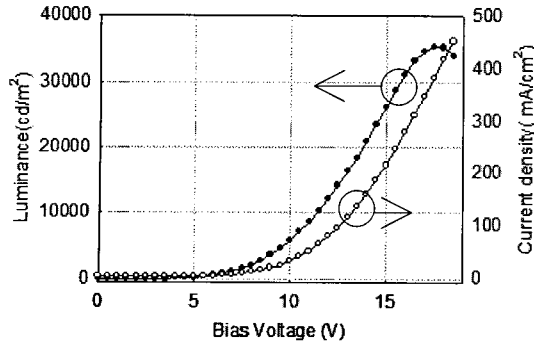


그림 4. 제작된 소자의 특성 전류-전압-휘도 특성 (점선-휘도, 실선-전류밀도) (a) 처리과정을 거치지 않은 소자 (b) 65°C에서 열 처리 과정만 거친 소자 (c) 순방향 인가 전압으로 전기-열 처리 과정을 거친 소자 (d) 역방향 인가 전압으로 전기-열처리 과정을 거친 소자.

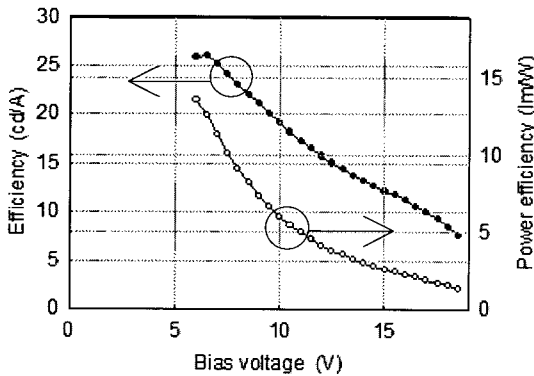
Fig. 4. Characteristics of current-voltage-luminance for (dotted-curve : Luminance, solid curve : current density) (a) as fabricated device, (b) the device treated thermally at 65°C, (c) the treated with simultaneous electrical and as fabricated thermal annealing and (d) treated with reverse bias and thermal annealing p-i-n PHOLEDs with doped salt of Bu₄NBF₄.

나타내었듯이 인가전압 17 V에서 휘도 500 cd/m²와 전류 흐름 12 mA/cm²를 나타내었다. 그림 4의 (b)는 65°C의 열처리만 수행한 소자의 경우 17 V에서 1500 cd/m²와 180 mA/cm²의 휘도 및 전류흐름을 관측하였다. 그림 4의 (c)와 같이 전기-열처리를 모두 했을 경우 최고 휘도 7,000 cd/m²와 60 mA/cm²로 휘도와 전류 흐름이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 더불어 각 처리된 소자를 역전압 인가로는 소자가 작동하지 않는 것으로 보아 전기 화학적으로 발광하는 소자 (Light-emitting cells (LECs))[12-14]와는 다른 다이오드의 고유 특성을 가지는 것 확인할 수 있었

다. 이와 더불어 기존의 LEC 소자와 다음과 같은 차이점을 확인할 수 있었다. 1) LEC의 경우 이온 전도성 물질인 Poly-(ethylene oxide) (PEO)를 사용하는데 반하여 본 실험의 소자에는 이온 전도성 물질을 사용하지 않았다. 2) 또한 LEC 소자는 그 두께가 아주 두꺼운 뿐만 아니라 (~ 1 μm) 두께에 민감하게 반응하지 않는데 반하여 본 실험의 OLED의 경우 발광층의 두께는 ~80 nm 정도로 얇으며 동작 특성이 두께에 따라 매우 민감하다. 3) LEC는 0 V를 기준으로 하여 대칭으로 휘도, 전류가 증가하는데 반해 OLED는 전형적인 다이오드의 특성을 나타내기 때문에 역전압에서는 전류가 흐



(a)



(b)

그림 5. 소자 특성 곡선 (a) 전류-전압-휘도 (b) 발광효율-전압-전력효율.

Fig. 5. Characteristics of (a) current-voltage-luminance and (b) efficiency-voltage-power efficiency.

르지 않는다. 4) LEC의 구동 응답 속도는 이온 이동도에 의존 ($1\text{ s} \sim 60\text{ s}$)되는데 반해 본 실험의 소자 경우 전공과 전자의 빠른 전하 이동도에 따라 $\sim 10\ \mu\text{s}$ 내외의 빠른 응답속도를 갖는다. 위의 특성들은 그림 3과 그림 4를 통해 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제작된 발광 소자는 기존 LEC와 다른 특성을 갖음이 분명하며, 기존의 OLED소자의 작동원리와 유사함을 확인할 수 있었다.

다음으로 전기-열 처리를 거쳐 유기염이 도핑된 유기 발광 소자를 제작하여 발광 휘도 및 전하 주입 능력을 살펴보았다. 그림 5의 (a)와 (b)에 나타내었듯이 최고 휘도 $35,000\ \text{cd/m}^2$ 와 최고 효율 $27\ \text{cd/A}$ 의 소자 특성 결과를 얻었다. 이는 유기염의 이온들이 전기-열 처리 과정동안 전기장에 의해 전극 표면으로 이동된 후 전극 표면 근처에서 고정되고, 이 표면 근처의 이온에 의해 발생하

는 전기장 때문에 주변의 유기분자의 에너지 밴드가 조절되어(Band bending), 박막의 구조가 p-i-n 구조로 형성 되며, 이에 따라 밴드 갭의 전위 장벽이 낮아지게 되었기 때문에 얻어지는 결과이다. 따라서 본 소자에서는 기존에 사용하였던 전공 주입층인 PEDOT:PSS를 사용하지 않고도 유기 이온을 통해 전극과 유기층 사이에서 전공 및 전자의 주입 에너지 장벽을 낮출 수 있음을 확인 하였다.

4. 결론

본 연구에서는 습식 방식을 이용한 소자 제작에 있어서 유기염이 도핑된 단일막 유기 발광 소자로서 전기-열처리를 통해 휘도와 효율이 향상된 OLED 소자를 구현하였다. 이는 전극 표면으로 이동흡착 된 유기염 이온들에 의해 전극 주변의 유기분자의 에너지 밴드가 조절된 p-i-n 구조가 형성 되어 밴드 갭의 전위 장벽이 낮아지게 되었기 때문이다. 앞으로 이러한 연구를 바탕으로 디스플레이, 조명 광전자 소자 등으로의 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2009년 Brain Korea 21 Project의 지원을 받았습니다. 저자는 시료를 제공하여준 S-OLED Inc.(www.s-oled.com)에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [2] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 4, 1999.
- [3] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, "Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 156, 2001.
- [4] C. Adachi, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Architectures for efficient electro-

- phosphorescent organic light-emitting devices”, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., Vol. 8, p. 372, 2002.
- [5] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, and J. Salbeck, “High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers”, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 3911, 2004.
- [6] J. Kido and T. Matsumoto, “Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer”, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 2866, 1998.
- [7] J. Huang and K. Leo, “Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PiN structure”, J. Appl. Phys., Vol. 93, p. 838, 2003.
- [8] H.-M. Liu, J. He, P.-F. Wang, H.-Z. Xie, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, B.-Q. Sun, and Y.-J. Xia, “High-efficiency polymer electrophosphorescent diodes based on an Ir (III) complex”, Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 221103, 2005.
- [9] Y.-H. Niu, H. Ma, Q. Xu, and A. K.-Y. Jen, “High-efficiency light-emitting diodes using neutral surfactants and aluminum cathode”, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p. 083504, 2005.
- [10] S. S. Oh, J. H. Park, S. W. Kim, and B. Park, “Enhanced light emission from phosphorescent single-layered organic light-emitting devices doped with ionic salt by simultaneous thermal and electrical annealing”, J. Appl. Phys., Vol. 102, p. 074503, 2007.
- [11] Y. C. Yim, J. H. Park, S. W. Kim, E. H. Choi, G. S. Cho, Y. H. Seo, S. O. Kang, B. Park, S. H. Cho, I. T. Kim, S. H. Han, J. Lim, and H. Takezoe, “Enhanced light emission from one-layered organic light-emitting devices doped with organic salt by simultaneous thermal and electrical annealing”, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, p. 103507, 2006.
- [12] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, and A. J. Heeger, “Polymer light-emitting electrochemical cells”, Science, Vol. 269, No. 5227, p. 1086, 1995.
- [13] H. Z. Xie, M. W. Liu, O. Y. Wang, X. H. Zhang, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee, P. F. Teng, H. L. Kwong, H. Zheng, and C. M. Che, “Reduction of self-quenching effect in organic electrophosphorescence emitting devices via the use of sterically hindered spacers in phosphorescence molecules”, Adv. Mat., Vol. 13, p. 1245, 2001.
- [14] J. Gao, G. Yu, and A. J. Heeger, “Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction”, Appl. Phys. Lett., Vol. 71, p. 1293, 1997.