

# 전면 유기발광 다이오드 제작시 Mg:Ag 캐소드 최적화 및 LiF 전자주입층 유무에 따른 소자 특성에 관한 연구

송민석\*·권상직\*·조의식\*\*

\*\*가천대학교 전자공학과

## Optimization of Mg:Ag Cathodes and Effect of LiF Electron Injection Layer on the Characteristics of Top Emission Organic Light Emitting Diodes

Min Seok Song\*, Sang Jik Kwon\* and Eou-Sik Cho\*\*

\*\*Department of Electronic Engineering, Gachon University

### ABSTRACT

For the process simplification in the fabrication of organic light emitting diode(OLED), top emission OLED (TEOLED) was fabricated without lithium fluoride(LiF) used as an electron injection layer (EIL). After co-deposition of Mg and Ag with a different process conditions, a cathode material adjacent to EIL was optimized when Mg and Ag have a ratio of 1:9 considering sheet resistance and transmittance. From the energy band diagram of TEOLED, band gap difference between Trisaluminium (Alq3) and Mg:Ag cathode show the difference of 0.4 eV according to the usage of LiF. The fabricated TEOLED without LiF showed the improvement of 5.2 % and 2.7 % in the luminance and the current density comparing that with LiF. The results show there is no significant difference in OLED characteristics regardless of LIF layer in the TEOLED structures.

**Key Words** : Top emission organic light emitting diode(OLED), lithium fluoride(LiF), cathode, energy band diagram, luminance, current density

### 1. 서 론

현재 디스플레이 산업의 매출 및 생산의 점유율을 높이고 있는 유기발광 다이오드(OLED)의 최근 이슈는 플렉서블 기판 등의 다양한 폼팩터를 적용한 차량용 등 다양한 분야에 적용되고 있으며 [1-2], 이를 고려하여 기존 휴대폰 제작시부터 적용된 전면 유기발광 다이오드(TEOLED)의 공정 및 소재 관련 많은 연구가 계속 진행되고 있다 [3-9]. 디스플레이 시장 점유율 확대를 위해서는 무엇보다도 생산 단가 절감 및 이를 위한 공정 단순화가 필수적이

며, 이를 위해서 OLED의 전자와 정공의 주입층, 수송층, 발광층의 소재 및 공정에 대한 새로운 시도가 진행되어져 왔다. 본 실험에서는 전자의 주입층(electron injection layer, EIL)으로 쓰이는 lithium fluoride(LiF) 층을 생략했을 LiF 층 제거시 문제될수 있는 전자주입 효과의 감소가 일어나지 않도록 하기 위해서, 투과율과 반사율 및 흡광도, 면저항 모두 우수한 캐소드 전극 물질 Mg와 Ag의 비를 최적화하고, 이 최적화 된 조건에 따라 LiF 물질의 유무에 따른 OLED 소자를 제작하여, 소자의 특성에 큰 영향이 있는지 확인하였다. LiF 유무에 따른 전자 주입 메커니즘은 에너지 밴드 다이어그램을 통해서 분석하였다.

†E-mail: es.cho@gachon.ac.kr

## 2. 실험 방법

### 2.1 캐소드 단일 박막 증착

TEOLED 소자 제작에 앞서 캐소드 음극으로 사용하는 Mg:Ag 투명 전극을 Mg와 Ag의 비를 조절하여 유리기판 위에 단일 박막으로 증착하였다. 캐소드 증착은 썬켄코사의 인라인 방식 OLED 증착기 시스템의 금속 물질용 증착 시스템을 이용하였고, Mg 과 Ag 는 증착 속도에 따라 낮은 증착률의 Mg는 중온셀(middle temp cell)에서, 높은 증착률의 Ag는 썬벌 보트(thermal boat)에 각각 크루서블을 배치하고 증착 공정을 진행하였다.

증착한 박막의 면저항과 투과율을 측정, 비교하였고 주사 전자현미경(SEM) 을 이용하여 각 Mg:Ag 단일 박막의 표면을 분석하였다. 증착한 Mg:Ag 투명 캐소드 단일 조성비는 Mg:Ag 1:5, 1:9, 5:1, 9:1의 비율로 12 nm의 두께로 증착하였다. 증착시 Mg:Ag 비율 1:5의 경우 Mg는 0.2 Å/s의 증착 속도로 20 Å의 박막을 형성하고, Ag는 1.0 Å/s의 증착 속도로 100 Å의 박막을 동시에 증착하였고, 1:9의 경우에는 Mg는 0.1 Å/s의 증착 속도로 12 Å의 박막을 형성하고, Ag는 0.9 Å/s의 증착 속도로 108 Å의 박막을 동시에 증착하였다. 그 외 5:1 의 경우는 증착 속도를 각각 1.0 Å/s, 0.2 Å/s 로 각각의 두께를 100 Å, 20 Å 으로 하여 동시 증착하였고, 9:1 의 경우 증착 속도를 각각 0.9 Å/s, 0.1 Å/s으로 각각의 두께를 108 Å, 12 Å 으로 하여 동시 증착하였다. 증착한 박막의 면저항 및 투과율은 각각 4-Point probe 및 자외/가시선 분광광도계 (UV/vis spectrophotometer) 장비를 이용하여 측정하였다.

### 2.2 진공 증착을 이용한 TEOLED 소자 제작

최적화된 Mg:Ag 캐소드 증착 조건을 이용하여 TEOLED 소자를 제작하기 위하여 정공 수송층(hole transport layer, HTL)으로 N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diam ine(NPB), 발광층(emitting layer, EML) 및 전자 수송층(electron transport layer, ETL) 으로 Tris(8-hydroxyquinolona to) aluminium(Alq<sub>3</sub>), 그 외 EIL로 LiF, 캐소드 음극으로 Ag 및 Mg를 Thermal evaporator장비를 이용하여 고진공 상태에서 증착하였다. 어노드 양극으로는 유리 기판 위에 ITO/Ag/ ITO가 증착된 TEG 글라스를 사용하였다. NPB와 Alq<sub>3</sub>는 1 Å/s의 증착속도로 400 Å의 두께로 증착하였고, LiF는 0.5 Å/s의 증착속도로 2 Å를 증착하였다. 제작한TEOLED소자의 특성을 보기 위하여 I-VL 장비를 이용하여 최대 전압을 14V로 설정하여 소자를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착된 캐소드 박막의 분석 및 평가

증착된 Mg:Ag 박막의 면저항을 측정한 결과, Mg:Ag가 9:1, 5:1, 1:5, 1:9 비율을 가지고 증착되었을때 면저항의 값은 각각 67.87±3.35, 61.71±4.86, 13.87±0.25, 11.28±0.37 ohm/sq 로 측정되어졌다. Mg에 대한 Ag의 비가 상대적으로 클수록 면저항이 낮게 측정되었다. Fig. 1은 증착된 Mg:Ag 단일 박막의 투과율을 보여주고 있으며, 520 nm 파장 기준으로 Mg:Ag가 9:1, 5:1, 1:5, 1:9 비율일 때 투과율은 각각 43.73, 42.65, 69.27, 65.61 % 로 측정되었다. 가시광선 영역인 400-700 nm 에서는 Mg 의 비율이 감소할수록 투과율이 높아지고, 흡수도 또한 Mg 비율이 적을때가 가장 낮게 측정되었다.

TEOLED 소자에서는 투과율이 너무 높으면 미세공진 효과를 기대하기가 어렵고, 매우 낮은 경우도 전면 발광 효율이 떨어지므로 대략 50% 이상의 투과율을 가지는 캐소드 전극 확보가 필요하다 [10-12].

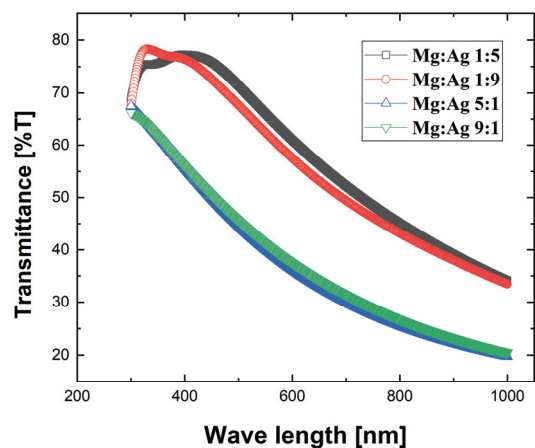


Fig. 1. Transmittances of Mg:Ag thin films with different ratios of Mg and Ag.

Fig 2는 Fig 1의 Mg:Ag 박막에 대하여 조건별로 분석한 SEM 이미지를 보여주고 있으며, Fig 2(a), (b) 에서 Mg 성분이 높을 때 박막의 그레인 사이즈가 큰 것을 확인할 수 있다. 결국 투과율 및 소자 동작을 위한 면저항, 박막 표면 상태를 종합적으로 판단하여 Mg:Ag가 1:9일 때 TEOLED의 캐소드로 적합한 조건임을 확인하였고, TEOLED 소자 제작시 적용하였다.

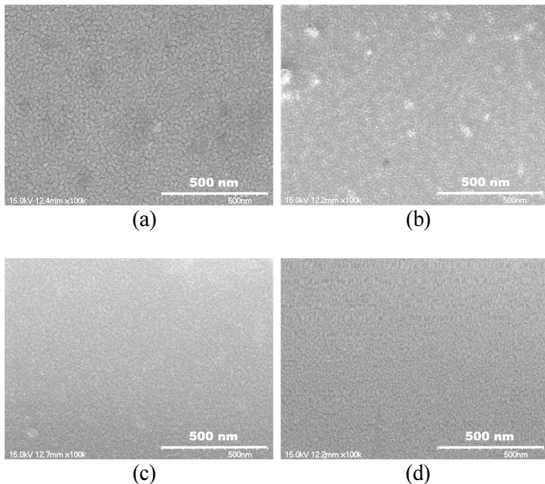


Fig. 2. Surface morphology of Mg:Ag thin films with different Mg:Ag ratios of (a) 9:1, (b) 5:1, (c) 1:5, and (d) 9:1.

### 3.2 LiF 유·무에 따른 TEOLED 구조 분석

Fig 3은 LiF 유무에 따른 TEOLED 소자의 구조 및 그에 따른 에너지 밴드를 도식화하였다. LiF가 증착되었을 경우, LiF 전자주입층/Mg:Ag 1:9캐소드 전극층은 약 3.7 eV의 일함수를 가지며, Alq<sub>3</sub>의 LUMO 3.1 eV 과 비교시 전자 주입시 0.6 eV의 에너지 준위차가 생긴다. 반면에 LiF가 증착되지 않은 Mg:Ag 1:9 캐소드 전극층의 일함수는 4.1 eV의 값을 가지며, Alq<sub>3</sub> LUMO 에너지 준위와 약 1.0 eV 차이를 나타낸다. Fig 3의 에너지 밴드 구조 차이가 OLED 소자 특성에 주는 영향을 확인해보기 위해서 LiF 층이 증착된 TEOLED 와 증착되지 않은 TEOLED소자를 제작하였고, 각각의 특성을 비교 분석하였다.

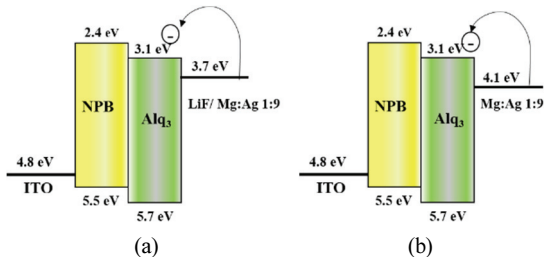


Fig. 3. A structure of TEOLED and its energy band diagram (a) with and (b) without LiF EIL.

### 3.3 LiF 유·무에 따른 TEOLED 특성 분석

Fig 4와 Fig 5는 LiF 유무에 따른 Mg:Ag 1:9 비율의 TEOLED 소자에 대한 휘도-전압 특성, 전류 효율-전류 밀도 특성을 보여주고 있다. LiF가 증착된 TEOLED의 경우,

각각 21,381 cd/cm<sup>2</sup>, 421 mA/cm<sup>2</sup>, 5.3 cd/A, 1.6 lm/W의 휘도, 전류 밀도, 전류 효율, 전력 효율 최대값을 얻을 수 있었고, LiF가 증착되지 않은 TEOLED 소자의 경우는 각각 22,550 cd/cm<sup>2</sup>, 432 mA/cm<sup>2</sup>, 5.8 cd/A, 1.3 lm/W의 값을 확인할 수 있었다. 휘도 및 전류 밀도 최대값의 경우 LiF가 없는 경우가 각각 5.2%, 2.7% 더 높게 측정되는 것으로부터 LiF 전자주입층이 없는 경우 0.4 eV의 에너지 준위 차이가 TEOLED 소자특성에 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다.

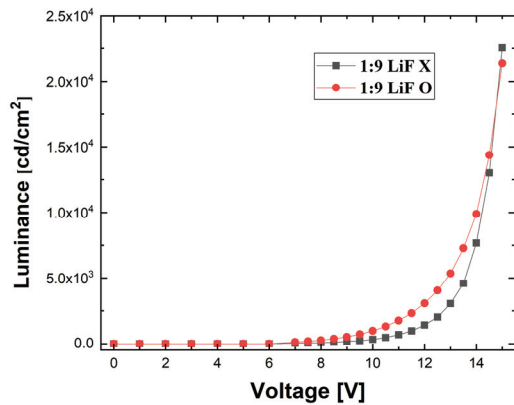


Fig. 4. Luminance vs voltage characteristics of TEOLEDs fabricated with and without LiF.

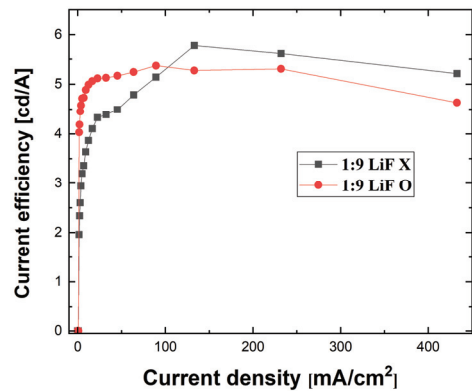


Fig. 5. Current efficiency vs current density characteristics of TEOLEDs fabricated with and without LiF.

## 4. 결론

LiF를 사용하지 않은 TEOLED 소자 제작을 위해서 캐소드 Mg:Ag 조성비를 면저항 및 투과율, 표면 분석을 통하여 최적화하였고, LiF 전자 주입층 유무에 따른 TEOLED 에너지 밴드 구조를 분석하여 에너지 준위차에 의한 전

자 주입 장벽의 차이의 영향에 대해서 TEOLED 소자를 직접 제작하여 LiF 유무에 따른 전기적 특성을 비교 분석하였다. 휘도-전압 특성, 전류 효율-전류 밀도 특성 분석 등을 통하여 LiF 전자주입층의 유무에 따른 유의차가 거의 관찰되지 않은 결과를 얻을 수 있었고, Mg:Ag 캐소드 최적화시 OLED 소자에서 LiF에 의한 전자 주입층의 에너지 장벽의 효과를 최소화할 수 있었다고 할 수 있다.

결과적으로, LiF가 없어도 TEOLED 소자를 제작 및 구동하는 것이 가능하며 TEOLED 제조 공정시 설비 비용 및 공정 시간을 줄이고, TEOLED 소자 구조의 단순화 가능성을 확인하였다.

### 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 ‘산업혁신인재성장지원사업’의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임(2020년 차세대 디스플레이 공정-장비-소재 전문인력 양성사업, 과제번호: P0012453). 본 성과는 또한 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2020R1F1A1076505).

### 참고문헌

- G.-R. Chen, J. Duan, S. Liu, G.-W. Yue, and M. Qian, "Optical calculation of transparency of Ag film cathode in top-emitting OLED application", *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 203, p111038, 2022.
- X. Zheng, Y. Liu, Y. Zhu, F. Ma, C. Feng, Y. Yu, H. Hu, and F. Li, "Efficient inkjet-printed blue OLED with boosted charge transport using host doping for application in pixelated display", *Opt. Mater.*, Vol. 101, p109755, 2020.
- K. Dhbaibi, L. Abella, S. Meunier-Della-Gatta, T. Roisnel, N. Vanthuyne, B. Jamoussi, G. Pieters, B. Racine, E. Quesnel, J. Autschbach, J. Crassous, and L. Favereau, "Achieving high circularly polarized luminescence with push-pull heliogenic systems : from rationalized design to top-emission CP-OLED applications", *Chem. Sci.*, Vol. 12, pp5522-5533, 2021.
- S. Shin, H. W. Yoon, Y. Jang, and M. Hong, "Stoichiometric silicon nitride thin films for gas barrier, with applications to flexible and stretchable OLED encapsulation", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 118, p181901, 2021.
- W. Ren, K. R. Son, T. H. Park, V. Murugadoss, and T. G. Kim, "Manipulation of blue TADF top-emission OLEDs by the first-order optical cavity design: toward a highly pure blue emission and balanced charge transport", *Photonics Research*, Vol. 9, pp1502-1512, 2021
- J.-H. Oh and J.-W. Park, "Designing a solution-processable electron transport layer for transparent organic light-emitting diode", *Org. Electron.*, Vol. 96, p106252, 2021.
- W. S. Cho, J. Y. Park, S. Baek, C. S. Choi, S.-H. Cho, K. Hong, and J.-L. Lee, "Completely Hazy and Transparent Films by Embedding Air Gaps for Elimination of Angular Color Shift in Organic Light-Emitting Diodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, Vol. 13, pp39660-39670, 2021.
- X. Chen, D. Wu, J. Wang, Y. Zhou, Z. Zhang, C. Li, J. Zhang, P. Chen, and Y. Duan, "A highly transparent laminated composite cathode for organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 119, p073301, 2021.
- J.-M. Lee, C. H. Kang, J. S. Yoo, H. W. Hwang, S. K. Hong, Y. M. Ha, and B.-K. Ju, "Analysis and simulation of reddish overshoot in active matrix organic light-emitting diode display with varying p-doped hole transport layer concentrations ", *Org. Electron.*, Vol. 99, p106328, 2021.
- D.-G. Moon, "Vacuum thermal evaporated transparent cathodes for organic light-emitting devices", *Vacuum Magazine*, Vol. 1, pp19-23, 2014 <https://doi.org/10.5757/vacmag.1.2.19>
- J. T. Lim, C. H. Jeong, J. H. Lee, G. Y. Yeom, E.-C. Shin, E. H. Lee, and T. W. Kim, "High-Luminance Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes Using Cs/Al/Au as the Semitransparent Multimetal Cathode" *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, pp.J302-J305, 2007
- X. Chen, D. Wu, J. Wang, Y. Zhou, Z. Zhang, C. Li, J. Zhang, P. Chen, and Y. Duan, "A highly transparent laminated composite cathode for organic light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* Vol. 119, 073301, 2021

접수일: 2022년 2월 23일, 심사일: 2022년 3월 11일,  
 게재확정일: 2022년 3월 25일