

연성기판위에 제작된 고효율 Red 인광 OLED의 특성평가

김성현[†] · 이유진* · 변기남** · 정상윤** · 이범성** · 유한성**

[†]전자부품연구원 나노정보에너지연구센터,

*전자부품연구원 나노정보에너지연구센터, ** (주)SKC 중앙연구소 OLED팀

Characterization of High Efficient Red Phosphorescent OLEDs Fabricated on Flexible Substrates

Sung Hyun Kim[†], Yoo Jin Lee*, Ki Nam Byun**, Sang Yun Jung**,
Bum Sung Lee** and Han Sung Yoo**

[†]Nano-tech. based Information and Energy Storage Research Center, Korea Electronics Technology Institute

*Nano-tech. based Information and Energy Storage Research Center, Korea Electronics Technology Institute

**OLED Team, Central R&D Center, SKC Co., Ltd.

ABSTRACT

The organic light-emitting devices(OLEDs) based on fluorescence have low efficiency due to the requirement of spin-symmetry conservation. By using the phosphorescent material, the internal quantum efficiency can reach 100%, compared to 25% in case of the fluorescent material [1]. Thus recently phosphorescent OLEDs have been extensively studied and showed higher internal quantum efficiency than conventional OLEDs. In this study, we have applied a new Ir complex as a red dopant and fabricated a red phosphorescent OLED on a flexible PC(Polycarbonate) substrate. Also, we have investigated the electrical and optical properties of the devices with a structure of Al/LiF/Alq3/(RD05 doped)BAIq/NPB/2-TNATA/ITO/PC substrate. Our device showed the lightening efficiency of > 30 cd/A at an initial brightness of 1000 cd/m². The CIE(Commission Internationale de L'Eclairage) coordinates for the device were (0.62, 0.37) at a current density of 1 mA/cm². In addition, although the sheet resistance of ITO films on PC substrate is higher than that on glass substrate, the flexible OLED showed much better lightening efficiency without much increase in operating voltage.

Key Words : Organic light-emitting devices(OLEDs), Fluorescence, Phosphorescence, Flexible substrate, PC

1. 서 론

OLED는 발광원리에 따라 형광(Fluorescence) 과 인광(Phosphorescence)으로 나누어 진다. 형광 OLED는 전자-정공 재결합에 의해 생성된 여기자의 약 25% 만이 발광에 참여하며, 인광 OLED는 여기자의 100%가 발광에 참여할 수 있기 때문에, 인광 OLED가 형광 OLED에 비하여 이론 효율이 높고 [1, 2], 실제 발표되는 효율 또한 우수하여 각광을 받고 있다 [3].

또한, 최근에는 플라스틱을 이용하여 종이같이 사용

가능한 Flexible display라는 새로운 개념이 도입되고 있다. 이는 패널의 무게를 현저히 줄일 수 있을 뿐 아니라, 어떤 형태로든 휘어질 수 있는 장점을 가지고 있다 [4]. 그러나, 플라스틱 기판에 형성된 ITO투명전극은 낮은 공정온도에서 형성되어 충분히 열처리 과정을 거치지 못하기 때문에 면저항이 커서 소자를 제작할 경우 높은 구동전압 특성을 나타나게 한다.

따라서, 본 연구에서는 Red 인광 재료인 Iridium(III) bis(2-Phenyl-quinoline) acetylacetonate (RD05)를 자체 합성하여 플라스틱 기판인 PC(Poly Carbonate)에 증착하여 전기적, 광학적 특성을 확인하였고, 유리기판과 유사한 구동전압에서 높은 효율을 얻을 수 있도록 최적 구조를 제안하였다. Fig. 1은 합성한 RD05의 화학

[†]E-mail : shkim@keti.re.kr

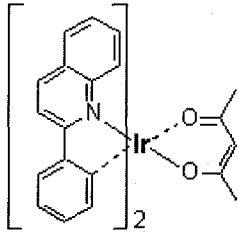


Fig. 1. The chemical structure of RD05.

구조를 보여준다.

2. 실험방법

ITO가 증착된 PC기판을 6.6×4.5cm² 크기로 자른 다음 ITO 표면의 유기물을 제거하기 위하여 O₂ 플라즈마를 이용하여 10분 정도 세정을 실시 한 후, 진공도 3×10⁻⁶ torr 에서 Thermal evaporator를 통해 각각의 유기물 증착을 실시하였다. 본 연구에서 합성한 새로운 인광 도펀트인 RD05와 상용화된 인광 도펀트인 RD07의 적용에 따른 전기적, 광학적 특성을 비교하기 위하여 인광 도펀트를 제외한 다른 층을 동일한 공정조건과 구조로 형성하여 소자의 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 발광층을 제외한 각층의 유기물의 증착 속도는 1-2 Å/s로 일정하게 유지하였으며, 발광층은 도핑농도를 맞추기 위하여 1 Å/s로 천천히 증착하였다. 이때 호스트에 함유된 도펀트 농도는 기초실험을 통해 최적조건인 8 %로 고정하였다.

Fig. 2는 RD05와 RD07을 비교하기 위해 제작한 OLED구조를 보여준다. 정공 주입층(HIL)으로 HIL01을 현재 양산공정에 사용되는 60 nm두께로 증착하였으며, 정공 수송층(HTL)으로는 Kodak사의 NPB를 20 nm 증착하였다. 그리고 발광층(EML)의 경우에는 호스트인 BAiq와 도펀트인 RD05, RD07을 각각 40 nm 증착하였다. 전자 주입층(EIL)으로는 LiF를 1 nm, 전자

Al	Al
Lif (1 mm)	LiF (1 mm)
Alq ₃ (30 nm)	Alq ₃ (30 nm)
BAiq + RD05	BAiq + RD07
NPD (20 nm)	NPD (20 nm)
HIL01 (60 nm)	HIL01 (60 nm)
ITO/PC	ITO/PC

Fig. 2. The structure of red phosphorescent OLEDs with two different dopants.

수송층(ETL)으로는 Alq₃를 30 nm 증착하여 OLED를 제작하였다.

또한, 유리기판과 PC기판의 전기적, 광학적 특성을 비교하기 위하여 Fig. 3과 같은 구조로 OLED를 제작하여 특성을 비교하였다. 각각의 박막층은 실험을 통해 얻은 최적조건으로 형성하였다. 발광층은 자체 합성한 RD05와 BAiq를 사용하였으며, 정공 주입층은 2-TNATA를 사용하였다.

Al	Al
Lif (1 mm)	LiF (1 mm)
Alq ₃ (30 nm)	Alq ₃ (30 nm)
BAiq + RD05	BAiq + RD05
NPD (20 nm)	NPD (20 nm)
2-TNATA (60 nm)	2-TNATA (60 nm)
ITO/Glass	ITO/PC

Fig. 3. The structure of red phosphorescent OLEDs with two different substrates.

3. 결과 및 토의

Red 도펀트로 자체 합성한 RD05와 상용화된RD07을 적용한 OLED를 제작하여 각 디바이스의 휘도 및 발광효율을 측정하였다. Fig. 2에서 보여주는 구조와 같이 RD05와 RD07을 8%의 농도로 BAiq에 도핑했을 때, Red 도펀트에 따른 소자의 특성을 평가하고 비교하였다. Fig. 4(a), 4(b)에서 볼 수 있듯이 휘도1000 cd/m²를 기준으로 볼 때 RD07로 도핑한 디바이스의 색좌표는 (0.66, 0.34)이고, 동작전압은 9.8 V이었으며, 이 때의 발광효율은 10.6 cd/A를 얻을 수 있었다. 한편, RD05로 도핑한 디바이스의 색좌표는 (0.62, 0.38)이고, 동작전압은 7.7 V 이었으며, 발광효율은 20.5 cd/A를 얻을 수 있었다.

RD07에 비해 자체 합성한 RD05를 적용했을 경우, 동일한 휘도를 나타내는 동작전압이 낮을 뿐만 아니라, 동일한 휘도에서의 효율도 우수하였다. RD05를 적용한 디바이스의 경우, 색좌표에서 주황색 쪽으로 약간 치우쳐 있지만 Full color를 구현하는 데에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다. 따라서, 자체 개발한 RD05가 새로운 Red 인광 도펀트 재료로 적용되면 소자의 발광효율을 개선하고 구동 전압을 낮추는데 충분히 기여할 것으로 생각된다.

한편, OLED 소자 특성의 경우 정공 수송층을 HIL01

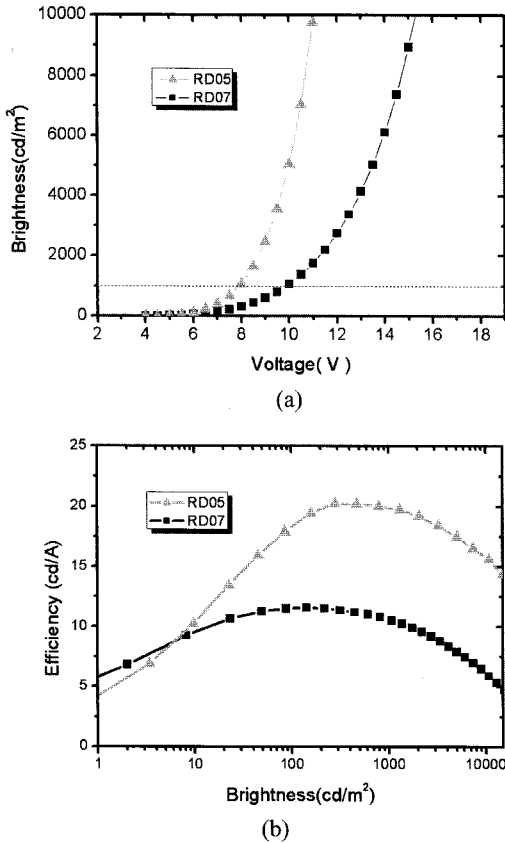


Fig. 4. (a) Brightness vs. voltage characteristics and (b) efficiency vs. brightness characteristics of red phosphorescent OLEDs between devices having self synthesized (RD05) and commercialized (RD07) normal dopants deposited on PC substrate.

대신 2-TNATA로 바꾸어 적용했을 때, 훨씬 더 높은 효율과 낮은 구동전압 특성을 나타내었다. 따라서, PC 기판과 유리기판의 특성 비교 실험에서는 2-TNATA를 정공 수송층으로 적용하여 다른 층은 동일하게 형성한 후 전기적, 광학적 특성을 평가하였다. 이때 적용한 소자의 구조는 Fig. 3과 같다.

Fig. 5(a), 5(b)에서 알 수 있는 바와 같이 1000 cd/m²에서 구동전압의 경우에는 PC기판과 유리기판 모두 7.4 V로 비슷한 값을 나타내지만, 소자의 효율이나 전류밀도는 많은 차이를 보이고 있다. PC기판의 소자가 유리기판의 소자보다 효율은 35 cd/A 로 두배 정도의 값을 나타내고 전류밀도의 경우에는 1/2 정도의 값을 나타내었다. 이는 각 기판에 증착된 ITO 투명전극의 특성 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. 한 연구결과에 따르면 ITO 투명전극 내부의 탄소와 산소 함량에 따라

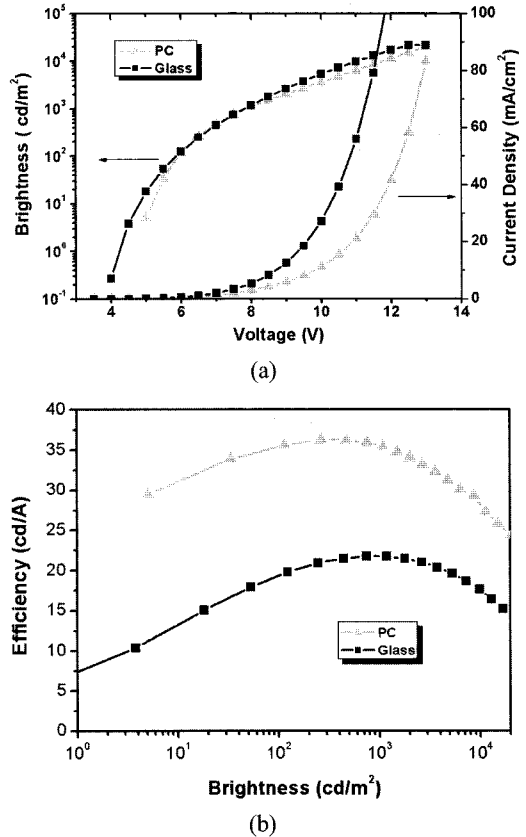


Fig. 5. (a) Brightness vs. voltage characteristics and (b) efficiency vs. brightness characteristics of red phosphorescent OLEDs characteristic with glass and PC substrates.

ITO 박막의 일함수 값이 달라진다고 보고되고 있다 [5]. ITO 박막 내의 탄소 함량이 많고 산소 함량이 적은 경우, 일함수 값이 상대적으로 작아진다. 본 연구에 적용된 PC 기판의 경우 ITO 박막 증착 시 기판의 영향에 의해 ITO 박막 내부에 탄소 함량이 유리기판의 경우보다 상대적으로 증가하여 ITO 박막의 일함수가 작아진 것으로 생각된다. 따라서, ITO와 정공 주입층 간 정공 장벽이 높아져 소자 동작 전압의 증가를 가져온 것으로 판단된다. 또한, PC 기판에 형성된 ITO 투명전극의 면저항이 유리기판에 형성된 ITO 투명전극의 면저항보다 10배 정도 높은 값을 나타내었다.

한편, 일반적으로 ITO와 정공 주입층 간의 정공 장벽이 낮을수록, 즉 ITO 박막의 일함수가 클수록 정공이 상대적으로 많이 이동하게 되어 소자의 효율을 높이는 것으로 알려져 있다. 하지만, 이는 반대편 전극에서 유입되는 전자의 양이 충분하여 정공 주입층과 정

공 이동층을 지나 발광층에 도달한 정공들의 재결합 확률이 높을 경우에 해당된다. 다른 연구결과에 따르면 ITO와 정공 주입층 사이에 CuPc 등의 박막을 얇게 증착하여 정공의 이동을 감소시킴으로써 소자의 효율을 높일 수 있다고 보고된다 [6]. 이는 재결합에 기여하는 정공과 전자의 양이 균형을 이루게 함으로써 발광층에서의 재결합 효율을 높여 전체적으로 소자의 효율이 증가하게 되는 것이다. 본 연구 결과에서도 다른 기판에 형성된 ITO 박막의 일함수 차이가 정공의 장벽을 조절하게 되어 ITO 박막의 일함수가 낮은 PC 기판의 경우 유리기판에 비해 효율적으로 정공이 이동하게 함으로써 반대편 전극에서 이동한 전자의 양과 균형을 이루어 동작 전압에 있어서는 약간의 증가를 가져왔지만 소자의 효율이나 전류밀도에서는 우수한 특성을 나타낸 것으로 생각된다. 따라서 OLED 소자의 경우 ITO박막의 일함수 조절이 동작전압과 소자의 효율을

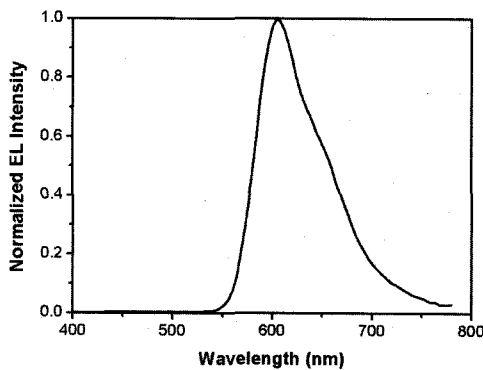


Fig. 6. Electroluminescence spectra of a red phosphorescent OLED doped RD05 on PC substrate.

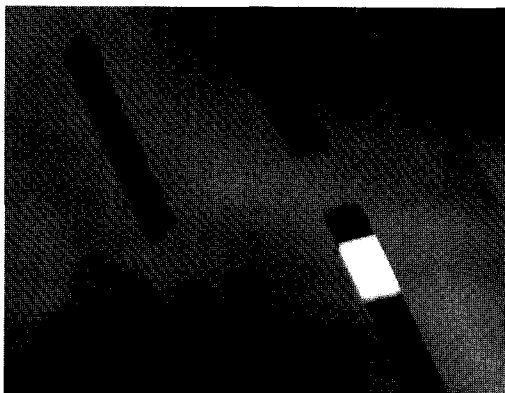


Fig. 7. Photo image of our flexible OLEDs with a structure of Al/LiF/Alq₃/(RD05 doped)BAIq/NPB/2-TNATA/ITO/PC substrate.

개선할 수 있는 하나의 변수라는 것을 알 수 있었다. 또한, 최적의 특성을 나타내는 소자를 제작하기 위해서는 전자와 정공의 균형있는 주입량 조절이 필수적이다.

Fig. 6은 Fig. 3의 구조로 제작한 OLED의 EL을 측정한 결과이다. 피크의 파장은 604 nm 정도 되며 이는 주황색 쪽으로 약간 치우쳐 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 7은 RD05와 PC 기판을 적용한 Flexible OLED 소자의 발광사진을 보여주고 있다.

4. 결 론

Red 인광 도판트인 RD05를 합성하여 ITO가 코팅된 PC 기판위에 Al/LiF/Alq₃/Balq : RD05/NPB/2-TNATA, Al/LiF/Alq₃/RH05 : RD05, RD07/NPB/HIL01의 구조를 가지는 OLED 소자를 제작하여 유리기판에서 제작된 소자와 그 특성을 비교하였으며, 인광 도판트의 재료특성을 확인하기 위하여 RD07과 그 특성을 비교하였다.

Al/LiF/Alq₃/RH05 : RD05, RD07/NPB/HIL01 구조에서는 RD05와 RD07의 발광효율이 각각 20.5 cd/A, 10.6 cd/A 이었으며, 1000 cd/m² 휘도에서 동작전압은 각각 7.7 V, 9.8 V로 측정되었다. 또한 Al/LiF/Alq₃/Balq : RD05/NPB/2-TNATA의 구조에서는 (0.62, 0.38)의 색좌표를 얻었으며, 1000 cd/m²에서 7.4 V의 동작전압과 35 cd/A 이상의 발광효율을 얻을 수 있었다.

또한, PC기판의 ITO는 유리기판의 ITO에 비해 면저항이 높고 ITO의 일함수가 작아 정공 주입층으로 정공의 이동을 적절하게 조절하여 발광층에서 전자와 정공의 양이 균형을 이루어 효과적으로 재결합함으로써 소자의 발광효율이 개선된 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구개발 내용은 산업자원부에서 시행한 부품·소재종합기술지원사업의 지원을 받아 진행된 기술개발 결과이다.

참고문헌

1. Rothberg, L. J. and Lovinger, A. J., "Electrically active organic and polymeric materials for thin-film-transistor technologies", *J. Mater. Res.*, Vol. 11, pp. 3174, 1996.
2. Pope, M. and Swenberg, C. E., "Electronic processes in organic crystals", Clarendon Press, Oxford, 1982.
3. Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thomson, M. R. and Forrest, S. R.,

- “Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices”, *Nature*, Vol. 395, pp. 151, 1998.
4. Yu, H. H., Hwang, S. J. and Hwang, K. C., “Preparation and characterization of a novel flexible substrate for OLED”, *Optics Communications*, Vol. 248, pp. 51-57, 2005.
 5. You, Z. Z. and Dong, J. Y., “Surface properties of treated ITO anodes for organic light-emitting devices”, *Applied Surface Science*, in Press.
 6. Aziz, H., Popovic, Z. D., Hu, N. X., Hor, A. M. and Xu, G., “Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices”, *Science*, Vol. 283, pp. 1900-1902, 1999.