

## 새로운 정공차폐 층 (Hole blocking layer)으로 DCJTB 도핑된 24MeSAIq를 이용한 백색유기발광다이오드

김미숙 · 임종태 · 엄근영<sup>†</sup>  
성균관대학교 신소재공학부

### White Organic Light-Emitting Diodes Using DCJTB-Doped 24MeSAIq as a New Hole-Blocking Layer

Misuk Kim, Jongtae Lim and Geunyoung Yeom<sup>†</sup>

Dept. of Materials Science and Engineering, SungKyunKwan University

(2006년 1월 19일 접수, 2006년 3월 16일 최종수정본 접수)

**Abstract** To obtain balanced white-emission and high efficiency of the organic light-emitting diodes (OLEDs), a deep blue emitter made of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)- (1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) emitter and a new red emitter made of the Bis(2,4 -dimethyl-8-quinolinolato)(triphenylsilanolato)aluminum(III) (24MeSAIq) doped with red fluorescent 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H -pyran (DCJTB) were used and the device was tuned by varying the thickness of the DCJTB-doped 24MeSAIq and Alq<sub>3</sub>. For the white OLED with 10 nm thickness DCJTB (0.5%) doped 24MeSAIq and 45 nm thick Alq<sub>3</sub>, the maximum luminance of about 29,700 Cd/m<sup>2</sup> could be obtained at 14.8 V. Also, Commission Internationale d'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates of (0.32, 0.28) at about 100 Cd/m<sup>2</sup>, which is very close to white light equi-energy point (0.33, 0.33), could be obtained.

**Key words** 24MeSAIq, hole-blocking layer, OLEDs, white emission.

### 1. 서 론

백색유기발광다이오드(White-OLEDs)는 기존의 색도우 마스크(shadow mask)를 이용한 적색, 녹색, 청색의 RGB 픽셀(pixel)을 복잡한 색도우 마스크가 없이도 공정이 가능하다는 장점으로 인해, RGB 컬러필터를 혼합한 액정 표시소자(LCD: liquid crystal display)의 백타이트나 고체상태의 발광소자 등 전 색상을 구현할 수 있는 풀 컬러(full color) 디스플레이를 만드는 방법으로 활발히 연구되어왔다.<sup>1,2)</sup>

백색광을 구현하는 방법으로는 보색관계의 2파상형(적색/적색, 청록/노랑색 등)을 이용한 방법과 RGB 3원색(적색, 녹색, 청색)의 발광 층(emission layer)을 적층하여 만든 구조의 3파상형, 그리고 2층이나 그 이상의 층을 쌓아 만드는 다층구조의 소자 혹은 고분자재료를 이용하여 RGB 3원색 또는 2색(보색) 발광 색소를 발광 층에 도핑하는 방법 등이 있다.<sup>3-9)</sup>

다층 구조의 백색유기발광다이오드에서는 대부분의 엑시톤(exciton)을 발광 층에 국한시켜 발광효율을 높이는

방법이 사용되는데 발광 층의 전후 층에 정공차폐 층(hole blocking layer: HBL)이나 전자차폐 층(electron blocking layer: EBL)을 넣는 구조를 쓰기도 한다. 백색유기발광다이오드에서의 문제점은 인가전압이 높아질수록 색좌표의 이동(color-shifting)이 생긴다는 것과, 시간이 지남에 따라 캐리어 재결합영역이 발광 층에서 이동하여 발광하는 정도와 발광효율이 RGB 각 색에 대하여 균형이 깨어지게 되어 색의 변화가 일어난다는 것이다. 그러므로 전압이 증가해도 안정한 엑시톤 재결합이 가능하며, 시간이 지나도 변하지 않는 색좌표의 구현이 가능한 안정한 구동성을 지닌 백색유기 발광다이오드의 개발이 필수적이다. 호스트(host)와 도펀트(dopant) 사이에 완전한 에너지 전이가 일어나는, 이상적인 백색광을 얻는 것 또한 중요하다.<sup>4,8)</sup> 따라서 백색광의 색좌표가 이상적인 백색광의 값인(0.33, 0.33)이 얻어지도록 도핑농도를 조절하는 것이 필수적이다.

유기발광다이오드의 양극과 음극에서는 정공과 전자가 공급되는데, 일반적으로 정공의 이동도가 전자의 이동도보다 높기 때문에 발광 효율에 문제가 생긴다. 그러므로 이동도의 영향을 거의 받지 않게 최소화하여, 발광효율을 향상시키는 것이 필요하다. 이를 위하여 bis(8-quinolinolato)

<sup>†</sup>E-Mail : gyyeom@skku.edu

(4-phenylphenolato)aluminum (III) (BAIq)가  $500 \text{ Cd/m}^2$ 에서 10,000시간이라는 긴 구동 시간을 가진다는 상전 때문에 인광유기발광다이오드의 정공차폐 층으로 많이 사용된다. 그러나 BAIq는 BAIq와 정공수송 층간의 에너지 장벽의 차이가 적어 호스트와 도펀트 사이에 불완전한 에너지 전이(imcompletly energy transfer)를 야기하게 되므로, 안정한 구동과 고효율을 얻기 위한 백색유기발광다이오드에 적합하지 않다. 따라서 안정하고 고효율의 소자를 제작하기 위해서는 청색발광 층을 만들기 위해 정공차폐 층으로 BAIq를 대체하는 다른 물질을 개발하는 것이 필요하다.

본 연구의 첫 번째 목적은 안정한 백색 색좌표의 구현이 가능하며 고효율의 소자를 제작하는 것이다. 이를 위하여 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(triphenylsilano)aluminum(III) (24MeSAIq)는 안정하고 고효율을 위한 소자 제작에 BAIq보다 우수한 정공차폐 특성을 지니고 있는 24MeSAIq를 사용하였다. 24MeSAIq는 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지 준위가 2.94 eV, highest occupied molecular orbital (HOMO) 에너지 준위는 6.14 eV로서 에너지 간격(band gap energy: Eg)은 3.20 eV인 물질이다.<sup>12,13)</sup>

두 번째로는 청색 호스트이며 정공차폐 층으로 사용하는 24MeSAIq의 LUMO준위와 HOMO준위를 고려하여 청색 발광 층으로 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)층과, 24MeSAIq에 4-(dicyanomehtylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTB)가 도핑된 청색 층을 적용한 구조로 2파상 백색유기발광다이오드를 제작해보았다. 이 구조에서, 24MeSAIq는 NPB와의 HOMO 준위 차이(NPB의 HOMO준위는 5.7 eV, 24MeSAIq의 HOMO 준위는 6.14 eV)로 인해 정공차폐 특성을 나타내어, NPB 층에서 홀을 가두게 되어 청색발광을 얻을 수 있고, 24MeSAIq에서 DCJTB가 도핑된 구조에서는 DCJTB의 LUMO준위가 3.1 eV, HOMO준위는 5.26 eV로서 도펀트 물질이 호스트물질인 24MeSAIq의 에너지 밴드 사이에 들어감으로써 24MeSAIq에서 DCJTB로 효율적인 에너지 전달이 가능하다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 백색유기발광다이오드의 구조는 indium tin oxide (ITO) (120 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (15 nm)/24MeSAIq:DCJTB (20-x nm, 0.5%)/Alq<sub>3</sub> (35+x nm) (x=0, 5, 10, 15)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)의 구조로 제작하였다. ITO의 면저항은  $10 \Omega/\text{square}$ 였으며, 유리 기판은 0.7 mm 두께였다. 여기서, 2-TNATA는 정공주입 층(hole-injecting layer: HIL), NPB는 정공수송

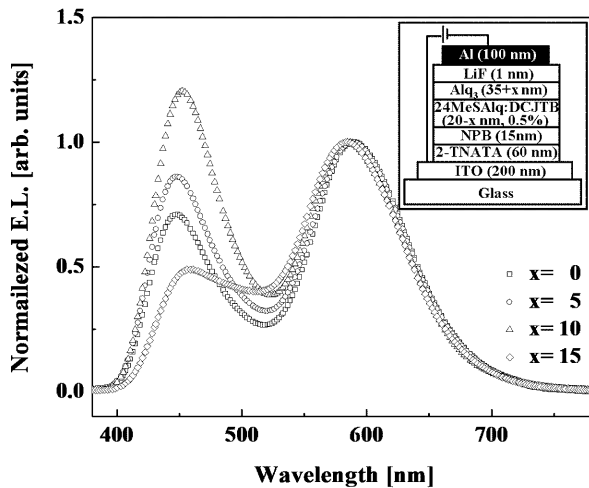
층(hole-transporting layer: HTL), 24MeSAIq는 정공차폐 층(hole-blocking layer: HBL)이며 청색 호스트, Alq<sub>3</sub>는 녹색발광 층이면서 전자수송 층(electron-transporting layer: ETL), LiF는 전자주입 층(electron-injecting layer: EIL), Al은 음극으로 사용하였다. 청색 도펀트인 DCJTB는 호스트인 24MeSAIq에 0.5%의 비율로 도핑하여 사용하였다. DCJTB가 도핑된 24MeSAIq의 두께를 5 nm에서부터 20 nm로 증가시키고 동시에 Alq<sub>3</sub>를 50 nm에서부터 35 nm까지 감소시키면서 소자의 발광 특성을 관찰하였다.

ITO가 증착된 유리 기판을 챔버에 넣기 전에, ITO 유리 기판을 증류수로 세정한 후 120°C의 오븐에서 2시간 가열하여 수분을 제거하였다. 유기물질과 LiF는 0.05~0.2 nm/s의 속도로 증착하였으며, 공정 압력은 대체로  $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 를 유지하였다. 음극인 알루미늄 급속은 0.1~1 nm/s의 속도로 100 nm를 증착하였으며, 제작한 소자의 발광 면적은  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 로 하였다.

유기발광다이오드의 전류-전압 특성은 2400 (Keithley Instrument Inc.)의 source-measure unit을 사용하였으며, 발광강도는 피코암피터(picoammeter: 485, Keithley Instrument Inc.)에 실리콘 포토다이오드를 사용하여 측정하였다. 제작한 백색유기발광다이오드의 발광 스펙트럼은 광학발광분광분석기(optical emission spectroscopy: OES) (PCM-420, SC Tech. Inc.)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

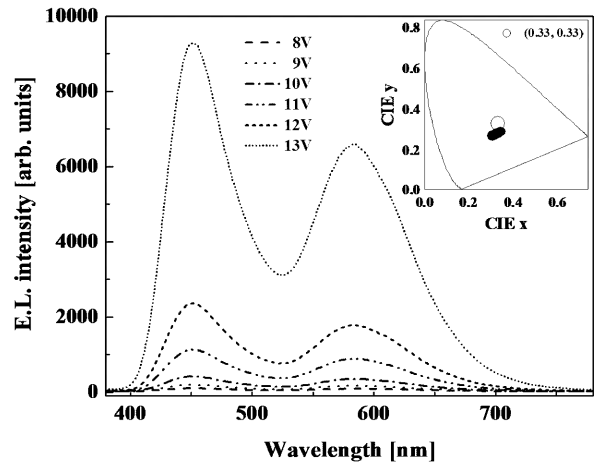
백색유기발광다이오드의 이상적인 백색광을 얻기 위하여 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조(20-x nm, 0.5%)의 두께와 Alq<sub>3</sub> 층의 두께 (35 nm+x nm)를 동시에 변화시켰다. Fig. 1은  $100 \text{ Cd/m}^2$ 에서 발광스펙트럼을 나타낸 결과이며, Fig. 1에 삽입된 개략도는 제작한 백색유기발광다이오드의 구조를 나타낸 것이다. 24MeSAIq에 DCJTB가 0.5% 도핑된 구조의 두께를 20, 15, 10 nm로 변화시켰을 때, 청색파장과 오렌지색파장의 강도가 높게 나온 것을 관찰할 수 있다. NPB 층으로부터 청색파장의 절두치는 각각 447, 448, 452 nm이며, 오렌지색파장의 절두치는 589, 588, 585 nm이다. 따라서 캐리어의 재결합이 NPB 층과, 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 층 모두에서 일어났음을 알 수 있다. 발광 스펙트럼을 보면 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 두께를 5, 10, 15, 20 nm로 변화시켰을 때, 청색 스펙트럼의 강도가 10 nm까지 증가하다가 이후로는 감소하는 것을 볼 수 있다. 두께가 10 nm인 경우와 비교하였을 때 5 nm인 경우가 청색 스펙트럼의 강도는 더 낮고 녹색 스펙트럼은 더 높은 것을 알 수 있는데, 이는 24MeSAIq층의 정공차폐 특성이 약화되었기 때문이라고 사료된다. 즉, 24MeSAIq의 두께가 감소함에 따라 Alq<sub>3</sub>에서 더 많은 재결합을 하여 녹색



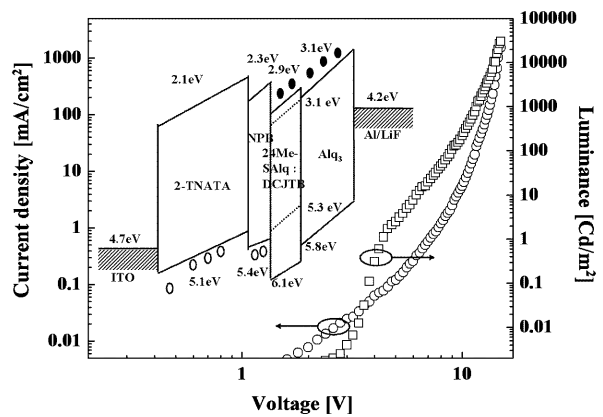
**Fig. 1.** EL spectra of the devices composed of glass/ITO (120 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (15 nm)/24MeSAIq : DCJTB (20-x nm, 0.5%)/Alq<sub>3</sub> (35+x nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) device at the luminance of 100 Cd/m<sup>2</sup> (open square; x=0, open circle; x=5, open triangle; x=10, open diamond; x=15). The inset shows the schematic configuration of the white-emitting device.

색 빛을 더 많이 내게 되는 것이다. 또한 이상적인 백색광을 얻기 위해서는 보색관계에 있는 청색광과 오렌지색광의 강도가 서로 비슷해야 하므로, 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 두께를 변화시키면 청색광의 강도가 변화하는 것을 이용하여 도핑된 구조의 두께를 변화시켜 균형 있는 백색광으로 조절할 수 있음을 알 수 있다. 이는 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 두께를 변화시키면, NPB의 두께는 일정하므로 상대적으로 NPB에 대한 24MeSAIq와 DCJTB의 빛의 양이 변화됨에 기인한다. 또한 20, 15, 10 nm의 각각의 두께에서 100 Cd/m<sup>2</sup>에서의 외부양자효율(external quantum efficiency)은 각각 0.73, 0.82, 0.87%로 나타났으며, 문턱전압(turn on voltage)을 휘도 0.1 Cd/m<sup>2</sup>라고 했을 경우 각각 4.2, 3.8, 3.6 V로 나타났다. 즉, 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 두께를 감소시키면 청색발광의 강도가 변화하며 문턱전압은 감소하고, 외부양자효율과 발광효율은 증가한다. 이는 24MeSAIq가 정공차폐 층으로 작용하기 때문이라고 볼 수 있다.

Fig. 2는 10 nm 두께의 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 전압에 따른 발광 스펙트럼이고, Fig. 2에 삽입된 도표는 색좌표를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 전압이 8 V (전류밀도: 1 mA/cm<sup>2</sup>, 휘도: 38 Cd/m<sup>2</sup>)에서 13 V (전류밀도: 100 mA/cm<sup>2</sup>, 휘도: 3,360 Cd/m<sup>2</sup>)로 증가했을 때, 청색 스펙트럼의 위치는 448 nm에서 451 nm로, 오렌지색 스펙트럼의 위치는 583 nm에서 584 nm로 변화한 것을 볼 수 있다. 이를 토대로 스펙트럼의 첨두치는 전압이 증가해도 거의 변하지 않는 것을 알 수 있으며, 색



**Fig. 2.** EL spectra of the device composed of glass/ITO (120 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (15 nm)/24MeSAIq : DCJTB (10 nm, 0.5%)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) as a function of the voltage. The inset shows the corresponding CIE chromaticity diagram with the coordinates of the spectra for the same device.



**Fig. 3.** The current-voltage (open circle) and luminance-voltage (open square) characteristics of the device composed of glass/ITO (120 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (15 nm)/24MeSAIq : DCJTB (10 nm, 0.5%)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). The inset shows the schematic energy band diagram for the white light-emitting device

좌표는 (0.294~0.344, 0.288~0.261) 범위의 값을 얻어 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 10 nm 두께의 24MeSAIq에 DCJTB가 도핑된 구조의 소자에서 휘도-전압 특성에 관한 것이다. 0.1 Cd/m<sup>2</sup>를 문턱전압으로 보면, 3.8 V에서 발광이 되었고, 14.8 V와, 전류밀도 1.57 A/cm<sup>2</sup>에서 최고 휘도 29,700 Cd/m<sup>2</sup>을 얻었다. 또한 이때의 발광효율은 0.91 lm/W, 외부양자효율은 0.87%를 얻었으며, 100 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 나타낼 때 인가전압은 8.4 V였으며, 그 때의 전류밀도는 2 mA/cm<sup>2</sup>의 값을 얻었다.

Fig. 3에 삽입된 그림은 본 연구에서 제작한 소자의 에너지 다이어그램을 보인 것이다. 흔히 사용되는 BAQ는 HOMO 에너지 준위가 5.88 eV인 것에 비해 24MeSAQ는 6.14 eV이므로, 24MeSAQ가 BAQ보다 NPB와의 에너지 상벽을 더 높게 만들어 주어 전자와 정공을 발광영역에서 차례시커 정공-전자 재결합의 효율을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 LUMO 에너지 준위는 24MeSAQ가 2.94 eV이고, Alq<sub>3</sub>가 3.1 eV이므로 전자가 Alq<sub>3</sub>로부터 24MeSAQ로 이동하기에 쉬운 구조를 지니고 있어 BAQ에 비하여 효율을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다.<sup>12,14-16)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 백색유기발광다이오드에서 청색발광물질인 NPB와, 새로운 정공차폐 물질인 24MeSAQ에 DCJT가 0.5% 도핑된 구조를 통해 소자의 특성과 효율을 향상시켰다. 2파장 백색광의 구성요소 중에 청색광은 24MeSAQ가 강한 정공차폐 층으로 작용하여 정공에서부터 NPB 층에 가두어 효율을 높게 하였으며, 오렌지색광은 24MeSAQ에 DCJT를 도핑하여 24MeSAQ에서 DCJT로 에너지 전달 혹은 DCJT에서 캐리어의 직접적인 트랩핑을 통하여 얻어졌다. 24MeSAQ에 0.5% DCJT를 도핑한 구조의 두께를 변화시켰을 때, 청색파장의 강도는 10 nm 두께에서 가장 큰 값을 얻었고, 이를 통해 10 nm 두께의 24MeSAQ에 DCJT가 도핑된 구조의 소자에서 청색파장의 절두치인 450 nm와 오렌지색 파장의 절두치인 580 nm의 두 스펙트럼을 비교했으며, 100 Cd/m<sup>2</sup>에서 (0.32, 0.28)의 색좌표를 얻었다. 이 색좌표는 전압을 증가시켜도 거의 변화하지 않았으며, 24MeSAQ가 증가함에 따라 정공차폐 특성이 강화되어 분극전압이 높아지는 분계가 있었다. 10 nm 두께의 24MeSAQ에 DCJT가 도핑된 구조의 소자에서 0.1 Cd/m<sup>2</sup>를 분극전압으로 보았을 때, 분극전압은 3.8 V이었으며, 최고휘도는 14.8 V에서 29,700 Cd/m<sup>2</sup>를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국 과학기술부 주관의 국가지정연구실

(NRL)사업에 의하여 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Mameno, R. Nishikawa, K. Suzuki, S. Matsumoto, T. Yamaguchi, K. Yoneda, Y. Hamada, H. Kanno, Y. Nishio, H. Matsuoka, Y. Saito, S. Oima, N. Mori, G. Rajeswaran, S. Mizukoshi and T. K. Hatwar, Proceedings of the 19th International Display Workshops, Hiroshima, Japan., 4-6 December (2002) 235.
2. J. Kido, in: S. Miyata and S. Nalwa (Eds.), Organic Electroluminescent Materials and Devices, Gordon and Breach, Amsterdam, 335 (1997).
3. S. Tokito, J. Takata and Y. Taga, J. Appl. Phys., **77**, 1985 (1995).
4. J. Kido, M. Kimura and K. Nagai, Science., **267**, 1332 (1995).
5. R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj and T. M. Miller, Appl. Phys. Lett., **68**, 1192 (1996).
6. S. Tasch, E.J.W. List, O. Ekstrom, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf and K. Mullen, Appl. Phys. Lett., **71**, 2883 (1997).
7. M. Granstrom and O. Inganas, Appl. Phys. Lett., **68**, 147 (1996).
8. R. S. Deshpande, V. Bulovic and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **75**, 888 (1999).
9. C. W. Ko and Y. T. Tao, Appl. Phys. Lett., **79**, 4234 (2001).
10. R. C. Kwong, M. R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y.-J. Tung, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Hack, M. E. Thompson, S. R. Forrest and J. J. Brown, Appl. Phys. Lett., **81**, 162 (2002).
11. Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono and Y. Murata, Synth. Metal., **111-112**, 25 (2000).
12. J. T. Lim, C. H. Jeong, J. H. Lee, G. Y. Yeom, H. K. Jeong, S. Y. Chai and W. I. Lee (submitted to J. Organometallic Chem. 2005).
13. C. H. Chen and J. Shi, Coord. Chem. Rev., **171**, 161 (1998).
14. M. A. Baldo and S. R. Forrest, Phys. Rev., **B 62**, 10958 (2000).
15. M. Fujihira and Ganzorig, Mater. Sci. Eng., **B 85**, 203 (2001).
16. J. T. Lim, M. J. Lee, N. H. Lee, Y. J. Ahn and C. H. Lee, D. H. Hwang, Current Appl. Phys., **4**, 327 (2004).