

[TCTA-TAZ] : Ir(ppy)₃ 이중 발광층을 갖는 고효율 녹색 인광소자의 제작과 특성 평가

신상배 · 신현관 · 김원기 · 장지근[†]
단국대학교 전자공학과

Fabrication and Characterization of High Efficiency Green PhOLEDs with [TCTA-TAZ] : Ir(ppy)₃ Double Emission Layers

Sang Baie Shin, Hyun Kwan Shin, Won Ki Kim and Ji Geun Jang[†]

Department of Electronics Engineering, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(2008년 3월 18일 접수 : 2008년 4월 8일 채택)

Abstract High-efficiency phosphorescent organic light emitting diodes using TCTA-TAZ as a double host and Ir(ppy)₃ as a dopant were fabricated and their electro-luminescence properties were evaluated. The fabricated devices have the multi-layered organic structure of 2-TNATA/NPB/(TCTA-TAZ) : Ir(ppy)₃/BCP/SFC137 between an anode of ITO and a cathode of LiF/AL. In the device structure, 2-TNATA[4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine] and NPB[N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine] were used as a hole injection layer and a hole transport layer, respectively. BCP [2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline] was introduced as a hole blocking layer and an electron transport layer, respectively. TCTA [4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine] and TAZ [3-phenyl-4-(1-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole] were sequentially deposited, forming a double host doped with Ir(ppy)₃ in the [TCTA-TAZ] : Ir(ppy)₃ region. Among devices with different thickness combinations of TCTA (50 Å-200 Å) and TAZ (100 Å-250 Å) within the confines of the total host thickness of 300 Å and an Ir(ppy)₃-doping concentration of 7%, the best electroluminescence characteristics were obtained in a device with 100 Å-thick TCTA and 200 Å-thick TAZ. The Ir(ppy)₃ concentration in the doping range of 4%-10% in devices with an emissive layer of [TCTA (100 Å)-TAZ (200 Å) : Ir(ppy)₃] gave rise to little difference in the luminance and current efficiency.

Key words PhOLED, luminance, current efficiency, TCTA, TAZ

1. 서 론

유기 화합물에 전류가 흐를 때 빛을 내는 전계발광 현상을 이용하여 자발광을 일으키는 유기 다이오드를 OLEDs (organic light emitting diodes)라 한다. OLED는 기본적으로 상부 및 하부 전극 사이에 다층의 유기물을 삽입하는데, 보통 유기물은 정공주입층(HIL, hole injection layer)/정공수송층(HTL, hole transport layer)/발광층(EML, emissive layer)/전자수송층(ETL, electron transport layer)으로 구성된다.¹⁻³⁾ 일반적으로 EML의 유기물로는 단일 재료를 사용하기보다 호스트-도펀트(host-dopant) 시스템을 이용하는 것이 발광 효율을 높이고, 색 순도를 개선하는데 유리하다. 다층 유기막 OLED의 구조는 전자(electron)와 홀(hole)이 상·하부 전극을 통해 발광층으로 단

계적으로 주입됨으로써 소자의 구동 전압을 감소시키며, 발광 효율을 높일 수 있다. 이러한 원리로 이동된 전자와 홀은 발광층에서 엑시톤(exciton)을 형성하는데, 이때 엑시톤의 형성되는 위치에 따라 OLED의 전계발광 특성이 크게 좌우된다.

OLED는 발광 방식에 따라 형광(fluorescence) OLED 소자와 인광(phosphorescent) OLED소자로 구분된다. 스핀 통계학에 따르면 전계발광(EL, electroluminescence)에서 발광유기물은 25%의 일중항(singlet)과 75%의 삼중항(triplet) 엑시톤 상태를 형성한다. 따라서 인광PhOLED (phosphorescent OLEDs)는 일중항과 삼중항 엑시톤 모두로부터 빛을 낼 수 있어 내부 양자효율이 이론적으로 100%에 이르며, 일중항 엑시톤으로부터만 빛이 방출되는 형광 OLEDs에 비해 약 4 배의 발광 증가를 기대할 수 있다. 그러나 실제 PhOLEDs에서는 캐리어의 주입 손실과, 비 발광성 엑시톤의 형성, 엑시톤의 확산, 삼중항-삼중항 소멸 등으로 인해 발광 효율이 크게 감소될 수

[†]Corresponding author
E-Mail : semicgk@dankook.ac.kr (J. G. Jang)

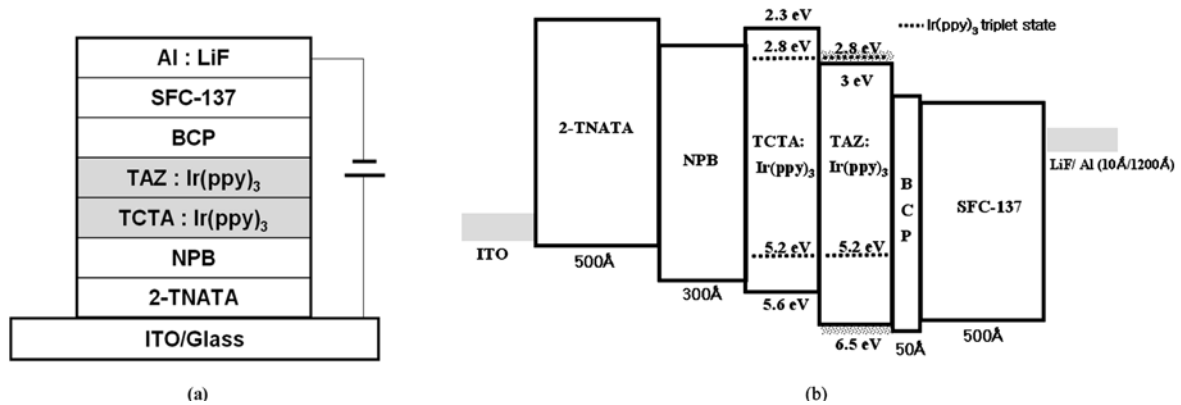


Fig. 1. (a) Cross sectional view and (b) energy band diagram of the experimental device.

있다.^{4,6)} 또한 발광층에서 형성된 삼중항 엑시톤은 상대적으로 긴 수명을 가져 EML 영역을 지나 다른 영역으로 확산할 수 있다. 이러한 삼중항 엑시톤의 확산은 EML 영역 바깥에서 에너지 전이를 일으키거나 비 발광성 소멸을 가져와 발광 효율과 색 순도가 저하되기도 한다. 따라서 고효율 인광 소자를 제작하기 위해서는 발광층의 구성(재료, 두께, 도핑 농도 등)을 잘 선택하고, 엑시톤 보호층(exciton protection layer)을 EML의 가장자리에 설치하여 삼중항 엑시톤을 발광층 내에 속박할 수 있어야 한다.

PhOLEDs의 발광층 구성에서 단일 호스트를 이용하면 이 호스트가 보통 전자와 정공 중 어느 한 종류의 캐리어를 선택적으로 잘 이동시켜 엑시톤 생성이 EML 영역의 가장자리에서 발생한다. 이러한 현상은 소자의 발광 효율과 색순도 저하를 초래하게 된다. 이에 따라 최근에는 전자전달성이 우수한 호스트와 정공전달성이 우수한 호스트를 적층 구조로 나타낸 이중 발광층(DEML, double emission layer)을 갖는 PhOLEDs가 연구되고 있다.⁷⁻⁹⁾ DEML 구조는 각각 발광층의 전체 영역에서와 발광층의 이중 경계가 있는 중심 영역에서 주로 엑시톤이 형성되므로 캐리어의 주입 손실과 삼중항 엑시톤의 확산 손실을 어느 정도 방지할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 TCTA-TAZ를 이중 호스트로, Ir(ppy)₃를 도펀트로 사용한 ITO/2-TNATA(500 Å)/NPB(300 Å)/[TCTA-TAZ]: Ir(ppy)₃/BCP(50 Å)/SFC137(500 Å)/LiF(10 Å)/Al 구조의 이중 발광층을 갖는 고효율 녹색 PhOLEDs를 제작하고, 이들의 전계발광 특성을 평가하였다. 실험에서 발광층의 구성이 전계발광 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 이중 발광층의 호스트 두께 조합과 Ir(ppy)₃ 농도를 다양하게 나타낸 여러 가지 시료들을 제작하였다.

2. 실험 방법

ITO가 코팅된 유리 기판으로부터 양극 전극을 패터닝(patterning)하고 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 차례로 초음파 세정 공정을 실시하였다. 양극으로 사용되는 ITO 전극은 150 nm의 두께와 10 Ω/□의 면저항(sheet resistance), 그리고 90% 이상의 광 투과도를 갖는다. 이 후 100°C의 진공 오븐에서 10분간 건조한 후, 유기물을 증착하기 전에 시료를 플라즈마 처리실로 옮겨, O₂/Ar = 2/1 혼합가스를 이용하여 8 mTorr, 200 W의 조건으로 2분간 플라즈마 처리를 실시하였다. 유기 박막을 증착하기 전의 플라즈마 처리는 기판의 준비 과정에서 생긴 오염을 제거하고 유기물과 ITO 사이 계면 접착력 향상 및 ITO의 일함수를 증가시켜 양극으로부터 정공의 주입 장벽을 낮추어 준다. ITO/glass 기판 위에 증착되는 모든 유기물과 금속 전극은 5×10⁻⁸ Torr 이하의 고진공 상태에서 in-situ 방식으로 증착되었다.

박막 형성 공정으로는 먼저 정공주입층으로 500 Å 두께의 2-TNATA를 증착한 후 정공수송층으로 300 Å 두께의 NPB를 증착하였다. 다음으로 발광층의 총 호스트 두께를 300 Å으로 일정하게 유지하면서 TCTA 층과 TAZ 층을 각각 50 Å~200 Å, 150 Å~250 Å 범위에서 다양하게 조합하여 순차적으로 적층하였다. TCTA-TAZ 증착 시 Ir(ppy)₃를 co-evaporation 하여 발광층을 도핑(doping) 하였으며, 호스트 대비 도펀트의 증착율을 4%~7% 범위로 변화시켜 도핑 농도를 조절하였다.

TCTA는 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 상대적으로 높고 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위가 NPB와 TAZ의 LUMO 준위 사이에 위치하여, HTL에서 EML로 정공의 주입이 쉽고 음극에서 주입되는 전자를 발광층 내에 속

박하는 기능을 제공한다. 이에 비해 TAZ는 HOMO 준위가 TCTA에 비하여 매우 낮기 때문에 양극에서 주입되는 정공을 속박한다.

다음으로 정공 차단과 엑시톤 보호층으로 50 Å 두께의 BCP 층을 두고 전자수송층으로 SFC137을 500 Å 두께로 증착한 후, 시료를 금속증착실로 옮겨 LiF와 Al을 각각 10 Å과 1200 Å 두께로 진공 증착하여 음극 전극을 형성하였다. 실험 소자에 대한 단면도와 에너지 밴드 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 에너지 밴드 구조에서 발광층의 점선 준위는 Ir(ppy)₃-삼중항 여기 상태를 나타내고 있다. TCTA와 TAZ의 LUMO-HOMO 준위 간격은 3 eV 이상으로 Ir(ppy)₃-삼중항 에너지(2.4 eV)보다 높아, 발광층에서의 전자-정공 결합은 대부분 Ir(ppy)₃-삼중항 엑시톤의 형성으로 나타난다.

외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 Polaronix M6100 테스트 장치와 CS-1000 분광 복사계(spectro-radiometer)를 이용하여 제작된 소자의 전류밀도-전압-휘도(J-V-L, current density-voltage-luminance), 전계발광 스펙트럼(EL spectral) 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색 좌표를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TCTA-TAZ 두께 조합에 따른 PhOLED 소자의 전기·광학적 특성

7%-Ir(ppy)₃ 가 균일하게 도핑된 TCTA-TAZ 이중 호스트의 총 두께를 300 Å으로 일정하게 두고 그 구성을 50 Å-250 Å, 100 Å-200 Å, 150 Å-150 Å, 200 Å-100 Å으로 증착한 시료들의 전류밀도-전압 특성을 Fig. 2에, 휘도-전압 특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 TCTA/TAZ의 두께 비가 감소할수록 소자에 흐르는 전류밀도는 상대적으로 증가함을 볼 수 있는데, 이는 TAZ를 통한 전자의 전달이 TCTA를 통한 정공의 전달보다 용이한 결과로 판단된다. Fig. 3에서 소자의 휘도 특성도 TCTA의 두께가 감소할수록 증가되는 경향을 보이기는 하나, TCTA의 두께가 100 Å 이하에서는 거의 포화되어 나타났으며, 50 Å와 100 Å의 경우 모두 9 V 인가전압에서 10,000 cd/m² 으로 나타났다. TCTA의 두께가 너무 얇을 경우 전류밀도는 증가하나, 엑시톤이 발광층 내에서 충분히 형성되지 못하여 전류 효율적 측면에서 문제점을 초래한다. 제작된 소자들의 임계전압(측정 조건: 10 cd/m²)은 발광층 두께에 관계없이 약 3.5V로 나타났으며, TCTA-TAZ(100 Å-200 Å) 소자의 전류밀도는 9 V 인가전압에서 42 mA/cm² 으로 나타났다.

소자의 전류 효율(η_c)은 보조층이나 전극 구조 등에 따라 구동 전압이 다를 경우에도 인가전압에 관계없이 재료 자체의 성능을 알아보는 데 매우 유용한 파라미터이다.

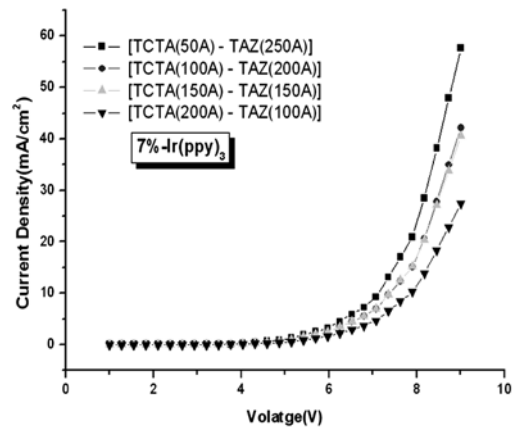


Fig. 2. J-V characteristics of devices with different thicknesses of TCTA-TAZ.

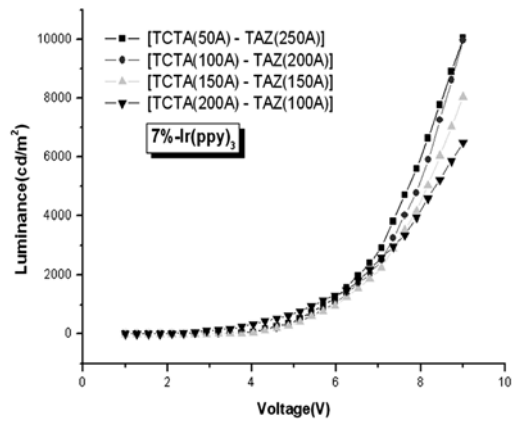


Fig. 3. L-V characteristics of devices with different thicknesses of TCTA-TAZ.

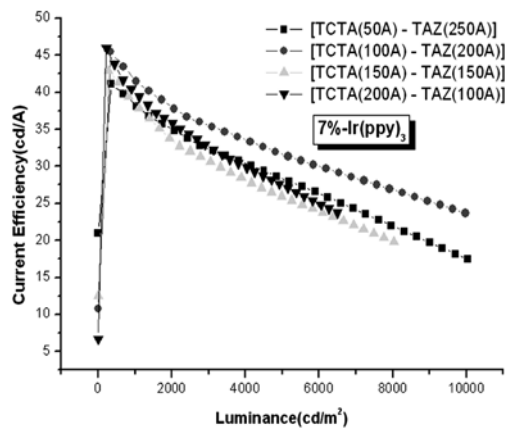


Fig. 4. η_c -L characteristics with different thicknesses of TCTA-TAZ.

전류 효율은 $\eta_c[\text{cd/A}] = L[\text{cd/m}^2]/J[\text{A/m}^2]$ 의 관계식으로 표현되며, 여기서 L과 J는 각각 소자에 흐르는 전류밀

도와 휘도를 나타낸다.¹⁰⁾ 전류 효율은 J-V-L 측정값으로부터 상기 식을 이용하여 계산할 수 있으며, 전류 효율 대 휘도 특성의 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면, 주어진 소자에서 전류 효율은 전반적으로 휘도가 증가할수록 감소되는 특성을 보이고 있다. 인광 소자의 고 휘도 상태에서 발광 효율의 감소는 삼중항-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)에 주로 기인하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 제작된 소자들에서 가장 우수한 효율 특성은 TCTA-TAZ(100 Å-200 Å) 조건에서 얻어졌으며, [TCTA(100 Å)-TAZ(200 Å)]:7%-Ir(ppy)₃ 이중 발광층을 갖는 PhOLED의 최대(휘도 상태: 180 cd/m²) 및 9 V 인가전압(휘도 상태: 10,000 cd/m²)에서 전류 효율은 각각 47 cd/A와 24 cd/A로 나타났다. 47 cd/A의 전류 효율은 pin-구조의 소자(NOVALED)¹²⁾를 제외하고는 지금까지 보고된 PhOLEDs에서 가장 높은 값의 하나로 평가된다.¹³⁻¹⁵⁾

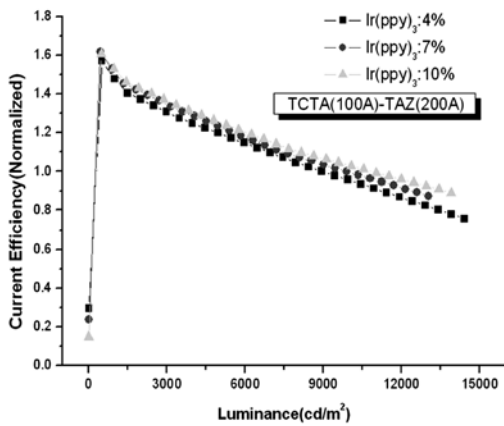


Fig. 5. Normalized η_L -L characteristics of devices with different concentrations of Ir(ppy)₃.

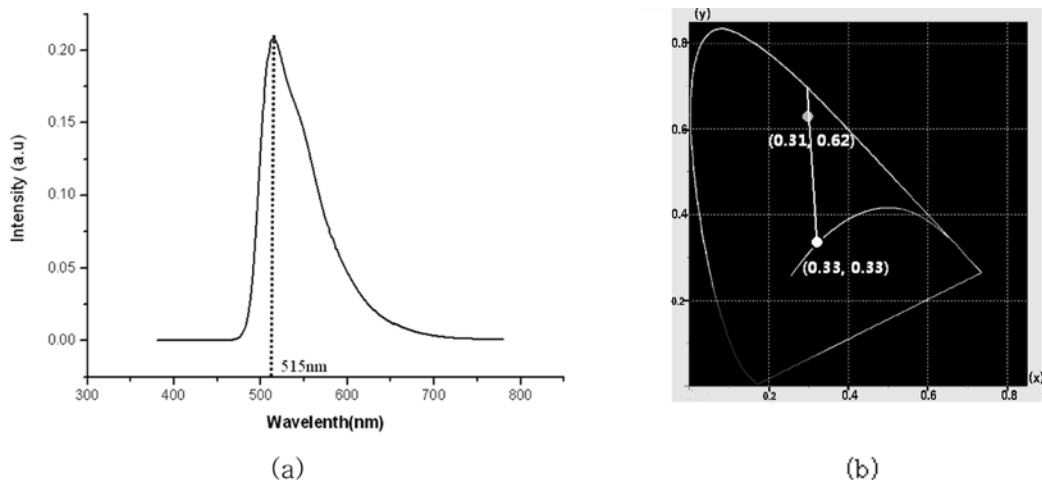


Fig. 6. (a) EL Spectra and (b) CIE color coordinate of the fabricated devices.

3.2 Ir(ppy)₃의 농도에 따른 PhOLED 소자의 전기·광학적 특성

Fig. 5는 이중 호스트의 두께를 TCTA(100 Å)-TAZ(200 Å)으로 일정하게 두고, Ir(ppy)₃ 농도를 각각 4%, 7%, 10%로 변화시켜 제작한 소자들의 상대적 전류 효율-휘도 그래프이다.

Fig. 5에서 발광 효율은 7%-Ir(ppy)₃ 소자의 10,000 cd/m²에서의 효율을 1로 기준하여 정규화 시켜 나타낸 값이다. 이 그림에서 Ir(ppy)₃ 농도가 4%~10% 범위에서 증가할수록 전류 효율이 다소 증가되는 경향을 볼 수 있으나, 전계발광 특성에 있어 뚜렷한 차이를 보이지는 않았다. 이는 4%~10%의 Ir(ppy)₃ 농도 범위에서 호스트의 에너지가 도펀트로 충분히 잘 전이됨을 설명하고 있다. 인광 소자의 호스트-도펀트 발광 시스템에서 도펀트의 농도가 너무 낮을 경우 호스트에서 도펀트로 에너지 전이가 충분히 일어나지 않으며, 도펀트의 농도가 너무 높을 경우 이들이 트랩으로 작용해 전류와 휘도의 감소를 가져온다.

Fig. 6은 제작된 소자의 (a) 전계발광(EL) 스펙트럼과 (b) CIE 색 좌표이다. 전계발광 스펙트럼에서 중심발광 파장은 515 nm로, 약 60 nm의 FWHM을 갖는 전형적 Ir(ppy)₃-삼중항 발광 피크를 나타내었다.

CIE 도표 상에서 색 좌표는 (0.31, 0.62)으로 나타나, 약 90%의 색 순도를 보여주고 있다. 전계발광 스펙트럼과 CIE 좌표는 TCTA-TAZ의 두께 및 Ir(ppy)₃의 농도에 무관하게 모든 시료에서 거의 유사하게 나타났다.

본 연구에서 녹색인광 소자의 높은 전류 효율 및 우수한 색순도 특성은 소자구조 설계에서 TCTA-TAZ 구조의 발광층 두께와 Ir(ppy)₃ 도핑의 농도를 최적화한 결과로 얻어지고 있다.

4. 결 론

유기발광소자는 캐리어의 주입 손실과, 비 발광성 엑시톤의 형성, 엑시톤의 확산 등으로 인해 발광 효율이 크게 감소함으로 우수한 전계발광 특성을 얻기 위해서는 발광층의 구성을 최적화하고 엑시톤의 확산 손실을 방지할 수 있는 구조를 개발해야 한다.

본 연구에서는 고효율 녹색 PhOLED를 개발하기 위해 소자 구조를 ITO/2-TNATA(500 Å)/NPB(300 Å)/[TCTA-TAZ] : Ir(ppy)₃/BCP(50 Å)/SFC137(500 Å)/LiF(10 Å)/Al 로 설계·제작하고 그 전계발광 특성을 평가하였다. 소자 구조에서 TCTA-TAZ는 정공과 전자의 선택적 전달 기능을 갖는 이중 발광 호스트로 사용되었으며, 녹색 발광을 위한 인광 도펀트로 Ir(ppy)₃가 사용되었다. 발광층의 두께와 도핑 농도가 소자의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 TCTA-TAZ의 두께를 각각 50 Å/250 Å, 100 Å/200 Å, 150 Å/150 Å, 200 Å/100 Å으로 나타내고 Ir(ppy)₃ 농도를 4%, 7%, 10%로 변화시켜 시료들을 제작하였다.

실험 결과, TCTA-TAZ의 두께가 100 Å-200 Å일 경우 가장 우수한 전계발광 특성을 나타내었으며, Ir(ppy)₃ 농도는 4%~10% 범위에서 뚜렷한 특성 차이를 보이지 않았다.

[TCTA(100 Å)-TAZ(200 Å)] : 7%-Ir(ppy)₃ 발광층을 갖는 소자의 경우, 전류밀도와 휘도 그리고 발광 효율은 9 V의 인가전압에서 각각 42 mA/cm², 10000 cd/m², 24 cd/A로 나타났다. 또한 이 소자의 최대 발광효율은 180 cd/m²의 휘도 상태에서 47 cd/A로 나타났다. 발광 스펙트럼의 EL (electroluminescence) 피크는 515 nm의 중심 파장과 약 60 nm의 FWHM을 나타내었으며, CIE 도표 상에서 색 좌표는 (0.31, 0.62)로 90% 이상의 색 순도를 나타내었다.

[TCTA-TAZ] : Ir(ppy)₃-기반 녹색인광 소자의 높은 전류 효율 및 우수한 색 순도 특성은 소자 제작에서 TCTA-TAZ 이중 호스트 층의 두께 구성과 Ir(ppy)₃의 도핑 농도를 최적화하여 얻어진 결과로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *J. of Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura and K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L394 (1996).
3. Z. H. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, p. 274-286, Taylor & Francis, New York, (2005).
4. M. A. Baldo, D. F. O' Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. R. Thomson and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
5. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. of Appl. Physics*, **90**, 5048 (2001).
6. S. H. Kim, J. S. Jang, K. S. Yook, J. Y. Lee, M. S. Gong, S. Ryu, G. K. Chang and H. J. Chang, *J. of Appl. Phys. Lett.*, **103**, 054502 (2008).
7. T. Zheng and W. C. H. Choy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 055103 (2008).
8. M. B. Khalifa, D. Vaufrey and J. Tardy, *Organic Electronics*, **5**, 187 (2004).
9. J. Sun, X. Zhu, X. Yu, M. Wong and H. S. Kwok, *SID 07 DIGEST*, 826 (2007).
10. J. G. Jang, *Organic Electronics*, p.314, Cheongmoongak, Gyonggi, Korea, (2006).
11. R. Farchioni and G. Gross, *Organic Electronic Materials*, p. 428, Springer Series in Materials Science, Berlin, (2001).
12. M. Toerker, M. Eritt, Ch. May, J. Amelung, C. Lubber, R. Hermann, Ch. Zschippang, Y. Tomita and K. Leo, *Proc. SID International Symposium*, **37**(2), 1471 (2006).
13. K. Goushi, Y. Kawamura, H. Sasabem and C. Adachi, *Jpn. J. of Appl. Phys. Lett.*, **43**, L937 (2004).
14. B. J. Chen, X.W. Sun and K. R. Sarma, *Mat. Sci. Eng. B.*, **139**, 192 (2007).
15. H. Kajii, Y. Sekimoto, Y. Hino and Y. Ohmori, *Thin Solid Films*, **516**, 2272 (2008).