

고효율 CBP:Ir(ppy)₃-PhOLEDs의 제작과 특성 연구

장지근* · 신상배 · 신현관 · 안종명 · 장호정 · 유상욱
단국대학교 전자공학과

Fabrication and Characterization of High Efficiency CBP:Ir(ppy)₃-PhOLEDs

Ji-Geun Jang*, Sang-Baie Shin, Hyun-Kwan Shin, Jong-Myoung Ahn,
Ho-Jung Chang and Sang-Ouk Ryu

Department of Electronics Engineering, Dankook University

초 록: 고효율 녹색 인광 유기발광다이오드를 개발하기 위해 소자 구조를 ITO/2-TNATA /NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/SFC-137/LiF/Al로 설계 · 제작하고 그 전계발광 특성을 평가하였다. 소자 제작에서 발광 호스트의 두께를 150Å~350Å 범위로 변화시켜, 전계발광 특성을 비교해 본 결과, CBP 두께가 약 300Å 부근일 때 가장 우수한 휘도 특성이 얻어졌다. 전류 효율은 CBP 두께가 300Å~350Å 범위일 때 거의 포화되어 최대로 나타났다. CBP(300Å):7%Ir(ppy)₃-EML 층을 갖는 PhOLED(phosphorescent organic light emitting diode)의 전류 밀도, 휘도, 그리고 전류 효율은 10V의 인가전압에서 각각 40 mA/cm², 10000 cd/m², 25 cd/A로 나타났다. 또한 이 소자의 최대 전류효율은 160 cd/m² 의 휘도 상태에서 40.5 cd/A로 나타났다. 발광 스펙트럼은 512 nm의 중심 파장과 약 60nm의 FWHM(Full Width Half Maximum)을 나타내었으며, CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 도표 상에서 색 좌표는 (0.28, 0.63)으로 나타났다.

Abstract: New devices with the structure of ITO/2-TNATA/NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/SFC-137/LiF/Al were designed and fabricated to develop high efficiency green phosphorescent organic light emitting diodes and their electroluminescence properties were evaluated. Among the devices with different thicknesses of CBP in a range of 150Å~350Å, the best luminance was obtained in the device with 300Å-thick CBP host. Nearly saturated current efficiencies indicates that the maximum efficiency value can be obtained with CBP thicknesses of 300Å~350Å. The current density, luminance, and current efficiency of the PhOLED(phosphorescent organic light emitting diode) with CBP(300Å):7%Ir(ppy)₃-emissive layer at an applied voltage of 10V were 40 mA/cm², 10000 cd/m², and 25 cd/A, respectively. The maximum current efficiency was 40.5 cd/A under the luminance of 160 cd/m². The peak wavelength and FWHM(full width at half maximum) in the electroluminescence spectral were 512 nm and 60 nm, respectively. The color coordinate was (0.28, 0.63) on the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) chart.

Keywords: PhOLED, Luminance, Current Efficiency, CBP, Ir(ppy)₃

1. 서 론

OLEDs(organic light emitting devices)는 기본적

으로 기관(유리, 플라스틱 등)과 상부 및 하부 전극(양극 및 음극), 그리고 두 전극 사이에 유기물이 삽입된 구조를 갖는다. 유기물은 보통 다층 형

*Corresponding author
E-mail: semicgk@dankook.ac.kr

태로 정공주입층(HIL, hole injection layer)/정공수송층(HTL, hole transport layer)/발광층(EML, emissive layer)/전자수송층(ETL, electron transport layer)으로 구성된다.¹⁴⁾ 이러한 구조에서는 캐리어들이 전극에서 발광층으로 직접 주입되지 않고 캐리어 주입 및 수송층을 단계적으로 통과하여 전송됨으로 구동 전압을 낮출 수 있다. 또한 다층 구조에서는 발광층으로 주입된 전자와 정공이 이웃 전극으로 이동할 때, 반대 극성의 캐리어 수송층에 의해 이동이 제한됨으로, 엑시톤(exciton)의 생성과 위치가 발광층에 속박되어 발광 효율이 높아진다.

OLED는 발광 방식에 따라 형광 소자와 인광 소자(PhOLEDs, phosphorescent OLEDs)로 구분된다. 형광 소자는 전자-정공 재결합에 의해 생성된 일중항 여기자(singlet exciton)만이 발광에 참여하나 인광 소자에서는 일중항 여기자와 삼중항 여기자(triplet exciton) 모두가 발광에 참여할 수 있다.⁵⁻⁶⁾ 스핀 통계학에 따르면 전계발광(EL, electroluminescence)에서 발광유기물은 25%의 일중항(singlet)과 75%의 삼중항(triplet) 엑시톤 상태를 형성한다. 따라서 PhOLEDs는 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. 이러한 인광 소자의 우수한 발광 특성은 고해상도 저전력 AMOLEDs(active matrix organic light emitting displays) 뿐만 아니라 고휘도 대면적 면광원 개발에 PhOLED의 사용을 적합하게 한다. 그러나 실제 PhOLEDs에서는 캐리어의 주입 손실과, 비 발광성 엑시톤의 형성, 엑시톤의 확산, 삼중항-삼중항 소멸 등으로 인해 발광 효율이 크게 감소될 수 있다.⁷⁻⁹⁾ OLED 제작에서 EML의 유기물로는 단일 재료를 사용하기보다 호스트-도펀트(host-dopant) 시스템을 이용하는 것이 발광 효율을 높이고, 색 순도를 개선하는 데 유리하다. 녹색 인광소자의 발광 재료 구성에서도 단일 녹색 인광재료를 사용하기 보다는 청색 형광 호스트에 녹색 인광 물질을 도핑하여 사용하는 것이 일반적이다. 인광 소자에서 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 비발광성 소멸을 가져

와 발광 효율과 색 순도가 저하되기도 한다. 따라서 고효율 인광 소자를 제작하기 위해서는 발광층의 구성(재료, 두께, 도핑 농도 등)을 잘 설계하고, 엑시톤 보호층(exciton protection layer)을 EML 가장자리에 설치하여 삼중항 엑시톤을 발광층 내에 속박할 수 있어야 한다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 고효율 녹색인광 유기발광다이오드를 개발하기 위해 소자의 기본 구조를 ITO/2-TNATA(500Å)/NPB(300Å)/TCTA(100Å)/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP(50Å)/SFC-137(500Å)/LiF(10Å)/Al로 나타내고, 유기물 증착 과정에서 CBP의 두께를 다양하게 변화시켜 발광층의 두께에 따른 전계 발광 특성을 조사하였다. 실험 소자에서 CBP와 Ir(ppy)₃는 각각 EML 영역의 호스트와 녹색인광 도펀트로 사용되었으며, TCTA는 HTL과 EML 사이에서 전자차단층(electron blocking layer) 및 엑시톤 보호층으로 사용되었다.

2. 시료 제작

ITO가 코팅된 유리 기판으로부터 양극 전극을 패터닝(patterning)하고 초음파를 이용한 화학적 세정 공정을 실시하였다. 양극으로 사용된 ITO 전극은 150 nm의 두께와 10 Ω/□의 면저항(sheet resistance), 그리고 90% 이상의 광 투과도를 갖는다. 이후 유기물을 증착하기 전에 전처리(pre-treated)된 시료를 플라즈마 처리실로 옮겨, O₂/Ar=2/1 혼합가스를 이용하여 8 mTorr, 200W의 RF-전력 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 증착되었으며, 증착장비는 SUNC 시스템의 SUNCCEL PLUS 200을 사용하였다.

박막 형성 공정으로는 먼저 정공주입층으로 500 Å 두께의 2-TNATA[4,4',4"-tris (2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine]를 증착한 후 정공수송층으로 300Å 두께의 NPB[N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]를 순차적으로 증착하였다. 다음으로, 전자차단층 및 엑시

톤 보호층으로 100Å 두께의 TCTA [4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine]를 형성하였다. TCTA 층은 band engineering 관점에서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 높고 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위가 NPB와 CBP[4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl] 준위 사이에 위치하여 HTL에서 EML로 정공의 주입을 돕고 음극에서 주입되는 전자를 발광층 내에 속박하는 기능을 제공한다. 발광층의 형성 과정에서는 CBP-호스트에 대한 Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)iridium (III)] 도핑 농도를 7%로 유지하면서 두 물질을 co-evaporation 하였고, 발광층의 두께 변화에 따른 소자 특성을 비교하기 위해 150Å~350Å 범위에서 CBP 박막의 두께를 달리한 여러 가지 시료들을 제작하였다.

다음으로 정공차단층(hole blocking layer)과 전

자수송층으로 BCP[2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]와 SFC-137(proprietary material coded by SFC Co.)을 각각 50Å 및 500Å 두께로 증착한 후, 시료를 금속 증착실로 옮겨 LiF와 Al을 각각 10Å과 1200Å 두께로 진공 증착하여 음극 전극을 형성하였다. 소자 제작이 완성된 시료의 구조와 에너지 밴드를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

제작된 소자의 전기·광학적 특성을 평가하기 위해, 외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 McScience 사의 Polaronix M6100 테스트 장치와 Minolta CS-1000 분광복사계(spectro-radiometer)를 이용하여 J-V-L(current density-voltage-luminance), EL spectral 분포 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색 좌표를 측정하였다.

Fig. 3와 Fig. 4는 150Å~350Å 범위에서 CBP-호스트 층의 두께(150Å, 200Å, 250Å, 300Å, 350Å)를 달리하여 제작한 시료들의 전류밀도-전압(J-V) 특성과 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 보여주고 있다. 주어진 인가전압에서 발광층의 두께가 감소할수록 전류밀도가 다소 증가되는 경향을 Fig. 3에서 볼 수 있는데, 이는 박막 두께가 감소함에 따라 소자 저항이 감소하여 오는 당연한 결과로 판단된다.

제작된 소자들의 전계발광 특성을 Fig. 4에서 살펴보면, 임계전압(10 cd/m² 상태에서 측정)은 시료의 발광층 두께에 관계없이 약 4V로 나타나고 휘도는 CBP의 두께가 300Å일 경우 가장 높게 나타

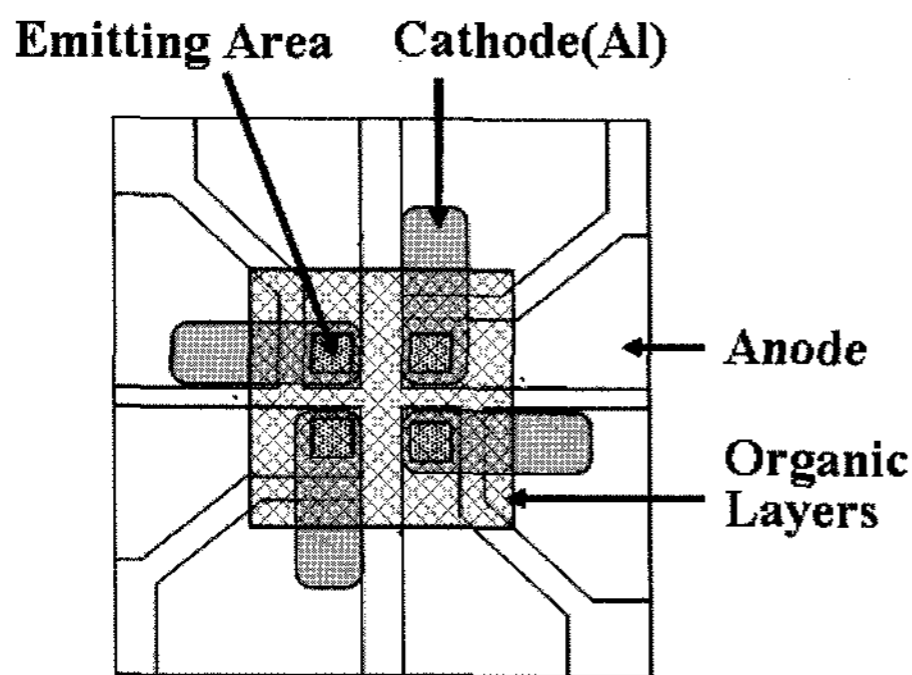


Fig. 1. Figure of the fabricated device (emitting area: 2x2 mm²).

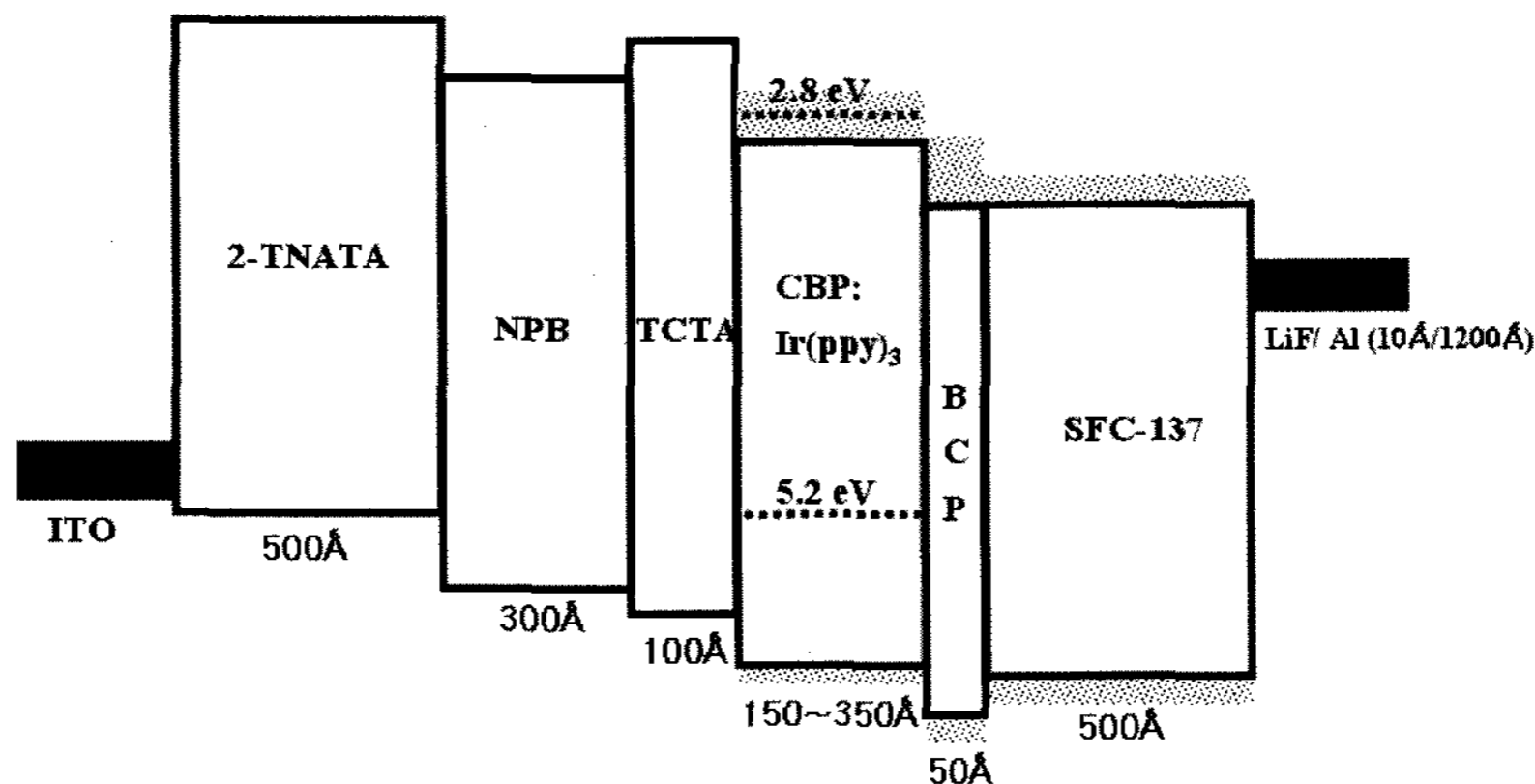


Fig. 2. Energy band diagram of the experimental PhOLED.

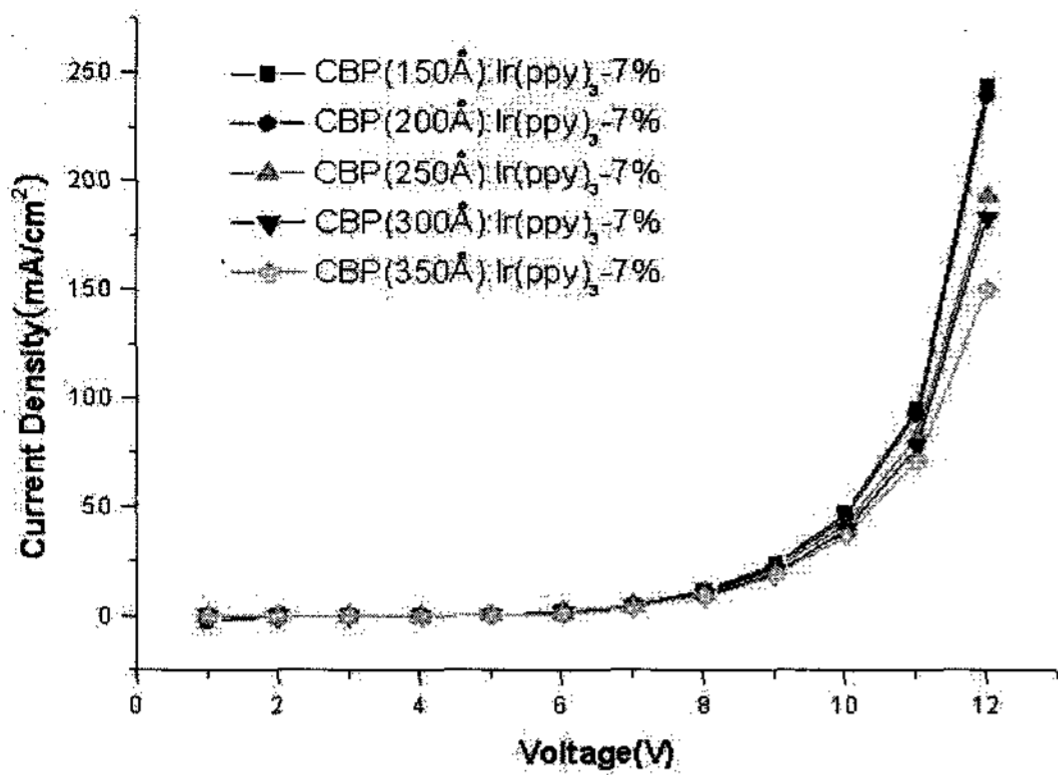


Fig. 3. J-V characteristics for various devices with different thicknesses of CBP.

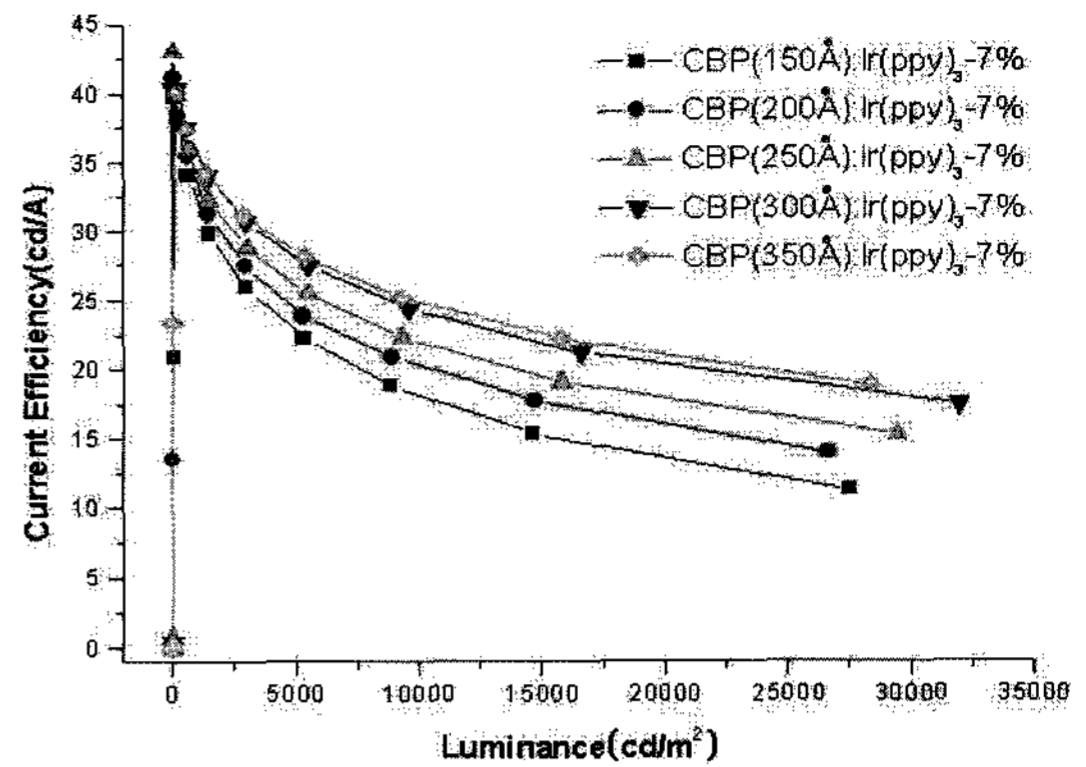


Fig. 5. Current efficiency - luminance characteristics.

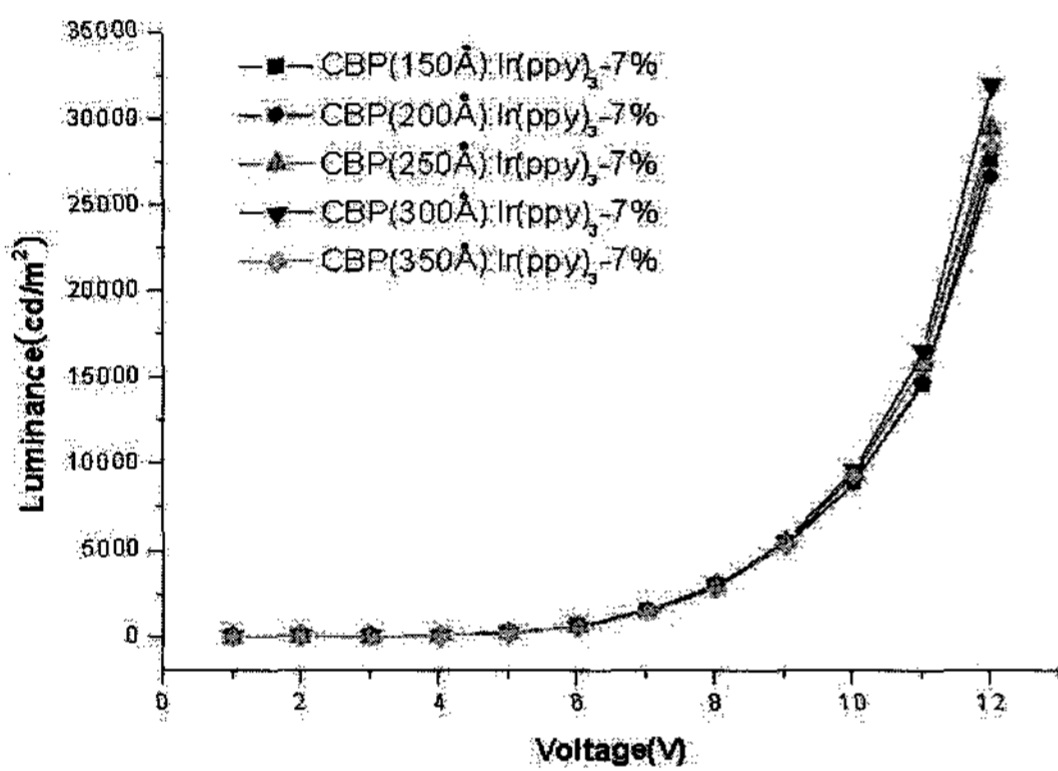


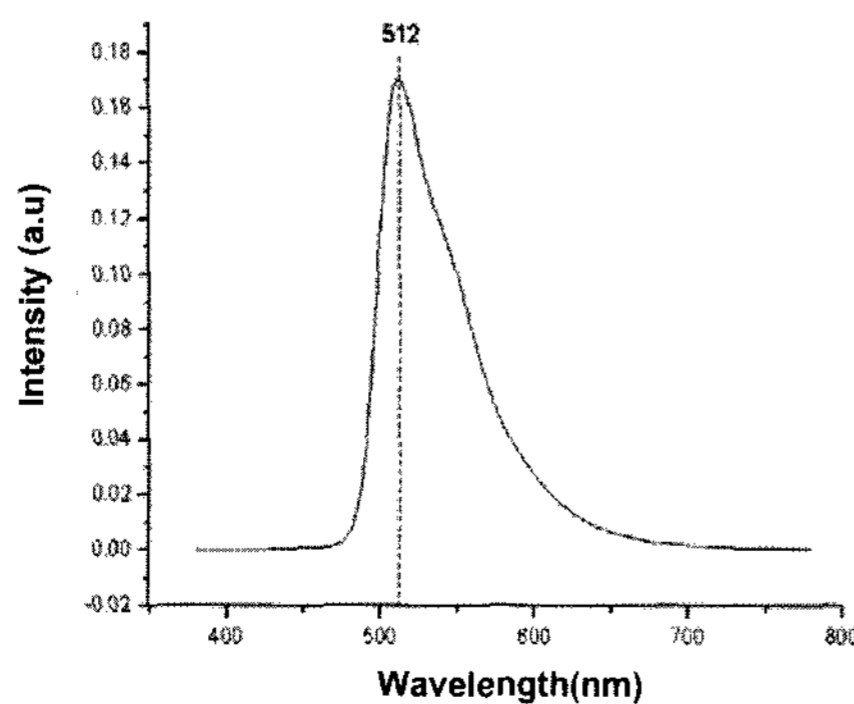
Fig. 4. L-V characteristics for various devices with different thicknesses of CBP.

나고 있다. 발광층을 CBP(300Å):Ir(ppy)₃로 나타낸 시료의 전류밀도와 휘도는 10V의 인가전압에서

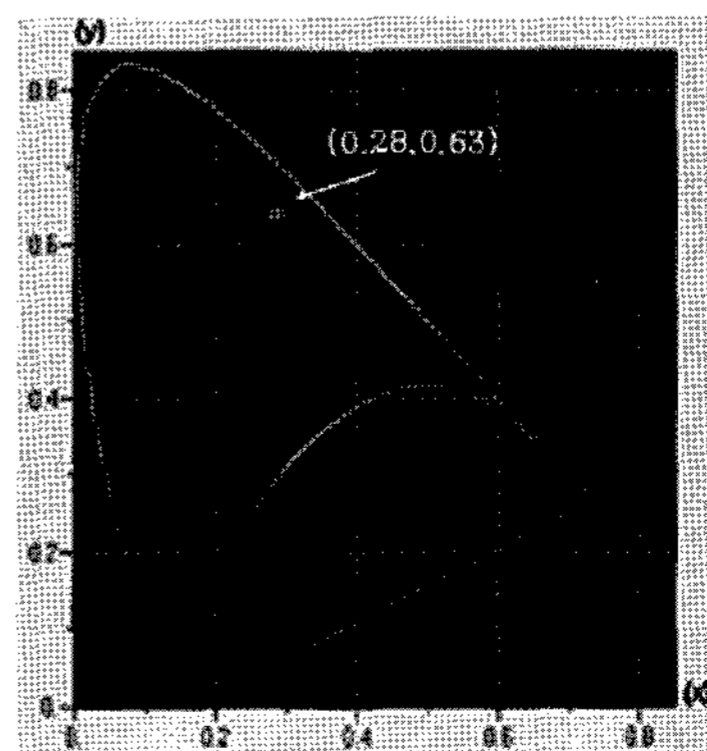
각각 40 mA/cm²와 10000 cd/m²로 나타났다.

발광층의 두께가 얇을 경우 엑시톤은 발광층 내에서 충분히 형성되지 못하며, 또한 너무 두꺼울 경우에도 주입 전류가 감소하여 엑시톤이 효율적으로 형성되지 않으므로 소자 제작에서 발광층 두께의 최적화는 매우 중요하다.

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. 전류 효율은 휘도와 전류밀도의 비로 표현되며,¹³⁾ 전류 효율 대 휘도 특성의 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5을 살펴보면, 주어진 소자에서 전류 효율은 전반적으로 휘도가 증가할수록 감소되는 특성을 보이고 있다. 또한 주어진 휘도에서 CBP의 두께가 증가할수록 상대적으로 높은 효율 특성을 보이다가 300Å에서 포



(a)



(b)

Fig. 6. (a) EL Spectra and (b) CIE color coordinate.

화되기 시작하여 350Å에 이르기까지 최대로 나타나고 있다. CBP(300Å):Ir(ppy)₃-시료의 전류 효율은 160 cd/m²와 10000 cd/m²의 휘도 상태에서 각각 40.5 cd/A와 25 cd/A로 나타났다. 40.5 cd/A의 전류 효율은 지금까지 CBP:Ir(ppy)₃-기반 PhOLEDs에서 얻어진 가장 높은 값들 중의 하나로 평가된다.

Fig. 6은 제작된 소자의 (a) 전계발광(EL) 스펙트럼과 (b) CIE 색 좌표이다. 전계발광 스펙트럼에서 중심발광 파장은 512 nm로, 약 60 nm의 FWHM을 갖는 Ir(ppy)₃-삼중항 발광 피크를 나타내었다. CIE 도표 상에서 색 좌표는 (0.28, 0.63)으로 나타나, 90% 이상의 색 순도를 보여주고 있다. 전계발광 스펙트럼의 peak와 CIE 좌표의 index는 모든 시료에서 거의 동일한 위치에서 나타났다.

본 연구에서 녹색인광 소자의 높은 전류 효율 및 우수한 색순도 특성은 소자구조 설계에서 CBP의 두께를 최적화하고, 발광층과 NPB(HTL) 사이에 적절한 엑시톤 보호층(TCTA)을 두어 Ir(ppy)₃-삼중항 엑시톤의 확산 손실을 효과적으로 방지한 결과로 얻어지고 있다.

4. 결 론

발광층의 두께가 소자 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 CBP 두께를 150Å~350Å 범위로 변화시켜 전계발광 특성을 비교해 본 결과, CBP 호스트의 두께가 약 300Å 부근일 때 가장 우수한 휘도 특성이 얻어졌다. 주어진 휘도에서 전류 효율은 CBP 두께가 300Å~350Å 범위에서 포화되어 최대로 나타났다.

CBP(300Å):7%Ir(ppy)₃-EML 층을 갖는 시료의 전류 효율은 160 cd/m²와 10000 cd/m²의 휘도 상태에서 각각 40.5 cd/A와 25 cd/A로 나타났다. 40.5 cd/A의 전류 효율은 지금까지 CBP:Ir(ppy)₃-기반 PhOLEDs에서 얻어진 가장 높은 값들 중의 하나로 평가된다.

제작된 소자들의 전계발광 스펙트럼과 CIE 좌표는 CBP 두께에 관계없이 모든 시료에서 동일하게 나타났다. 발광 스펙트럼 상에서 Ir(ppy)₃-삼중항 발광 피크(peak)는 512 nm의 중심파장을 갖고 약 60 nm의 FWHM을 나타내었다. CIE 도표 상에서 색 좌표는 (0.28, 0.63)으로 나타나, 90% 이상의 우수한 색 순도를 나타내었다.

본 연구에서 얻어진 CBP:Ir(ppy)₃-기반 녹색인광 소자의 높은 전류 효율 및 우수한 색 순도 특성은 소자구조 설계에서 발광층의 두께를 최적화하고, 발광층과 정공수송층 사이에 TCTA 보호층을 두어 Ir(ppy)₃-삼중항 엑시톤을 효과적으로 보호한 결과로 판단된다.

감사의 글

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

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *J. of Appl. Phys. Lett.*, 51(93), 913-915 (1987).
2. Zakya H. Kafafi, "Organic Electroluminescence", New York: Taylor & Francis, ch. 8, 274-286 (2005).
3. John L. Vossen, Werner Kern", *Thin Film Process*", Academic Press, 501-564 (2002).
4. D. C. Shin, "The improving technology of optical properties on OLED", *Info. Dis.*, 5(4), 13-17 (2005).
5. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. R. Thomson and S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", *Nature*, 395, 151 (1998).
6. 강원호, 장호정, 유기EL 디스플레이 기초와 응용, 성안당, 105 (2006)
7. Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson, and Stephen R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device", *J. of Appl. Physics*, 90, 5048 (2001).
8. B.J. Chen, X.W. Sun, K.R. Sarma, "Phosphorescent organic light-emitting devices with in situ post-growth annealed organic layers", *Materials Science and Engineering B* 139, 192-196 (2007).
9. K.i Goushi, Y. Kawamura, H. Sasabem, and C Adachi, "Unusual phosphorescence characteristics of Ir(ppy)₃ in a solid matrix at low temperatures", *Jpn. J. of Appl. Phys. Lett.*, 43, L937-L939 (2004).
10. J. Sun, X. Zhu, X. Yu, M. Wong, H.S. Kwok, "Investigation of high-efficiency electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers" *SID 07 DIGEST*, 826 (2007).
11. S.H. Kim, J. Jang, K. S Yook, J. T. Lee, M. S. Gong, S. Ryu, G. K. Chang and H. J. Chang, "Triple host

- engineering for triplet exciton management in phosphorescent organic light-emitting diodes”, *J. of Appl. Phys. Lett.*, 103, 054502 (2008).
12. M.A. Khan,, Wei Xu, Fuxiang Wei, Yu Bai, X.Y. Jiang, Z.L. Zhang,b, W.Q. Zhua, “Highly efficient organic electroluminescent diodes realized by efficient charge balance with optimized electron and hole transport layers”, *Solid State Communications*, 144, 343-346 (2007).
13. 장지근, *유기전자공학*, 청문각, 314 (2006).