

New ETL 층에 의한 저전압 구동 백색 발광 OLED

Low Voltage Driving White OLED with New Electron Transport Layer

문대규^{1,a}

(Dae-Gyu Moon^{1,a})

Abstract

We have developed low driving voltage white organic light emitting diode with a new electron transport material, triphenylphosphine oxide (Ph₃PO). The white light emission was realized with a rubrene yellow dopant and blue-emitting DPVBi layer. The new electron transport layer results in a very high current density at low voltage, resulting in a reduction of driving voltage. The device with a new electron transport layer shows a brightness of 1150 cd/m² at a low driving voltage of 4.3 V.

Key Words : OLED, Electron transport layer, Low voltage driving, Triphenylphosphine oxide, Ph₃PO

1. 서 론

백색 OLED (Organic Light Emitting Diode)는 고해상도 대면적 디스플레이에 적합하고, 고휘도 면광원으로 사용할 수 있어 최근 각광받고 있다 [1,2]. 전력효율 (power efficiency)이 높은 백색 OLED 구현은 이들 응용에 있어서 필수적이다. 전력효율이 높은 백색 OLED 구현을 위해서는 양자효율 (quantum efficiency)이 높아야 하고, 구동전압이 낮아야 한다. OLED의 양자효율은 전자와 정공의 재결합에 의해 생성된 단일항 여기자 (singlet exciton)와 삼중항 여기자 (triplet exciton)가 모두 발광에 기여할 수 있는 인광재료를 이용함에 의해 향상될 수 있다[3,4]. 하지만, OLED는 구동전압이 반도체에 비하여 높아 전력효율이 높은 소자의 제작에 한계가 있다[5,6].

낮은 전압에서 OLED의 구동을 위해선 낮은 전압에서 휘도가 높은 OLED가 구현되어야 한다. OLED의 휘도는 전류효율 (current efficiency) 및 전류밀도에 의해 표시되므로 낮은 전압에서 높은 휘도를 얻기 위해선 전류효율 및 전류밀도가 높아

야 한다. 전류효율은 인광재료를 이용하면 향상될 수 있으나, 유기반도체의 전기전도 특성이 무기반도체에 비해 좋지 않아 전류밀도의 향상은 저전압 구동 OLED의 실현에 필수적인 요소라고 할 수 있다. OLED의 전류밀도는 전하의 주입과 전하의 이동에 의해 좌우되므로, 이들 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어왔다[7-9]. 특히, 전자수송재료의 낮은 전자이동도로 인하여 높은 전류밀도를 얻기 쉽지 않은 것으로 알려져 있다[10,11]. 그 일례로, 가장 일반적으로 사용되는 전자수송재료인 tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)의 전자이동도는 약 10⁻⁵ cm²/Vs로, 일반적인 정공수송재료인 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino] biphenyl (α-NPD)의 정공이동도보다 약 100배 작다[10]. 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen), bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium (Bebq₂) 등의 전자이동도가 높은 전자수송재료에 대한 많은 연구가 진행되어왔지만[11,12], 낮은 전압에서 높은 전류 밀도를 얻기에는 여전히 부족하다. 전자이동도를 향상시키는 다른 방법으로 전자수송층에 Li, Sr과 같이 일함수 (work function)가 작은 금속을 도핑하는 방식이 제안되었다[13,14]. 이러한 금속의 도핑은 전자수송층에 자유전자를 공급하여 전자의 주입에 대한 장벽을 낮춤과 동시에 전자수송층의 전기전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 하지만, 이들 금속 도판트는 발광층으로 확산하여 여

1. 순천향대학교 디스플레이신소재공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr

접수일자 : 2008. 12. 29

1차 심사 : 2009. 1. 15

심사완료 : 2009. 2. 16

기자를 소멸시킴에 의해 OLED 소자의 수명을 감소시킨다[15].

따라서 본 논문에서는 금속 도판트를 사용하지 않고 전하이동특성이 우수한 전자수송재료를 이용하여 구동전압이 낮은 백색 OLED를 제작하고 이의 특성을 조사하였다.

2. 실험

면저항 10 Ω/□의 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 OLED를 제작하였다. OLED의 양극 패턴을 형성하기 위해 photolithography 공정을 이용하여 ITO 패턴을 형성하였다. Isopropyl alcohol을 이용하여 세정한 후 ITO 표면을 산소 플라즈마로 처리하였다. 이 후 진공증착을 이용하여 유기물을 증착하였다. 정공주입층 (Hole Transport Layer, HTL)으로 15 nm의 4,4'-tris[2-naphthyl (phenyl)amino] triphenylamine (2-TNATA)를 진공증착한 후, 정공수송층 (Hole Transport Layer, HTL)으로 3 nm의 α-NPD를 진공증착하였다. 이 후 청색 발광재료인 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi)를 5 nm로 진공증착하고, 황색 도판트인 rubrene을 DPVBi와 동시에 증착하였다. rubrene의 도핑 농도는 1 % 및 2 %였으며 도핑된 DPVBi의 두께는 10 nm였다. 이후 전자수송층 (Electron Transport Layer, ETL)

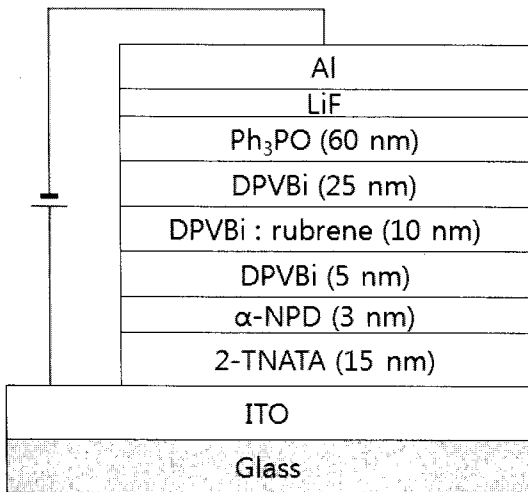


그림 1. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 소자 구조.

Fig. 1. The device structure of white OLED with Ph₃PO electron transport layer.

인 triphenylphosphine oxide (Ph₃PO)를 60 nm로 진공증착하고 두께 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공증착하여 백색 OLED를 완성하였다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 백색 OLED의 소자 구조를 나타내었다. 완성된 OLED는 대기 중에 노출시키지 않고 질소분위기의 글러브 박스에서 봉지하여 외부의 수분 혹은 산소를 차단하였다. 유기물과 금속을 증착하기 위한 진공도는 약 10⁻⁶ torr였으며, 유기물의 증착속도는 약 0.1 nm/s, 금속의 증착속도는 약 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류밀도-전압-휘도 특성의 측정을 위하여 Keithley 2400 소스/미터 및 미놀타 CS1000 spectroradiometer, 미놀타 CS100 휘도계를 이용하였다. 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼 및 색좌표 또한 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 제작된 백색 OLED 소자의 구동전압에 따른 전류 및 휘도 특성을 나타내었다. 백색 OLED의 소자 구조는 ITO/2-TNATA (15 nm)/α-NPD (3 nm)/DPVBi (5 nm)/DPVBi:rubrene (1 %, 10 nm)/DPVBi (20 nm)/Ph₃PO (60 nm)/LiF/Al이었다. 소자의 turn on voltage (1 cd/m²의 휘도를 위한 전압)는 약 2.7 V로 낮았다. 소자의 휘도는 구동전압이 증가함에 따라 급격하게 증가하여 3.2 V에서 100 cd/m²의 휘도를 나타내었다. 또한 4.3 V에서 1150 cd/m²의 휘도를 나타내었다. 따라서 전자수송층인 Ph₃PO를 사용하면 낮은 구동전압에서 높은 휘도를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 그림의 전압에 따른 전류밀도 곡선에서 보는 것처럼 낮은 전압에서 높은 전류밀도로 인해서이다. 소자의 전류밀도는 4 V의 구동전압에서 100 mA/cm² 이상으로 아주 높았다. 이러한 높은 전류밀도는 전자수송층으로 사용된 Ph₃PO의 전자전도 특성이 우수하기 때문으로 사료된다[16].

그림 3은 제작된 백색 OLED의 구동전압에 따른 EL 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 소자는 DPVBi로부터의 발광으로 인하여 약 450 nm의 파장에서 청색 발광이 나타남을 볼 수 있으며 rubrene으로부터의 발광으로 인하여 약 550 nm의 파장에서 황색 발광이 나타나는 것으로 볼 수 있다. 이때 rubrene의 농도는 1 % 였다. 백색 OLED의 발광 스펙트럼은 구동전압에 따라 약간씩 변화하여 구동전압이 증가함에 따라 rubrene 피크가 약간씩 증가한다. 이는 구동전압이 증가함에 따라

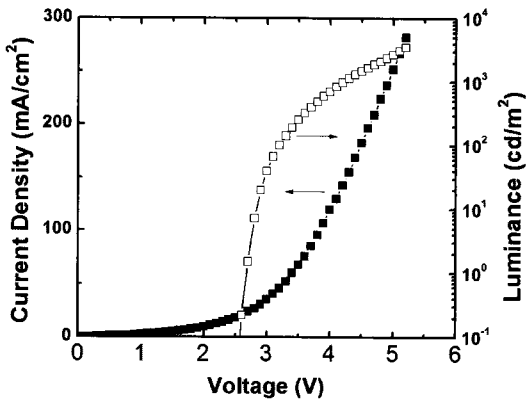


그림 2. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 전류밀도-전압-휘도 특성(rubrene 1%).
 Fig. 2. Current density-voltage-luminance characteristics of white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer(rubrene 1%).

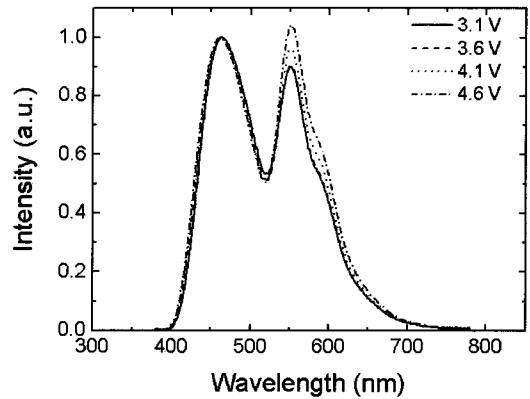


그림 3. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 EL 스펙트럼(rubrene 1%).
 Fig. 3. EL spectra of white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer(rubrene 1%).

재결합 영역이 넓어짐에 따라 rubrene이 도핑된 영역에서 전자와 정공의 재결합이 증가하기 때문에 사료된다. 구동전압 3.1 V에서 소자의 CIE (Commission International de l'Eclairage) 색좌표는 (0.26, 0.32)였으며, 3.6 V의 전압에서 색좌표는 (0.27, 0.32)였고, 4.6 V의 구동전압에서 색좌표는 (0.28, 0.32)로 구동전압이 증가함에 따라 rubrene으로부터의 발광이 증가하여 CIE 색좌표의 x 값이 약간씩 증가하였다. 또한 DPVBi로부터의 청색 발광이 상대적으로 강하게 나타나 소자의 백색 발광색은 약간 청색에 가까웠다.

전자수송층으로 Ph₃PO를 사용하고 rubrene 1%를 도핑한 소자는 낮은 전압에서 높은 휘도의 구현이 가능하지만 소자의 효율이 약 1 cd/A로 낮고, 청색에 가까운 백색 발광을 나타내기 때문에 소자의 효율을 증가시키고 백색 색순도를 증가시키기 위하여 rubrene 도핑농도를 2%로 증가시켜 백색 OLED 소자를 제작하고 이의 전류밀도-전압-휘도 특성을 그림 4에 나타내었다. Rubrene 2%를 도핑한 소자는 4 V의 구동전압에서 약 10 mA/cm²의 전류밀도를 보여 rubrene 1%로 도핑한 소자에 비하여 같은 구동전압에서 낮은 전류밀도를 보였다. Rubrene의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 및 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위는 각각 5.4 및 3.2 eV로 알려져 있으며[17], DPVBi의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 각각 5.9 및 2.8 eV로 알려져 있다[18]. 따라서 rubrene의 HOMO 및 LUMO 에너지

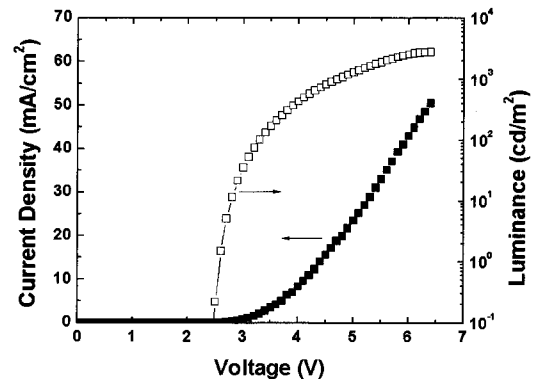


그림 4. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 전류밀도-전압-휘도 특성(rubrene 2%).
 Fig. 4. Current density-voltage-luminance characteristics of white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer(rubrene 2%).

준위가 DPVBi의 밴드갭 내에 놓여있기 때문에, rubrene은 DPVBi 내에서 전하의 트랩으로 작용하여 rubrene의 도핑 농도가 증가하면 같은 구동전압에서 전류밀도가 감소한다. Rubrene 2%를 도핑한 소자의 전압에 따른 휘도 특성은 그림 4에서 보는 바와 같이 3.3 V에서 100 cd/m²의 휘도를 나타내었으며, 4.7 V에서 약 1000 cd/m²의 휘도를 나타내어 rubrene 1%를 도핑한 소자에 비하여 구동전압이 약간 증가하였으며 이는 전류밀도의 감소로 인해서이다.

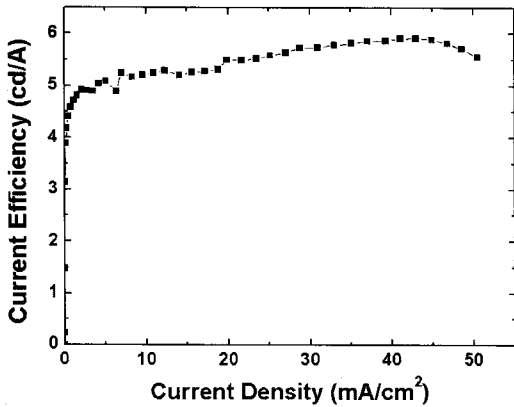


그림 5. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 전류밀도-전류효율 특성 (rubrene 2 %).
 Fig. 5. Current efficiency as a function of current density for the white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer (rubrene 2 %).

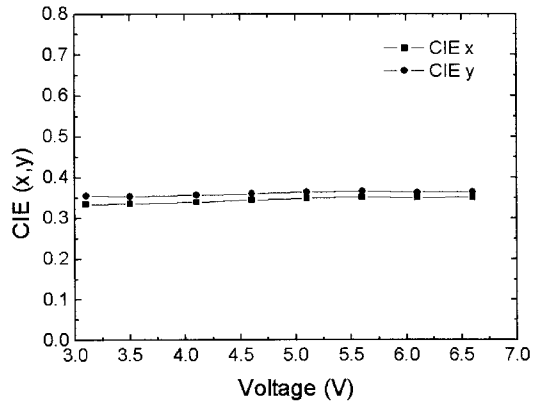


그림 7. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 구동전압에 따른 CIE 색좌표 변화 (rubrene 2 %).
 Fig. 7. CIE color coordinate variations as a function of driving voltage for the white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer (rubrene 2 %).

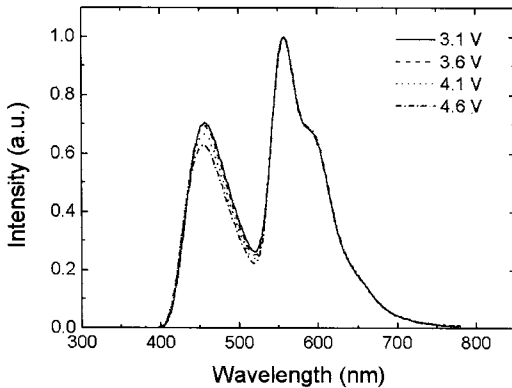


그림 6. Ph₃PO 전자수송층을 이용한 백색 OLED의 EL 스펙트럼 (rubrene 2 %).
 Fig. 6. EL spectra of white OLEDs with Ph₃PO electron transport layer (rubrene 2 %).

그림 5는 전자수송층으로 Ph₃PO를 사용하고 rubrene 2 %를 도핑한 백색 OLED의 전류밀도에 따른 전류효율 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도가 5 mA/cm² 이하일 경우 소자의 전류효율은 약 5 cd/A였으며, 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율이 증가하여 약 6 cd/A의 효율을 나타내었다. Rubrene 2 %를 도핑하여 제조한 백색 OLED는 1 %를 도핑한 소자에 비하여 전류효율이 높았으며 이는

그림 6에서 보는 바와 같이 rubrene에서의 발광이 증가하기 때문으로 사료된다. Rubrene 2 %를 도핑한 소자는 1 %를 도핑한 소자에 비해 rubrene에서의 발광이 증가하여 백색 순도가 향상된다. 또한 rubrene 2 %를 도핑한 소자는 구동전압에 따른 스펙트럼 변화가 크지 않아 그림 7의 구동전압에 따른 색좌표 변화에서 보는 것처럼 색좌표 변화가 크지 않았다. 구동전압 3.1 V에서 소자의 색좌표는 (0.33, 0.36)로 순백색에 가까웠다. 구동전압 4.1 V에서 소자의 색좌표는 (0.34, 0.36)으로 x좌표가 약간 증가하였으나 여전히 순백색에 가까운 색좌표를 보이고 있다. 소자의 구동전압이 6.6 V로 증가할 경우 색좌표는 (0.35, 0.36)으로 넓은 구동전압 범위에서 색좌표 안정성이 좋은 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 전자수송층인 Ph₃PO를 이용하여 구동전압에 따른 색좌표 변화가 적고, 낮은 구동전압에서 높은 휘도의 구현이 가능한 백색 OLED 소자를 제작하였다. 백색 OLED를 위해 청색 발광층으로 DPVBi를 이용하였으며, 황색 도판트인 rubrene을 DPVBi 호스트에 도핑하였다. 소자는 전자수송층으로 사용한 Ph₃PO의 전자 이동특성 및 주입특성이 좋아 5 V이하에서 1000 cd/m²의 휘

도를 구현할 수 있었다. Rubrene은 DPVBi 호스트 내에서 전하의 이동에 대한 트랩으로 작용하므로 rubrene 도핑 농도가 낮을 때 소자의 구동전압이 낮았다. 반면 소자의 전류효율은 rubrene 2 %를 도핑하였을 때 최대 약 6 cd/A로 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] 정동희, 김상걸, 홍진웅, 이준웅, 김태완, "버퍼층과 음전극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 5호, p. 409, 2003.
- [3] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescence", *Nature*, Vol. 395, p. 151, 1998.
- [4] S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki, and F. Sato, "High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 12, p. 2459, 2003.
- [5] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 2, p. 152, 1997.
- [6] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao, M. W. Wu, and E. M. Conwell, "Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 23, p. 3038, 1998.
- [7] M. Y. Ha and D. G. Moon, "Low voltage organic light-emitting devices with triphenylphosphine oxide layer", Vol. 93, p. 043306, 2008.
- [8] J. H. Lee, M. H. Wu, C. C. Chao, H. L. Chen, and M. K. Leung, "High efficiency and long lifetime OLED based on a metal-doped electron transport layer", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 416, p. 234, 2005.
- [9] Z. Liu, O. V. Salata, and N. Male, "Improved electron injection in organic LED with lithium quinolate/aluminium cathode", *Synth. Metals*, Vol. 128, p. 211, 2002.
- [10] N. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, and T. Tsutsui, "Carrier transport properties of organic materials for EL device operation", *Synth. Metals*, Vol. 111, p. 331, 2000.
- [11] S. Nata, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Tsutsui, "High electron mobility in bathophenanthroline", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 2, p. 197, 2000.
- [12] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, "Influence of the emission site on the running durability of organic electroluminescent devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. L824, 1995.
- [13] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, and K. Leo, "Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 1, p. 139, 2002.
- [14] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers", *Chem. Rev.*, Vol. 107, p. 1233, 2007.
- [15] E. I. Hasakal, A. Curioni, P. F. Seidler, and W. Andreoni, "Lithium-aluminum contacts for organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 9, p. 1151, 1997.
- [16] M. Y. Ha and D. G. Moon, "Low voltage organic light emitting devices with triphenylphosphine oxide layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 043306, 2008.
- [17] H. Murata, C. D. Merritt, and Z. H. Kafafi, "Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes : direct carrier recombination at luminescent centers", *IEEE J. Sel. Quantum Elect.*, Vol. 4, No. 1, p. 119, 1998.
- [18] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, "Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 26, p. 3853, 1995.