

논문 23-2-10

발광층 두께가 삼층 구조 청색 인광 OLED의 효율 특성에 미치는 영향

Effects of Emission Layer Thickness on the Efficiency of Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes with Triple Layer Structure

서유석¹, 문대규^{1,a}
(Yu-Seok Seo¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a})

Abstract

We have fabricated simple triple-layer blue-emitting phosphorescent organic light emitting diodes (OLEDs) using different thicknesses of N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) host layers doped with bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic) guest materials. The thicknesses of mCP:FIrpic layers were 5, 10, and 30 nm. Driving voltage, current and power efficiencies were investigated. The current efficiency was higher in the 10 nm thick mCP:FIrpic device, resulting from the better electron-hole balance. The device with 10 nm mCP:FIrpic layer exhibited the maximum current efficiency of 22.5 cd/A and power efficiency of 7.4 lm/W at a luminance of 1000 cd/m².

Key Words : OLED, Blue, Phosphorescence, Simple structure, Emission layer

1. 서론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 양극과 음극으로부터 주입된 정공과 전자가 유기박막에서 재결합됨에 의해 빛을 발광하는 소자로, 응답 특성이 좋고, 시야각 특성이 우수하며, 박형으로 제작이 가능하여 디스플레이에 사용되고 있으며, 조명 등에 응용될 것으로 기대되고 있다[1,2]. 특히, 인광(phosphorescence) OLED는 재결합에 의해 생성된 단일항(singlet) 여기자와 삼중항(triplet) 여기자가 모두 발광에 기여하여, 높은 양자효율(quantum efficiency)을 얻을 수 있기 때문에 각광받고 있다[3].

청색 인광 OLED에 사용되는 도판트는 삼중항 에너지 준위가 높고 밴드갭이 넓기 때문에[4], 호스트로부터 게스트로 에너지 전달이 효율적으로

일어나기 위해선 호스트 재료의 삼중항 에너지 준위 또한 높아야 되며 밴드갭이 넓어야 되는 것으로 알려져 있다[5]. 예를 들어, 청색 인광 게스트로 주로 사용되는 bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic)은 삼중항 에너지가 2.62 eV, 밴드갭이 2.8 eV로 알려져 있으며[4,6], 호스트 재료로 주로 사용되는 N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)는 삼중항 에너지 준위가 2.9 eV, 밴드갭이 3.5 eV로 알려져 있다[5,7]. 이러한 밴드갭이 넓은 호스트로 인해 전자와 정공의 주입 균형을 맞추기가 쉽지 않게 된다. 따라서 전자와 정공의 재결합 효율을 증가시키기 위하여 4층 이상이 되는 많은 수의 유기물 층을 사용하는 구조가 적용되고 있으며[8], 이는 인광 OLED의 응용을 제한하는 요소가 되고 있다.

본 논문에서는 청색 인광 OLED의 구조를 단순화하기 위해 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL), 발광층(Emission Layer, EML), 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL) 만을 이용하여 OLED를 제작하였다. 이를 위해, 발광층으로는 mCP를 이용하였으며, 정공수송층으로는 삼중항 에너지

1. 순천향대학교 디스플레이신소재공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)
a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr
접수일자 : 2009. 12. 3
심사완료 : 2010. 1. 18

가 높아 발광층 내에서 생성된 삼중항 여기자를 가둠과 동시에 정공 전달 능력이 우수한 1,1-bis[4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl]cyclo hexane (TAPC)를 사용하였다[8]. 전자수송층으로는 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)를 이용하였다. BCP는 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 크기 때문에 정공저지층으로 주로 사용되는 물질이나[9], 전자 수송 능력이 있어 전자수송층으로도 사용된다[10]. 본 논문에서, 삼층 구조의 청색 인광 OLED에 있어서 발광층인 FIrpic 도핑된 mCP 층의 두께를 조절함에 의해 발광층의 두께가 OLED의 효율 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 청색 인광 OLED를 제작하였다. ITO의 면저항은 약 $10 \Omega/\text{sq}$ 였다. OLED의 양극을 형성하기 위해 photo-lithography 공정을 이용하여 ITO 패턴을 형성하였다. ITO 패턴을 isopropyl alcohol을 이용하여 세정한 후 진공증착(vacuum evaporation)을 이용하여 유기물을 증착하였다. 정공수송층으로 TAPC를 40 nm 증착하였다. 이후 청색 인광 소자의 호스트 재료로 mCP를, 게스트 재료로 10 wt%의 FIrpic을 동시에 증착하였다. mCP:FIrpic 층의 두께는 5, 10 및 30 nm로 변화시켰다. 전자수송층으로 두께 55 nm의 BCP를 증착한 후, 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공증착하여 청색 인광 OLED를 완성하였다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 청색 인광 OLED의 소자 구조를 나타내었다. 유기물과 금속을 증착하기 위한 진공도는 약 10^{-6} torr였으며, 유기물 층과 금속의 증착속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류-전압-휘도 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터, 미놀타 CS1000 spectroradiometer 및 포토다이오드를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 발광층인 mCP:FIrpic층의 두께를 달리 하여 제작한 청색 인광 OLED의 휘도에 따른 전류 효율을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/TAPC (40 nm)/mCP:FIrpic (5, 10 및 30 nm, 10%)/BCP (55 nm)/LiF/Al 이었다. 발광층인 mCP:FIrpic 층의 두

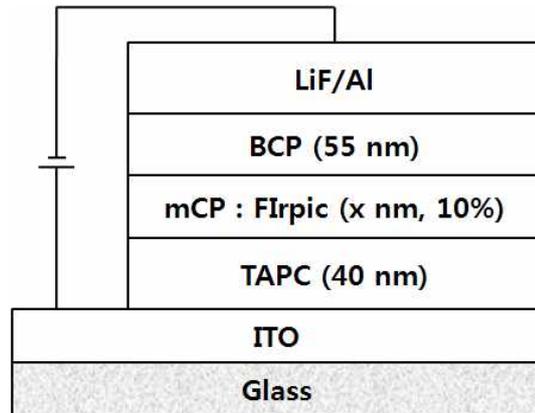


그림 1. 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 소자 구조.

Fig. 1. Device structure of the blue phosphorescent OLED with different thickness of emission layer.

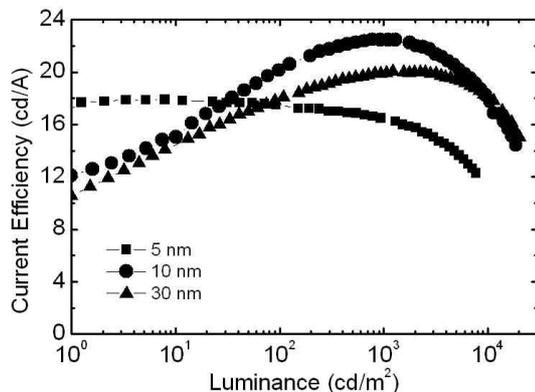


그림 2. 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 휘도에 따른 전류 효율 특성.

Fig. 2. Current efficiency as a function of luminance for the blue phosphorescent OLEDs with different thicknesses of emission layers.

께가 5 nm일 경우 소자의 최대 전류효율은 17.2 cd/A 였으며, 약 400 cd/m^2 의 휘도 구간까지 약 17 cd/A의 전류효율을 나타내어 넓은 휘도 구간에서 거의 일정한 전류효율을 유지하였다. 반면, 10 nm 및 30 nm 일 경우 $1000 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ 의 휘도 구간까지는 휘도가 증가함에 따라 전류효율이 증가하다, 그 이상의 휘도 구간에서는 휘도가 증가함

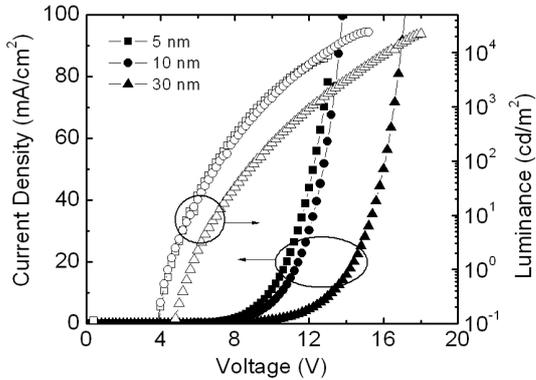


그림 3. 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 전류-전압-휘도 특성.
 Fig. 3. Current-voltage-luminance curves of the blue phosphorescent OLEDs with different thicknesses of emission layers.

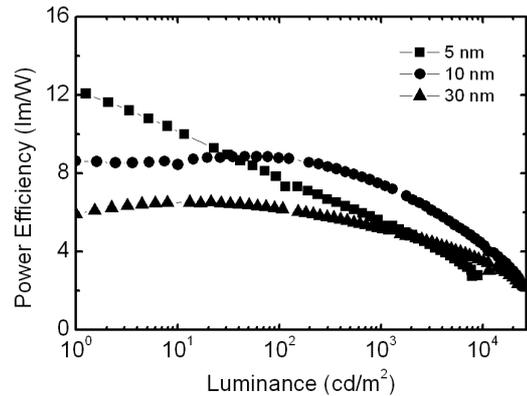


그림 4. 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 휘도에 따른 전력효율 특성.
 Fig. 4. Power efficiency as a function of luminance for the blue phosphorescent OLEDs with different thicknesses of emission layers.

에 따라 전류효율이 감소하였다. 소자의 최대 전류 효율은 각각 22.5 및 20.0 cd/A로, 발광층의 두께가 10 nm 일 때 가장 높은 전류효율을 나타내었다. 휘도가 증가함에 따른 전류효율의 증가는 재결합 효율의 증가에 인한 것이며, 휘도가 증가함에 따라 전류효율 감소는 삼중항-삼중항 손실에 기인한 것이다[11]. 이로부터 발광층의 두께가 5 nm인 소자는 발광층의 두께가 얇아 낮은 휘도, 즉 낮은 전류 밀도에서도 재결합 효율이 높은 반면 얇은 발광층의 두께로 인하여 삼중항-삼중항 손실이 쉽게 일어나는 것을 알 수 있다. 반면, 10 nm 및 30 nm 두께의 소자는 일정한 효율적인 재결합을 위해서는 어느 정도의 전류 밀도가 필요함을 알 수 있다. 청색 인광 게스트인 FIrpic은 삼중항 에너지 준위가 2.62 eV[4]인 반면, 호스트인 mCP는 2.90 eV[5]이기 때문에 발광층 내에서 생성된 삼중항 여기자는 FIrpic으로 효율적인 에너지 전달이 일어날 수 있으며, FIrpic으로부터 mCP 호스트로 역 에너지 전달이 쉽게 일어나지 않는다. 또한 정공수송층으로 사용된 TAPC와 전자수송층으로 사용된 BCP의 삼중항 에너지 준위는 각각 2.87[8]과 2.6 eV[9]이기 때문에 발광층 내에서 생성된 FIrpic 삼중항 여기자는 발광층 내에 갇혀, 삼중항 여기자의 손실이 거의 일어나지 않는다[12]. 따라서 발광층 두께 변화에 의한 최대 전류효율 변화는 삼중항 여기자의 손실 보다는 전자와 정공의 재결합 효율 변화에 의한 것으로 판단된다. 전자와 정공의 재결합

효율은 발광층 내로 주입되는 전자와 정공의 비율에 의해 결정되며, 전자와 정공의 주입은 에너지 장벽 및 전기장에 의해 결정된다. TAPC의 HOMO 에너지 준위는 5.5 eV로 알려져 있으며[8], BCP의 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위는 2.9 eV로 알려져 있고[9], HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 두께 변화에 의해 변하지 않으므로, 발광층 두께 변화에 의해 전하 주입에 대한 에너지 장벽은 변하지 않는다. 따라서 최대 전류효율 변화는 전기장 변화로 인한 전자와 정공의 균형 증가에 의한 것으로 판단되며, 발광층의 두께가 10 nm일 때 전자와 정공의 균형에 의한 재결합 효율이 가장 높은 것으로 사료된다.

그림 3은 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 것이다. 발광층의 두께가 증가함에 따라 구동전압이 증가한다. 예를 들어, 발광층의 두께가 5 nm의 소자는 10 mA/cm²의 전류밀도를 얻기 위해 9.8 V가 필요한 반면 30 nm 두께의 소자는 같은 전류 밀도를 얻기 위해 13.2 V가 필요하다. 또한 발광층의 두께가 5 nm인 소자는 1 cd/m²의 휘도를 위한 발광개시전압(turn-on voltage)이 4.6 V, 1000 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 전압이 9.2 V인 반면, 30 nm 두께의 소자는 발광개시전압이 5.6 V, 1000 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 12 V를 나타내어, 두께

가 5 nm인 소자에 비해 구동전압이 약 3 V 높았다. 또한, 발광층의 두께가 10 nm인 소자는 5 nm인 소자에 비해 같은 전류를 얻기 위한 전압은 약간 높지만, 같은 휘도를 얻기 위한 전압은 거의 유사하였으며, 이는 그림 2에서 보는 것처럼 두께가 10 nm인 소자의 전류효율이 높기 때문이다.

그림 4는 발광층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 휘도에 따른 전력효율(Power efficiency) 특성을 나타낸 것이다. 발광층의 두께가 5 nm인 소자의 경우 최대 전력효율은 1 cd/m²에서 12 lm/W를 나타내었으며, 1000 cd/m²의 휘도에서 5.3 lm/W를 나타내었다. 반면, 10 nm 소자는 1 cd/m²에서 8.7 lm/W를 나타내었으며, 1000 cd/m²의 휘도에서 7.4 lm/W를 나타내었다. 발광층의 두께가 30 nm일 경우 1 cd/m² 및 1000 cd/m²에서 각각 5.9 lm/W 및 5.1 lm/W를 나타내었다. 전력효율은 전류효율에 비례하고 구동전압에 반비례한다. 따라서 5 nm 소자는 구동전압이 낮고 낮은 휘도에서 높은 전류효율을 나타내었기 때문에 1 cd/m²에서 가장 높은 전력효율을 나타내었다. 하지만 5 nm 소자는 1000 cd/m²에서 전류효율이 낮기 때문에 전력효율이 10 nm 소자에 비해 낮게 나타났다. 30 nm 소자는 1000 cd/m²에서 전류효율이 5 nm 소자에 비해 높게 나타났음에도 불구하고 구동전압이 높기 때문에 전력효율이 가장 낮게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서 정공수송층으로 TAPC, 발광층으로 FIrpic 도핑된 mCP, 전자수송층으로 BCP를 이용하여 3층 유기물 구조의 청색 인광 OLED를 제작하고 효율 및 구동 특성을 조사하였다. 소자의 구동전압, 전류효율, 전력효율은 발광층의 두께에 의존하였다. 발광층의 두께가 5 nm인 소자는 낮은 휘도 구간에서도 재결합이 효율적으로 일어나는 반면 낮은 휘도 구간에서부터 삼중항-삼중항 손실이 일어났다. 반면, 두께가 10 nm인 소자는 약 1000 cd/m²의 높은 휘도 구간에서 재결합이 효율적으로 일어나며 전자와 정공의 균형적 주입으로 인하여 22.5 cd/A의 전류효율 및 7.4 lm/W의 전력효율을 보였다. 발광층의 두께가 30 nm로 두꺼우면 소자의 최대 전류효율은 20.0 cd/A로 10 nm 두께의 소자와 유사하나 구동전압의 증가로 인하여 전력효율은 감소한다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 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] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic crystals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 13, p. 2082, 2001.
- [5] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, "Blue electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 15, p. 2422, 2003.
- [6] D. R. Whang, Y. You, S. H. Kim, W. I. Jeong, Y. S. Park, J. J. Kim, and S. Y. Park, "A highly efficient wide-band-gap-host material for blue electrophosphorescent light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, p. 233501, 2007.
- [7] H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. K. Cohen, and S. R. Forrest, "White stacked electrophosphorescent organic light-emitting devices employing MoO₃ as a charge-generation layer", *Adv. Mater.*, Vol. 18, p. 339, 2006.
- [8] J. Lee, N. Chopra, S. H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, and J. Shi, "Effects of triplet

- energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 123306, 2008.
- [9] I. G. Hill and A. Kahn, "Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuprine", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 8, p. 4515, 1999.
- [10] Y. Li, K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung, and J. Shi, "An efficient pure blue organic light-emitting device with low driving voltages", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 18, p. 1317, 2002.
- [11] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. transient analysis of triplet-triplet annihilation", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 16, p. 10967, 2000.
- [12] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 12, p. 7798, 2004.