

청색 활성제의 첨가 형상 변화에 따른 백색 OLED의 발광 특성

임병관¹, 서정현², 백경갑¹, 주성후^{2,a}

¹ 대진대학교 전자공학과

² 대진대학교 신소재공학과

Effect of Doping Profile of Blue Activator on the Emission Characteristics of White Organic Light Emitting Diodes

Byung-Gwan Lim¹, Jung-Hyun Seo², Kyeong-Kap Paek¹, and Sung-Hoo Ju^{2,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

² Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received May 11, 2011; Revised May 16, 2011; Accepted May 19, 2011)

Abstract: To investigate the effect of two-emission-layer structure on the emission characteristics of the phosphorescent white organic light-emitting diodes (PHWOLEDs), the PHWOLEDs with two different emission layers, blue EML(29 nm, FIrpic-doped mCP) and red EML(1 nm, Ir(pq)₂acac-doped CBP), following host-guest system were fabricated. The bi-layered blue EML was composed of mCP:FIrpic (20 nm, 7 vol.%) and mCP:FIrpic (9 nm, 7, 10, 15, 20, and 25 vol.%, respectively). When the concentration of FIrpic was increased from 7 to 15 vol.%, light emission luminance, current efficiency, and external quantum efficiency were increased. On the contrary, when the concentration of FIrpic was increased to more than 20 vol.%, light emission luminance, current efficiency, and external quantum efficiency were decreased. The PHWOLEDs with the bi-layered blue EML structure of mCP:FIrpic (20 nm, 7 vol.%) and mCP:FIrpic (9 nm, 15 vol.%) showed current efficiency of 29.7 cd/A and external quantum efficiency (EQE) of 16.6% at 1,000 cd/cm².

Keywords: Doping, Efficiency, OLED, Phosphorescence, White

1. 서론

다층막 구조를 이용한 고효율의 유기전계발광소자 (organic light emitting diode, OLED)에 관한 보고가 이루어진 이후 [1], OLED는 차세대 자체 발광 소자로서 천연색 디스플레이, LCD 배면광, 조명 등에 사용이 가능한 높은 잠재력을 가지고 있어 각광을 받으며 많은 연구가 진행되었다 [2]. 특히, 인광 물질을

사용한 OLED는 일중항과 삼중항의 발광을 모두 사용할 수 있어 높은 효율을 보여주었다 [3-5]. 인광물질은 100%의 내부 양자효율을 나타낼 수 있어 형광 물질과 비교하여 최대 4배의 효율을 구현할 수 있다 [6].

OLED 소자의 발광 효율을 향상시키기 위한 방법으로 높은 효율을 가지는 물질을 적용하는 방법 이외에 소자의 구조를 제어하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다 [7-16]. 소자의 구조를 제어하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 있다. 1) 전자의 누출을

a. Corresponding author: sunghooju@daejin.ac.kr

방지할 수 있는 다층 구조를 적용하여 발광층에서만 여기자가 형성되도록 하는 방법 [7,8], 2) 전자저지층 또는 정공저지층을 발광층 계면에 삽입하여 결합하지 않고 흐르는 전자 또는 정공을 저지하는 방법 [9-11], 3) 혼합된 구조의 발광층을 사용하여 전자와 정공의 균형을 맞추는 방법 등이다 [12-15]. 혼합된 구조의 발광층에서 전자 수송 물질과 정공 수송 물질을 발광층에 혼합할 경우 전자와 정공이 발광층에서 균형이 이루어져 발광효율을 향상하는 방법이다 [16].

본 논문에서는 발광층에서의 적절한 엑시톤 배분과 에너지 전이의 조절에 의하여 발광효율을 향상시키기 위하여 인광 재료를 이용하여 적색 발광층과 2층의 청색 발광층으로 구성하여 백색 OLED를 제작하였다. 2층의 청색 발광층은 활성제로 사용하는 FIrpic (iridium(III) bis[4,6-difluorophenyl]-pyridinato-picolate)의 농도와 두께를 변화시켜 최적화하였다. 제작된 백색 OLED 소자의 발광특성은 전압-전류-발광휘도 및 발광스펙트럼을 측정하여 OLED 소자의 전기적·광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

OLED 소자를 제작하기 위하여 기관으로는 소다라임 유리 기관에 ITO (indium tin oxide)가 증착된 150 mm × 150 mm 크기의 기관을 사용하였다. ITO는 사진식각 공정을 이용하여 패턴을 형성하였고, 감광제를 사용하여 발광 화소를 형성하였다.

유기 박막 형성을 위하여 저항가열 방식에 의한 진공증착법을 사용하였고, 증착 장치 내부의 진공을 1.0×10^{-6} torr 이하의 진공상태로 유지하였다. 또한 ITO의 표면 특성을 개질하기 위하여 자외선과 산소 분위기의 플라즈마를 사용하여 ITO의 표면처리를 하였다. 정공 수송층으로 30 nm의 NPB(N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), 10 nm의 TCTA(4,4',4''-tris-(N-carbazolyl)-triphenylamine)와 10 nm의 mCP(1,3-bis(9-carbazolyl)benzene)를 1.5 Å/s의 속도로 적층한 다층 구조를 사용하였다 [17]. 발광층으로는 청색발광을 나타내는 7 vol.%의 FIrpic을 첨가한 mCP 층을 1.5 Å/s의 속도로 20 nm 증착하고, 그 위에 연속적으로 7, 10, 15, 20, 25 vol.%의 FIrpic을 첨가한 mCP 층을 1.5 Å/s의 속도로 9 nm 증착하여 2층 구조의 청색 발광층을 형성하였다. 적색 발광층으로는 형광모체로 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazol

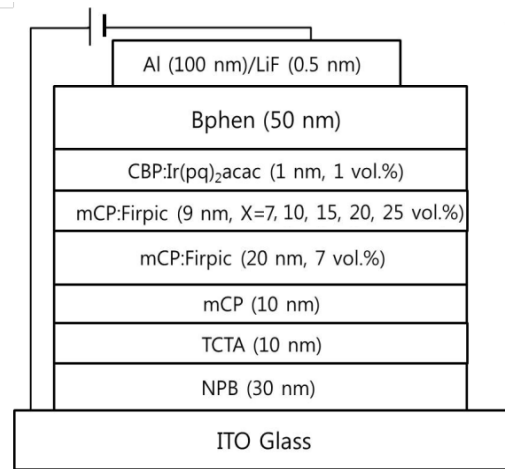


Fig. 1. Structure of white phosphorescent OLED with various doping profiles.

-biphenyl)에 활성제로 1 vol.%의 Ir(pq)₂acac (iridium(III)bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate)를 1.5 Å/s의 속도로 1 nm 증착하여 3층 구조의 발광층을 형성하였다. 전자 수송층으로는 BPhen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)을 1.5 Å/s의 속도로 50 nm 증착하였고, 마지막으로 0.5 nm의 LiF와 100 nm의 Al을 증착하였다. 본 연구에서 사용한 OLED 소자의 구조를 도식화하여 그림 1에 나타내었다.

제작된 OLED 소자의 전류밀도, 발광휘도, 전류발광효율, 양자발광효율 및 발광스펙트럼은 소스미터 (Keithley instruments, Keithley 2,400)를 사용하여 전압과 전류를 인가하고 Spectrascan (photo research, PR-650)을 사용하여 전기적 특성 및 광학적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

발광층의 구성에 따른 백색 발광 OLED의 발광 특성을 조사하기 위하여 ITO/NPB/TCTA/mCP/ Emission Layer/BPhen/LiF/Al 구조로 OLED 소자를 제작하였다. 발광층으로는 청색발광을 나타내는 FIrpic을 첨가한 mCP층과 적색발광을 나타내는 1 vol.%의 Ir(pq)₂acac를 첨가한 CBP 층을 1 nm 두께로 구성하였다. 청색 발광층은 7 vol.%의 FIrpic을 첨가한 20 nm 두께의 mCP 층과 7, 10, 15, 20, 25 vol.%의 FIrpic을 첨가한 9 nm

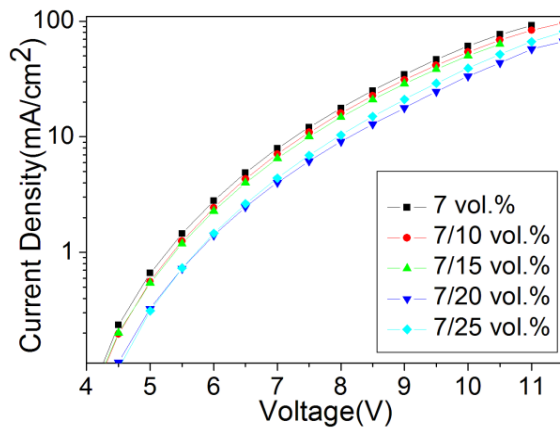


Fig. 2. Characteristics of current density-applied voltage of white OLEDs with various doping profiles.

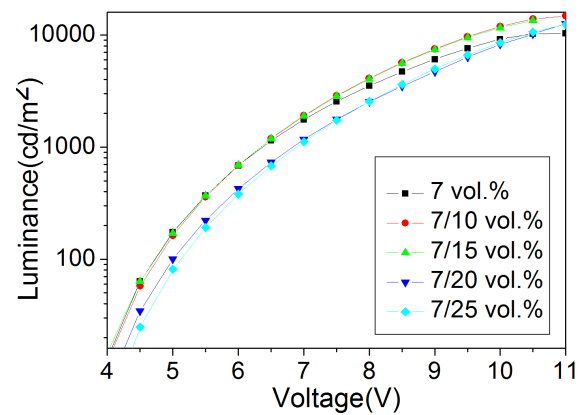


Fig. 3. Characteristics of luminance-applied voltage of white OLEDs with various doping profiles.

두께의 mCP 층으로 활성제인 FIrpic의 첨가량이 다른 두 개의 층으로 29 nm의 청색 발광층을 구성하였다.

제작한 백색 OLED 소자의 인가전압에 대한 전류밀도를 그림 2에 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 전류밀도는 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 인가전압이 7 V일 경우 활성제인 FIrpic의 농도가 7, 10, 15, 20, 25 vol.%일 때의 전류밀도는 7.93, 7.08, 6.52, 4.02, 4.40 mA/cm²를 나타내었다. 청색발광층의 활성제 농도가 7 vol.%에서 25 vol.%로 점차 증가함에 따라 동일한 인가전압에서 소자에 흐르는 전류밀도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이 현상은 청색 활성제로 사용한 FIrpic의 전하이동도가 mCP의 전하이동도보다 낮아 나타난 현상으로 설명된다 [18,19].

적색 발광층과 두 개의 청색 발광층으로 구성된 소자의 9 nm 영역에서 청색 활성제의 농도를 7, 10, 15, 20, 25 vol.%로 변화시켜 제작한 백색 OLED의 인가전압에 대한 발광휘도를 그림 3에 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 그림 2에서 전류밀도가 급격히 증가하는 것과 유사하게 발광휘도도 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 인가전압이 7 V일 경우 발광휘도는 FIrpic의 농도가 7, 10, 15, 20, 25 vol.%일 때 각각 1,762, 1,911, 1,891, 1,172, 1,118 cd/m²를 나타내었다. FIrpic의 농도가 7 vol.%와 비교하여 10, 15 vol.%일 경우 그림 2에서 전류밀도는 감소하였으나 그림 3에서 발광휘도는 증가하는 결과를 나타내었고, FIrpic의 농도가 20, 25 vol.%일 경우에는 전류밀도와 발광휘도가 모두 감소하였다. 전류밀도가 감소하였음

에도 발광휘도가 증가하는 것은 발광효율의 증가에 의하여 나타난 현상으로 예상되었다.

그림 4는 적색 발광층과 두 개의 청색 발광층으로 구성된 소자의 9 nm 영역에서 청색 활성제의 농도를 7, 10, 15, 20, 25 vol.%로 변화시켜 제작한 백색 OLED의 전류밀도에 대한 전류발광효율과 외부양자효율을 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가함에 따라 전류발광효율과 외부양자효율은 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 청색 발광층(29 nm) 전 영역을 7 vol.%로 균일하게 FIrpic을 첨가한 경우에는 전류밀도의 증가에 따라 전류발광효율과 외부양자효율이 빠르게 감소하고 있으나, 청색 활성제인 FIrpic을 2층 구조로 하여 20 nm의 mCP 층에는 7 vol.%를 첨가하고 9 nm의 mCP 층에는 10, 15, 20, 25 vol.% 첨가한 경우에는 전류밀도의 증가에 따른 전류발광효율 및 외부양자효율의 감소가 적게 나타나는 것을 알 수 있었다. 청색 발광층으로 9 nm의 mCP층에 FIrpic의 첨가량이 7, 10, 15, 20, 25 vol.% 첨가된 경우 발광휘도가 1,000 cd/m²일 때 전류발광효율은 23.4, 27.6, 29.7, 29.1, 25.4 cd/A의 값을 나타내었고, 외부양자효율은 13.7, 15.9, 16.6, 16.1, 13.8%의 값을 나타내었다. 청색 발광층의 20 nm에 FIrpic을 7 vol.%를 첨가하고 그 위의 9 nm에 7 vol.%에서 10 vol.%와 15 vol.%로 증가시키기에 따라 전류발광효율과 외부양자효율은 증가하는 경향을 보여주었고, 15 vol.%에서 20 vol.%와 25 vol.%로 증가함에 따라서는 전류발광효율과 외부양자효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 FIrpic의 농도가 증가함에 따라 발광에 기여할 수 있는 활성제

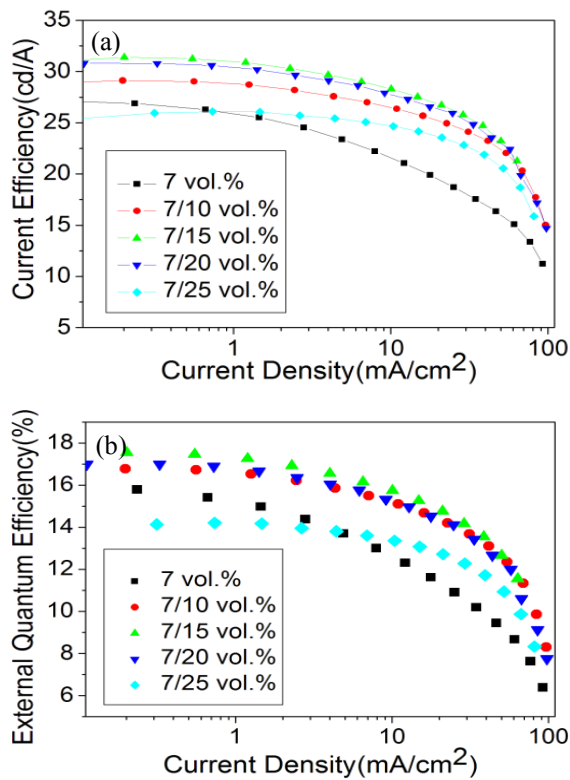


Fig. 4. Emission efficiency characteristics of white OLEDs with various doping profiles. (a) current efficiency-current density, (b) external quantum efficiency-current density.

의 첨가량이 증가하여 15 vol.%까지는 발광효율이 증가하고 있으나, FIrpic의 농도가 20 vol.% 이상이 첨가되는 경우에는 활성제 사이의 에너지 전이에 의한 농도소광 현상으로 발광효율이 감소하는 것으로 판단된다 [20].

청색 활성제의 농도를 변화시켜 제작한 백색 OLED의 1,000 cd/m²에서의 발광스펙트럼을 적색발광 파장의 최대값인 592 nm를 기준으로 규격화하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서 청색발광 활성제인 FIrpic의 농도가 변화하여도 적색 발광의 발광파장과 청색 발광의 발광파장에는 변화가 없음을 알 수 있다. 적색 발광의 592 nm의 발광은 Ir(pq)₂acac에 의한 발광에 기인한 것이고 [21], 청색발광의 472, 500 nm의 발광은 FIrpic에 의한 발광에 기인한 것이다. 적층된 청색 활성제인 FIrpic의 농도가 7, 10, 15, 20, 25 vol.%로 변화함에 따라 20 vol.%까지는 적색발광에 대한 청색 발광의 상대적인 세기가 증가하고 있으나 25 vol.%에서는 적색발광에 대한 청색발광의 상대적인 세기가

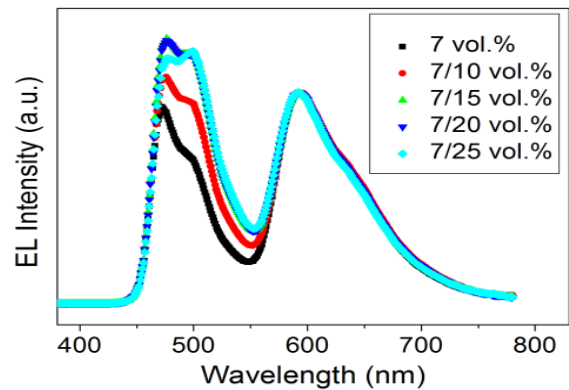


Fig. 5. Emission spectra of phosphorescent white OLEDs with various doping profiles.

감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 청색발광에 기여하는 FIrpic의 농도가 증가함에 따라 청색발광의 농도 소광현상에 의하여 청색발광의 세기가 감소하는 결과를 나타낸 것이다.

또한 두 개의 층으로 분리된 청색 발광층의 두께에 따른 발광 특성의 변화를 확인하기 위하여 청색 발광층의 두께를 29 nm/0 nm, 25 nm/4 nm, 20 nm/9 nm, 14.5 nm/14.5 nm로 변화시켜 보았다. 그 결과 전류발광효율은 각각 11.29, 13.60, 14.35, 14.26 lm/W를 나타내었고, 외부양자효율은 13.69, 16.20, 16.56, 16.37%를 나타내었다. 따라서 20 nm/9 nm의 두께에서 가장 높은 효율을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결론

발광층의 구성에 따른 백색 OLED의 발광 특성을 조사하기 위하여 ITO/NPB/TCTA/mCP/Emission Layer/BPhen/LiF/Al의 구조로 OLED 소자를 제작하였다. 발광층으로는 청색발광을 나타내는 FIrpic을 첨가한 mCP층과 적색발광을 나타내는 Ir(pq)₂acac를 첨가한 CBP 층으로 구성하였다. 청색 발광층은 형광모체인 mCP에 7 vol.%의 FIrpic을 첨가한 20 nm 두께의 mCP층과 7, 10, 15, 20, 25 vol.%의 FIrpic을 첨가한 9 nm 두께의 mCP 층으로 구성하였다. 9 nm의 mCP층에 활성제인 FIrpic의 농도가 7, 10, 15 vol.%로 증가함에 따라 발광휘도는 증가하였고, FIrpic이 보다 많이 첨가되어 20, 25 vol.%로 될 경우 발광휘도는 15 vol.%보다는 감소하였다. 9 nm의 mCP층에 활성제인 FIrpic의 농도가 7, 10, 15 vol.%로 증가함

에 따라 전류발광효율과 외부양자효율도 증가하였고, FIrpic이 보다 많이 첨가되어 20, 25 vol.%로 될 경우 전류발광효율과 외부양자효율은 15 vol.%보다는 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 FIrpic의 농도가 증가함에 따라 발광에 기여할 수 있는 활성제의 첨가량이 증가하여 15 vol.%까지는 발광효율이 증가하고 있으나, FIrpic의 농도가 20 vol.% 이상이 첨가되는 경우에는 활성제 사이의 에너지 전이에 의한 농도소광 현상으로 발광효율이 감소하는 것으로 판단된다. 두 개의 층으로 분리된 청색 발광층의 두께의 변화에서 최적의 두께 구성은 20 nm/9 nm로 형성할 경우에 최적의 발광 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [2] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
- [3] T. Tsuboi, H. Murayama, S. J. Yeh, and C. T. Chen, *Opt. Mater.*, **29**, 1299 (2007).
- [4] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loebel, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, and M. Kreyenschmidt, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 640 (2009).
- [5] J. H. Seo, Y. K. Kim, and Y. Ha, *Thin Solid Films*, **517**, 1807 (2009).
- [6] S. Tokito, C. Adachi, and H. Murata, *Organic Electroluminescence Display* (Seong An Dang, 2006) p. 100.
- [7] N. Tamoto, C. Adachi, and K. Nagai, *Chem. Mater.*, **9**, 1077 (1997).
- [8] G. Lei, L. Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 103508 (2006).
- [9] S. S. Lee, T. J. Song, and S. M. Cho, *Mater. Sci. Eng. B*, **95**, 24 (2002).
- [10] J. Tardy, M. Ben Khalifa, and D. Vaufrey, *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 196 (2006).
- [11] M. Ben Khalifa, D. Vaufrey, and J. Tardy, *Org. Electron.*, **5**, 187 (2004).
- [12] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113301 (2008).
- [13] H. I. Baek and C. H. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 105101 (2008).
- [14] J. Lee, J. I. Lee, and H. Y. Chu, *Synth. Met.*, **159**, 991 (2009).
- [15] Y. Sun and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 263503 (2007).
- [16] C. H. Hsiao, J. H. Lee, and C. A. Tseng, *Chem. Phys. Lett.*, **427**, 305 (2006).
- [17] B. G. Lim, J. H. Seo, S. H. Ju, and K. K. Paek, *J. KIEEME*, **23**, 983 (2010).
- [18] N. Matsusue, Y. Suzuki, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3691 (2005).
- [19] T. Tsuboi, S. W. Liu, M. F. Wu, and C. T. Chen, *Org. Electron.*, **10**, 1372 (2009).
- [20] K. J. Han and K. Y. Kay, *J. Korean Chem. Soc.* **49**, 2 (2005).
- [21] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli, and C. Detrembleur, *Chem. Eur. J.*, **14**, 4046 (2008).