한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 3, 2014.
http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.3.104

<연구논문>

MoO_x를 사용한 청색 형광 Tandem OLED의 발광 특성

곽태호, 주성후*
대진대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of Blue Fluorescence Tandem OLED Using MoO_x

Tea-Ho Kwak, Sung-Hoo Ju*
Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received June 16, 2014 ; revised June 20, 2014 ; accepted June 24, 2014)

Abstract

To improve emission efficiency of organic light emitting devices (OLEDs), we fabricated the tandem OLED of ITO / 2-TNATA / NPB / SH-1: 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al / MoO_x (X nm) / 2-TNATA / NPB / SH-1: 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al structure. And emission properties of single OLED and tandem OLED with MoO_x thickness as charge generation layer (CGL) were measured. The current emission efficiency and quantum efficiency of tandem OLED with MoO_x of 3 nm thickness were improved compare with single OLED from 7.46 cd/A and 5.39% to 22.57 cd/A and 11.76%, respectively. In case of thicker or thinner than MoO_x of 3~5 nm, the current emission efficiency and quantum efficiency were decreased, because balance of electron and hole in emission layer was not matching. The driving voltage was increased from 8 V of single OLED to 15 V of tandem OLED by thickness increase of OLED. As a result, it was possible to improve the emission efficiency of OLEDs by optimized MoO_x thickness.

Keywords: OLED, Tandem OLED, CGL(Charge Generation Layer), MoO_x, Thickness

1. 서 론

디스플레이는 지난 100년 동안 대표적인 디스플레이로 여겨왔던 CRT (Cathode Ray Tube)를 시작으로 LCD (Liquid Crystal Display)를 거쳐 현재 OLED (Organic Light Emitting Device)로 발전을 거듭하고 있다. 특히 저전력, 대형화, 고해상도, 장수명 등을 장점으로 LCD는 한동안 압도적으로 시장을 점유해왔지만 최근 OLED는 색 재현성, 휘도, 응답속도, 자체발광, 휘어짐이 가능한 장점 등의 특성으로 소형 디스플레이를 시작으로 TV에 이르기까지 차세대 디스플레이로 성장하고 있다. 더욱이 OLED는 디스플레이뿐만 아니라 조명으로도 꾸준한 연구가 진행되어 수명 및 성능이 지속적으로 향상되어 왔다[1-5]. 그러나 OLED는 아직까지 상업적인 디스플레이 소자와 비교하여 낮은 효율을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 발광휘도, 발광효율, 소자의 수명과 발광 스펙트럼의 변화를 줄 수 있는 특징이 있는 적층형 유기발광소자 (Tandem OLED)에 관한 연구가 이루어지고 있다[6-10]. 적층형 OLED란 두 개 이상의 단일구조 OLED 사이에 전자와 정공의 산화환원반응으로부터 전자와 정공이 생성되는 전하생성층 (Charge Generation Layer ; CGL)을 삽입하여 제작한 OLED이다. 이러한 전하생성층의 구조에 따라 적층형 OLED의 특성이 변하게 되어 전하생성층의 중요성이 대두되고 있다[11-14]. 그러나 전하생성층의 두께 변화에 따른 발광 특성에 대한 체계적인 연구는 이루어지지 못하였다.

본 연구에서는 OLED의 발광효율을 향상시키기 위하여 전하생성층으로 p-형 물질인 MoO_x의 두께

*Corresponding author. E-mail : sunghooju@daejin.ac.kr

를 변화시켜 청색 형광 적층형 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED의 전기적 광학적 특성을 전류-전압-휘도(I-V-L) 측정 장치를 사용하여 측정하였고, 단일 구조 OLED 및 MoO_x 두께 변화에 따른 적층형 OLED 발광 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

OLED를 제작하기 위하여 면저항 10 Ω/□의 ITO (Indium Tin Oxide)가 증착된 유리 기판을 사용하여 사진 식각과정에 의하여 양극전극의 패턴을 형성하고, 1.0×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 저항가열 증착 방식을 사용하여 유기물 1 Å/s, Liq 0.5 Å/s, Al 2 Å/s, MoO_x 0.5 Å/s,의 증착속도로 유기물 및 금속 박막을 증착하였다.

그림 1은 본 실험에서 제작한 형광 OLED의 구조를 나타낸 것으로 단일구조 OLED와 적층형 OLED의 구조를 비교하였다. 단일 구조 OLED는 ITO / 2-TNATA (4,4,4-tris2-naphthylphenyl-amino triphenylamine) / NPB (N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) / SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen (4-7-diphenyl-1,10- phenanlhroline) / Liq / Al 구조로 구성하였고 적층형 OLED는 ITO / 2-TNATA / NPB /SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al / MoO_x(X nm) / 2-TNATA / NPB / SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al의 구조로 제작하였다.

제작된 OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극인 ITO에 (+) 전압을 인가하고, 음극인 Al에 (−) 전압을 인가하는 전원 인가 장치로 Keithley 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 발광 스펙트럼은 Photo Research사의 PR-650 Spectrascan을 사용하여 측정하였다.

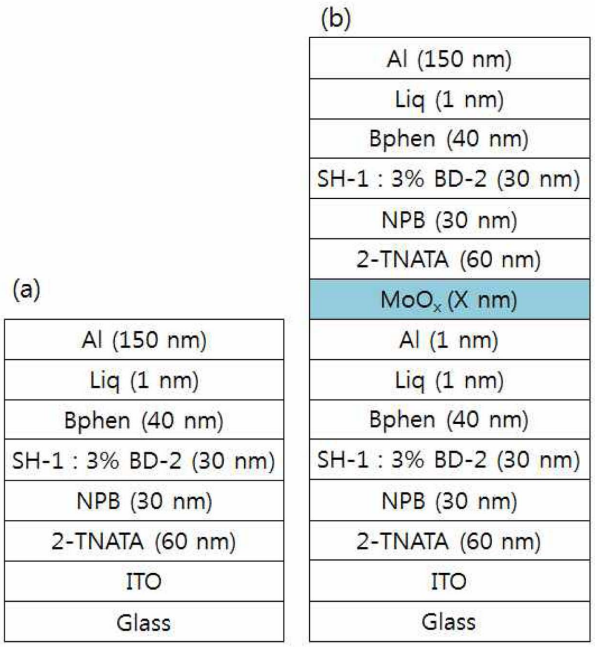

Fig. 1. Structure of blue fluorescent OLED. (a) single OLED, (b) tandem OLED.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 그림 1(a)의 단일구조 OLED와 그림 1(b)의 적층구조에서 MoO_x 두께를 1, 2, 3, 5, 7 nm로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 인가전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 전류밀도 50 mA/cm^{2}를 나타내는 인가전압은 단일구조 OLED의 경우 9 V에서 1 nm와 2 nm 두께로 MoO_x를 증착한 적층구조에서는 28 V와 29 V로 증가하였고, MoO_x를 3 ~ 7 nm 두께로 증착한 적층구조에서는 인가전압이 21 V로 감소하였으나 단일구조보다는 높은 인가전압을 나타내었다.

그림 3은 단일구조 OLED와 적층구조에서 MoO_x 두께를 1, 2, 3, 5, 7 nm로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 인가전압에 따른 발광휘도를 나타낸 것이다. 발광휘도 1,000 cd/m^{2}를 나타내는 인가전압은 단일구조 OLED의 경우 8 V에서 1 nm와 2 nm 두께로 MoO_x를 증착한 적층구조에서는 28 V와 26 V로 증가하였고, MoO_x를 3 ~ 7 nm 두께로 증착한 적층구조에서는 인가전압이 15 V로 감소하였으나 단일구조보다는 2배 정도 높은 인가전압을 나타내었다. 최대 발광휘도는 단일구조 OLED의 경우 6,224 cd/m^{2}에서 1 nm 두께로 MoO_x를 증착한 경우 1,591 cd/m^{2}로 감소한 후 2 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우 5,909 cd/m^{2}로 증가하고, 3 nm 두께의

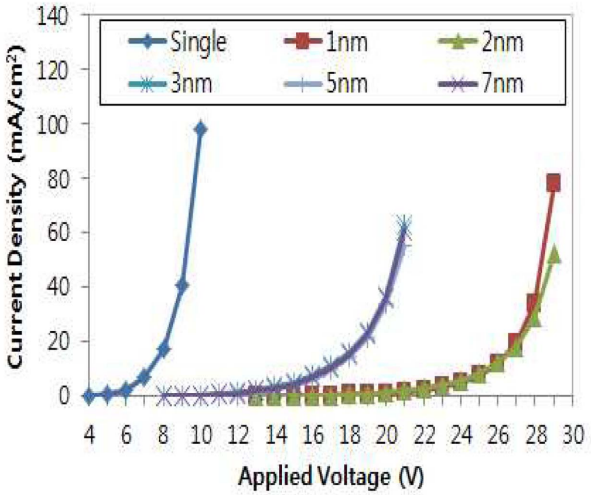

Fig. 2. Current density vs. applied voltage with MoO_x thickness of blue fluorescent OLED.

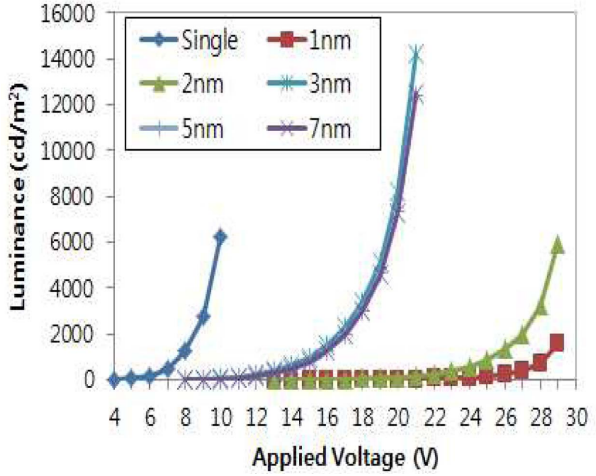

Fig. 3. Luminance vs. applied voltage with MoO_x thickness of blue fluorescent OLED.

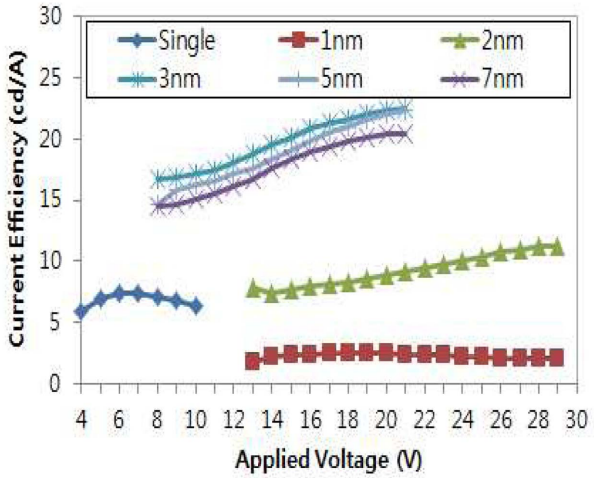

Fig. 4. Current efficiency vs applied voltage with MoO_x thickness of blue fluorescent OLED.

MoO_x를 증착한 경우 최대인 14,200 cd/m^{2}를 나타낸 후 다시 감소하여 MoO_x를 5, 7 nm 증착한 경우 12,370, 12,500 cd/m^{2}를 나타내었다.

그림 2와 3에서 1,000 cd/m^{2}의 발광휘도를 나타내는 전류밀도는 단일구조의 경우 17.28 mA/cm^{2}와 MoO_x를 1, 2, 3, 5, 7 nm 증착한 적층구조의 경우 33.9, 12.09, 4.76, 4.14, 4.41 mA/cm^{2}를 나타내었다. MoO_x의 두께가 1 nm인 적층구조의 경우 33.9 mA/cm^{2}의 높은 전류밀도에서 1,000 cd/m^{2}의 휘도를 나타내는 것은 MoO_x의 두께가 너무 얇아 전하생성층으로의 역할을 수행하지 못하여 적층된 두 개의 발광소자 중에 상부 층으로 정공을 생성/주입하지 못하고 하부 층으로도 전자를 주입하지 못하여 전류밀도가 높아진 것이다. 그러나 MoO_x의 두께가 2 nm와 3 nm로 증가함에 따라 1,000 cd/m^{2}를 나타내는 전류밀도는 감소하였다. 이 현상은 MoO_x 두께가 두꺼워 짐으로써 상부 층에 정공 주입을 원활하게 하고 하부 층에는 전자의 주입이 원활하게 되어 나타난 현상으로 설명할 수 있다[15]. 또한 3 nm 이상의 MoO_x를 증착한 경우의 전류밀도는 유사한 값을 나타내어 3 nm 이상의 두께에서는 전류밀도에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 문턱전압은 단일구조의 경우 4 V에서 MoO_x의 두께가 1 ~ 2 nm의 경우 13 V로 증가한 후 MoO_x의 두께가 3 ~ 5 nm의 경우 8 V를 나타내었다. 이러한 현상은 적층 구조를 형성함에 따라 OLED의 두께가 증가하여 나타난 현상이고, 1 ~ 2 nm의 경우 13 V에서 3 ~ 5 nm의 경우 8 V로 줄어든 것은 MoO_x의 두께가 최적화되면서 상부 층의 발광소자와 하부 층의 발광소자에 정공과 전자의 주입이 원활하게 되어 나타난 현상이다[16]. 발광휘도는 MoO_x의 두께가 1 ~ 2 nm의 경우에는 전하생성층으로의 역할을 하지 못하여 정공과 전자의 주입이 원활하지 않아 단일 소자와 비교해 휘도가 낮으나 3 ~ 5 nm의 경우에는 단일 구조의 OLED와 비교하여 2배 이상의 휘도가 향상되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 적층 구조의 효과로 전하생성층이 상부소자에는 정공을 하부소자에는 전자를 적절히 공급하여 줌으로써 두 개의 소자에서 발광하게 되고 그로 인하여 빛의 중첩이 일어나 휘도가 향상 된 것으로 설명 할 수 있다[17].

그림 4는 단일구조 OLED와 적층구조에서 MoO_x 두께를 1, 2, 3, 5, 7 nm로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 전류효율을 나타낸 것이다. 그림 4는 인가전압에 따른 전류효율로 최대 전류효율은 단일구조 OLED의 경우 7.46 cd/A에서 1 nm 두께로 MoO_x를 증착한 경우 2.47 cd/A로 감소한 후 2 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우 11.23 cd/A로 증가하고, 3, 5 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우 최대인 22.57 cd/A와 22.3 cd/A를 나타낸 후 MoO_x를 7 nm 증착한 경우 다시 감소하여 20.49 cd/A를 나타내었다. MoO_x의 두께가 1 nm인 경우 전하생성층의 역할을 제대로 수행하지 못하여 정공과 전자가 제대로 주입되지 못하면서 효율이 급격하게 감소한 것으로 판단되나 2 nm부터는 전하생성층으로의 역할을 수행할 수 있어 효율이 점점 향상되는 것을 확인 할 수 있다. 특히 3 nm 이상에서는 전하생성층이 최적화되면서 상부 층과 하부 층의 정공과 전자가 균형이 맞춰지면서 효율이 급격히 향상된다. 그러나 5 nm 이후부터는 MoO_x의 두께가 너무 두꺼워 정공과 전자의 균형이 맞지 않아 효율이 다시 감소하여 MoO_x 두께가 3 nm에서 최대 효율을 나타내었다. 단일구조 OLED와 비교하여 3 nm 두께

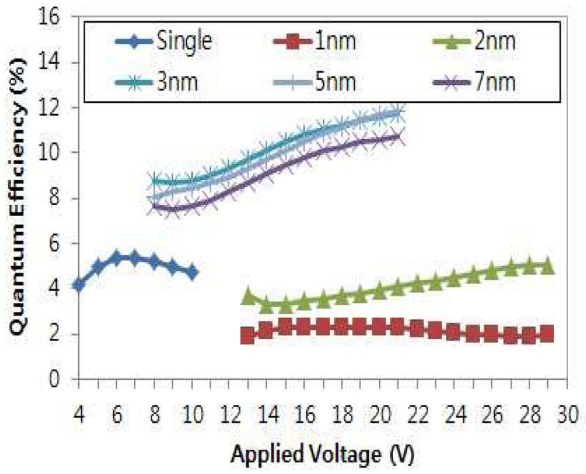

Fig. 5. Quantum efficiency vs applied voltage with MoO_x thickness of blue fluorescent OLED.

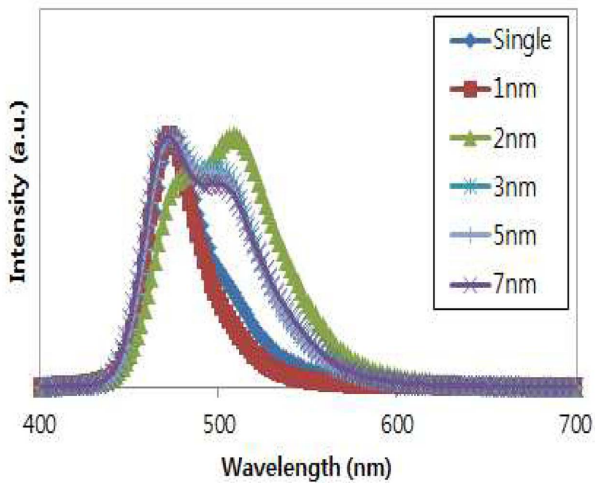

Fig. 6. Electroluminescence spectra with MoO_x thickness of blue fluorescent OLED.

의 MoO_x 층을 형성한 적층구조 OLED는 전류효율이 약 3배 증가하였다. 이러한 결과는 적층구조의 OLED가 단일구조의 OLED보다 높은 효율을 나타낼 수 있다는 것을 보여준 것이다.

그림 5는 단일구조 OLED와 적층구조에서 MoO_x 두께를 1, 2, 3, 5, 7 nm로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 양자효율을 나타낸 것이다. 최대 양자효율은 단일구조 OLED의 경우 5.39% 에서 1 nm 두께로 MoO_x를 증착한 경우 2.32%로 감소한 후 2 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우 5.04%로 증가하고, 3, 5 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우 최대인 11.76과 11.87%를 나타낸 후 MoO_x를 7 nm 증착한 경우 다시 감소하여 10.74%를 나타내었다. 양자효율에서도 1 nm 두께의 MoO_x를 증착한 경우가 단일 소자와 비교하여 전하를 형성하지 못한다는 것을 확인 할 수 있으며 MoO_x 두께가 증가하면서 정공과 전자의 주입이 원활하게 되어 양자효율이 증가하여 3 nm 와 5 nm의 최대 양자효율은 비슷하지만 7 nm의 경우 너무 두꺼워 정공과 전자의 균형이 깨지면서 양자효율이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 6은 단일구조 OLED와 적층구조에서 MoO_x 두께를 1, 2, 3, 5, 7 nm로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 발광휘도가 1,000 cd/m^{2}일 때의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 단일구조 OLED와 비교하여 MoO_x 두께가 1 nm인 경우는 472 nm 피크값의 좁은 반치폭을 가지는 발광스펙트럼을 나타내어 단일구조 OLED의 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색좌표 값 (0.126, 0.233)보다 청색 영역으로 이동된 (0.120, 0.169)를 나타내었다. MoO_x 두께가 2 ~ 7 nm인 경우는 508 nm의 피크가 증가하여 반치폭이 증가하였다. MoO_x 두께가 2 nm의 경우 주 발광파장인 472 nm가 508 nm 보다 낮아짐으로써 CIE 색좌표 값은 (0.158, 0.432)을 나타내었고, MoO_x 두께가 3 nm 이상부터는 472 nm가 주 발광파장이 되면서 MoO_x 두께가 3, 5, 7 nm에서 CIE 색좌표 값은 각각(0.139, 0.363), (0.136, 0.358), (0.143, 0.355)을 나타내었다. 이 현상은 적층형 OLED의 경우 두 소자의 빛이 발광하게 되면서 파장의 중첩현상으로 단일구조 OLED에서는 크게 발광하지 않았던 508 nm 발광파장이 증가된 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 정공주입층으로 2-TNATA, 정공수송층으로 NPB, 발광층으로 BD-2가 도핑된 SH-1, 전자수송층으로 Bphen, 전자주입층으로 Liq, 음극으로 Al 전하생성층으로 Liq/Al/MoO_x를 이용하여 청색 형광 적층형 OLED를 제작하고 MoO_x의 두께에 따른 발광 특성을 조사하였다. 단일구조 OLED와 적층형 OLED를 비교하면 전류효율과 양자효율에서 2배 이상의 효율향상을 나타내었지만 두께가 두꺼워짐에 따라 구동전압이 상승하였다. MoO_x의 두께 변화에서는 1 nm의 경우 전하생성층의 역할을 제대로 하지 못하여 효율이나 전류밀도 특성이 감소하였으나, 2 nm 부터는 전하생성층의 역할을 하게 됨으로써 효율이 향상되어 3 nm 이상에서는 급격한 효율 향상을 확인 할 수 있었고 5 nm 이상에서는 두께가 두꺼워짐으로써 전자와 정공의 균형이 맞지 않아 효율이 다시 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 MoO_x가 3 nm 일 때 최적의 특성인 14,200 cd/m^{2}의 최대발광휘도와 22.57 cd/A

의 최대전류효율, 11.76 %의 최대양자효율을 가지는 청색 OLED를 제작하였다.

Reference

1. S. W. Liu, Y. Divayana, X. W. Sun, Y. Wang, K. S. Leck, H. V. Demir, Optics Express 19 (2011) 4513.
2. N. C. Erickson, R. J. Holmes, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 083308.
3. J. Clark and G. Lanzani, Nat. Photonics 4 (2010) 438
4. Q. Wang, J. Ding, Z. Zhang, D. Ma, Y. Cheng, L. Wang, F. Wang, J. Appl. Phys 105 (2009) 076101.
5. H. D. Chun, H. S. Na, J. W. Yang, S. H. Ju, I. Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 93.
6. L. S. Liao, W. K. Slusarek, T. K. Hatwar, M. L. Ricks, D. L. Comfort, Adv. Mater., 20 (2008) 324.
7. H. Kanno, N. C. Giebink, Y. Sun, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 023503.
8. T. Chiba, Y. J. Pu, R. Miyazaki, K. Nakayama, H. Sasabe, J. Kido, Org. Electronics. 12 (2011) 710.
9. X. Qi, N. Li, S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 107 (2010) 014514.
10. L. Duan, T. Tsuboi, Y. Qiu, Y. Li, G. Zhang, Optics Express 20 (2012) 14564.
11. P. S. Vincentt, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, Thin Solid Film, 94 (1982) 171.
12. R. H. Partridge, Polymer, 24 (1983) 748.
13. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913.
14. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L.Burns, and A.
    B. Holmes, Nature, 347 (1990) 539.
15. C. H. Chang, Z. J. Wu, Y. H. Liang, Y. S. Chang, C. H. Chiu, C. W. Tai, H. H. Chang, Thin Solid Films, 548 (2013) 389.
16. M.. Liu, P. Chen, Q. Xue, F. Jianga, G. Xie, J. Hou, Y. Zhao, L. Zhang, B. Li, Microelectronics Journal, 39 (2008) 1622.
17. T. Chib, Y. Pu, R. Miyazaki, K. Nakayam, H. Sasabe, J. Kido, Organic Electronics, 12 (2011) 710.