



청색과 적색 인광 물질을 사용한 백색 적층 OLED의 발광 특성

박찬석, 주성후*

대전대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of White Tandem Organic Light Emitting Diodes Using Blue and Red Phosphorescent Materials

Chan-Suk Park, Sung-Hoo Ju*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 11159, Korea

(Received March 29, 2016 ; revised April 19, 2016 ; accepted April 19, 2016)

Abstract

We studied white tandem organic light-emitting diodes using blue and red phosphorescent materials. Optimized white single phosphorescent OLED was fabricated using CBP : FIrpic (12 vol.%, 9 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac : Ir(ppy)₃ (1 vol.%, 1 vol.%, 1 nm) as emitting layer (EML). The single phosphorescent OLED showed maximum current efficiency of 22.5 cd/A, white emission with a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of (0.342, 0.37) at 1,000 cd/m², and variation of CIE coordinates with (0.339 ± 0.008, 0.371 ± 0.001) from 500 to 3,000 cd/m². Optimized white tandem phosphorescent OLED was fabricated using CBP : FIrpic (12 vol.%, 7 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac : Ir(ppy)₃ (1 vol.%, 1 vol.%, 3 nm) as EML. The tandem phosphorescent OLED showed maximum current efficiency of 49.2 cd/A, white emission with a CIE coordinates of (0.376, 0.366) at 1,000 cd/m², variation of CIE coordinates with (0.375 ± 0.004, 0.367 ± 0.002) from 500 to 3,000 cd/m². Maximum current efficiency of tandem phosphorescent OLED was more twice as high as single phosphorescent OLED. Our results suggest that tandem phosphorescent OLED was possible to control CIE coordinates and produce excellent color stability.

Keywords : OLED, Tandem, Phosphorescent, White, Color stability

1. 서 론

최근 기후 변화에 의한 환경 위기가 고조되어 녹색성장 및 친환경 에너지 산업에 대한 관심이 높아지고 있다. 조명은 국내 소비전력의 약 20%를 차지하고 있어 조명의 에너지 효율 증가는 환경문제에 큰 영향을 미칠 수 있어 소비 전력이 적은 친환경적인 새로운 광원의 필요성이 높아지고 있다[1].

유기전계발광소자(Organic Light Emitting Diode:

OLED)는 다층 막 구조를 이용한 고효율 특성을 구현할 수 있는 가능성이 보고된 이후 디스플레이 및 조명으로 적용하기 위한 본격적인 연구가 시작되었다[2]. OLED는 자체 발광 소자로서 유리 및 플라스틱 등의 다양한 기판을 적용할 수 있어 어떠한 형태로도 제작이 가능하며 다양한 용도와 다양한 형태의 천연색 디스플레이 및 조명 등에 사용 가능하다는 장점이 있다[3]. 그러나 디스플레이 및 조명으로의 상용화 폭을 확대하기 위해서는 발광효율, 소자의 수명 및 양산기술 등에 대한 지속적인 개선이 요구되고 있다[4-7]. OLED 소자의 효율을 개선하는 방법 중 한 가지는 인광 형광체를 사용하는 것으로 일중항 여기자만이 발광에 기여하는 형광 OLED와는 다르게 인광 OLED는 삼중항 여기자와

*Corresponding Author: Sung-Hoo Ju
Department of Advanced Materials Science & Engineering,
Daejin University
Tel: +82-31-539-1985 ; Fax: +82-31-539-1980
E-mail: sunghooju@daejin.ac.kr

일중항 여기자가 모두 발광에 사용할 수 있어 높은 효율을 얻을 수 있다[8,9]. 또 다른 방법은 적층구조를 적용하는 OLED이다. 적층구조 OLED는 각 발광소자의 발광층에 전자와 정공을 공급하는 전하생성층(Charge Generation Layer : CGL)을 사용하여 발광효율을 향상시킬 수 있다. 전하생성층으로는 VO_x, WO_x, MoO_x와 같은 금속 산화물이나 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위를 가지는 물질이 사용 가능하다[10,11]. 적층구조 OLED에 대한 선행 연구로 적색형광과 청색형광 물질을 적용한 경우와 청색형광과 적색인광 물질을 적용한 연구를 수행하여 발광 효율의 향상을 확인하였다[1,7].

본 연구에서는 조명으로 구현이 가능한 OLED의 발광 효율과 색 안정성을 향상시키고 색 제어가 가능한 소자를 제작하기 위하여 청색인광과 적색인광 물질을 사용하는 2파장 방식의 백색 발광 적층 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED의 전기적 광학적 특성을 분석하기 위하여 전류-전압-휘도(I-V-L), 발광스펙트럼 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage Coordinates) 1931 색좌표를 측정하여 적층구조에 따른 발광 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

면저항 10 Ω/□의 ITO (Indium Tin Oxide)가 증착된 유리 기판위에 열 기상 증착 방법으로 1.0 × 10⁻⁶ torr 이하의 고진공에서 유기물은 1 Å/s, Liq는 0.5 Å/s, Al은 CGL 층의 경우 0.5 Å/s, 음극층의 경우 2 Å/s, MoO_x는 0.5 Å/s의 증착속도로 유기물 및 금속 박막을 증착하여 발광면적 2.8 mm × 2.8 mm의 OLED를 제작하였다.

그림 1은 제작된 백색 인광 단일구조 및 적층구

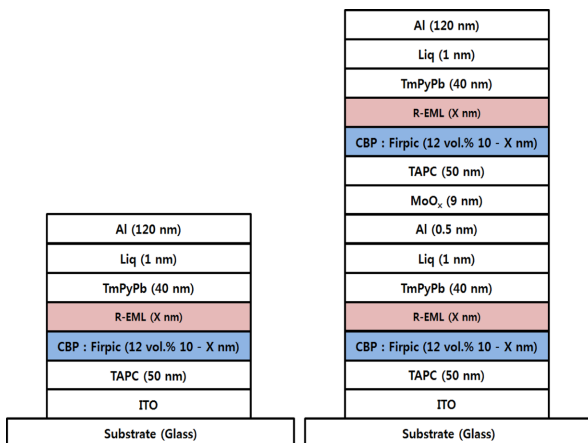


Fig. 1. Structure of white phosphorescent OLEDs.

조 OLED를 나타낸 것이다. 소자 구조는 ITO/TAPC (4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)/CBP (N,N-Dicarbazoyl-4,4'-biphenyl):FIrpic(iridium(III) bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-]picolinate) / R-EML / TmPyPb (3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl][1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl]bispyridine) / Liq / Al의 단일구조와 ITO/TAPC / CBP : FIrpic / R-EML / TmPyPb / Liq / Al / MoO_x / TAPC / CBP : FIrpic / R-EML / TmPyPb / Liq / Al의 적층구조로 발광층(EML)의 두께와 적색 첨가 물질을 변화하여 OLED를 제작하였다. 단일구조 OLED의 발광층으로 CBP : FIrpic(12 vol.%, 10 - X nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac (Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)-4-methyl-quinoline](acetylacetonate) iridium(III)) : Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine)iridium) (1 vol.%, 1 vol.%, X nm)를 적용하여 X를 3과 1 nm로 한 PS-1과 PS-2를 제작하였고, CBP : FIrpic (12 vol.%, 7 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac (1 vol.%, 3 nm)로 변화한 PS-3의 단일구조 OLED를 제작하였다. 적층구조 OLED로는 단일구조 OLED와 동일한 구조인 PS-1 구조의 PT-1, PS-2 구조의 PT-2, PS-3 구조의 PT-3으로 OLED를 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 스펙트럼, CIE 1931 색좌표는 Photo Research사의 PR-650 Spectrascan을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제작한 백색 인광 OLED의 인가전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 단일구조 OLED

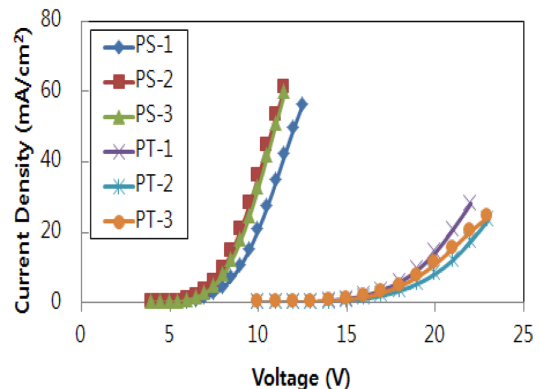


Fig. 2. Current density vs. applied voltage characteristics for white phosphorescent OLEDs.

에서는 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃가 첨가되고 적색 발광층의 두께가 3 nm인 PS-1이 가장 낮은 전류 밀도를 나타내었고, PS-2와 PS-3 OLED는 비슷한 전류밀도를 나타내었다. 적층구조 OLED에서는 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃가 첨가되고 적색 발광층이 1 nm인 PT-2 소자가 가장 낮은 전류밀도를 나타내었다. 적층구조 OLED들은 단일구조 OLED들과 비교하여 전류밀도가 감소하는 현상을 나타내었다. 전류밀도의 감소는 같은 전압을 인가하였을 때 적층구조의 두께가 증가하면서 전기장의 크기가 감소하여 단위 면적 당 흐르는 전류의 양이 감소한 것이다.

그림 3은 제작한 백색 인광 OLED의 인가전압에 따른 발광휘도를 나타낸 것이다. 단일구조 소자들 중 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃가 첨가되고 적색 발광층이 1 nm인 PS-2 소자가 가장 우수한 발광휘도를 나타내었다. 발광층의 두께가 같은 PS-1과 PS-3 소자는 전류밀도에서 차이를 보였지만, 발광 휘도는 비슷하게 나타났다. Ir(ppy)₃가 첨가된 PS-1은 Ir(ppy)₃가 첨가되지 않은 PS-3과 비교하여 적은 양의 전류가 주입되었으나 발광휘도가 증가하여 유사한 정도의 발광휘도를 나타내는 것이다. 적층구조 OLED에서는 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃가 첨가되고 적색 발광층이 3 nm인 PT-1 소자가 가장 좋은 발광휘도를 나타내었고, Ir(ppy)₃가 첨가되지 않은 PT-3 소자가 가장 낮은 발광 휘도를 나타내었다. 단일구조 OLED와 마찬가지로 Ir(ppy)₃가 첨가되면 발광휘도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 제작한 백색 인광 OLED의 인가전압에 따른 발광효율을 나타낸 것이다. 백색 인광 단일구조 OLED인 PS-1, 2, 3 소자는 각각 26.9, 22.5, 21.9 cd/A의 값을 나타내었고, 백색 인광 적층구조 OLED인 PT-1, 2, 3 소자는 각각 49.2, 48.3, 34.2

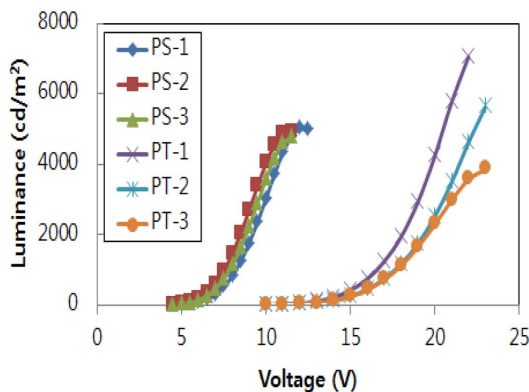


Fig. 3. Luminance vs. applied voltage characteristics for white phosphorescent OLEDs.

cd/A로 나타났다. Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃가 첨가되고 적색 발광층이 3 nm인 PS-1은 Ir(ppy)₃가 첨가되지 않고 같은 발광층의 두께를 가진 PS-3과 비교하여 높은 효율을 나타내었다. 또한, Ir(ppy)₃가 첨가되지 않은 PS-3, PT-3 소자가 각각 단일과 적층 소자들 중에서는 낮은 전류 발광효율을 나타내었다. Ir(ppy)₃가 첨가된 적층 소자 PT-1, 2는 동일한 발광층을 가진 단일 소자 PS-1, 2와 비교하여 약 2 배 정도의 효율이 향상 되었지만, Ir(ppy)₃가 첨가되지 않은 적층 소자 PT-3은 단일 소자 PS-3과 비교하여 1.6 배의 효율이 향상되었다. 이것으로 Ir(ppy)₃가 발광 휘도 향상에 기여하게 되어 발광 효율도 증가함을 알 수 있다. 단일구조 OLED와 동일한 발광층을 가진 적층구조 OLED의 발광 효율이 2 배 정도 증가하는 것은 전하생성층(CGL)으로부터 생성된 전자와 정공이 상부의 발광 소자에는 정공을 공급하고 하부의 발광 소자에는 전자를 공급하여 상부와 하부의 두 발광 소자에서 모두 발광하게 되어 동일한 전류밀도에서 더 많은 엑시톤이 형성되어 나타난 현상이다[13].

그림 5는 1,000 cd/m²에서 각 소자에 대한 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 제작된 모든 소자

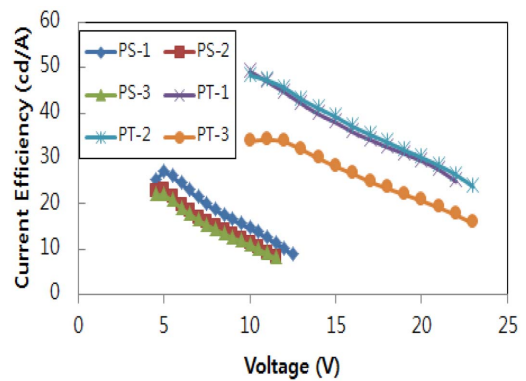


Fig. 4. Current efficiency vs. applied voltage characteristics for white phosphorescent OLEDs.

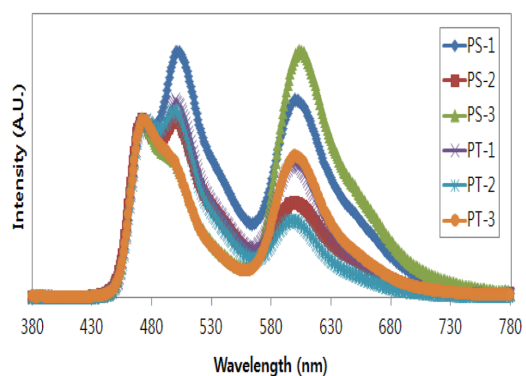


Fig. 5. The electroluminescent spectra for white phosphorescent OLEDs.

들은 청색 활성제로 사용된 FIrpc의 발광 파장인 472와 500 nm, 적색 활성제 Ir(mphmq)₂acac의 발광 파장인 600 nm가 발광을 하여 백색 발광을 하였고, Ir(ppy)₃가 첨가된 PS-1, 2와 PT-1, 2 소자들도 청색과 적색이 발광을 하고 Ir(ppy)₃에 의한 녹색은 발광하지 않았다. Ir(ppy)₃가 첨가되지 않고 적색 발광층의 두께가 3 nm인 PS-3이 가장 강한 적색 발광 강도를 나타내었다. 같은 적색 발광층이지만 Ir(ppy)₃가 첨가된 PS-1은 상대적으로 적색의 강도가 약해지고 500 nm 파장의 강도가 증가하였다. 적색 발광층이 1 nm인 PS-2 소자는 PS-1 소자와 비교하여 상대적으로 낮은 적색 발광 강도를 나타내었다. 적층 소자도 단일 소자와 비슷한 경향을 나타내었다. 적색 발광층이 3 nm인 PT-1과 PT-3 소자가 강한 강도의 적색 발광을 나타내었고 적색 발광층이 1 nm인 PT-2 소자가 상대적으로 낮은 강도의 적색 발광을 나타내었다. 적색 발광층의 두께가 1 nm인 소자보다 3 nm인 소자의 경우에 적색 발광의 강도가 강하게 나타나는 것은 청색 발광 영역에서 결합하는 전자와 정공은 감소하고 적색 발광 영역에서 결합하는 전자와 정공이 증가하여 나타나는 현상이다. 또한 Ir(ppy)₃가 첨가되지 않은 PT-3은 다른 두 소자와 비교하여 500 nm 파장의 발광 강도가 낮게 나타나 Ir(ppy)₃가 청색 활성제의 발광 파장 중 500 nm의 발광 강도를 증가시켜주는 것을 알 수 있었다. 또한 단일 소자와 적층 소자들을 비교하면 적층구조로 제작한 소자들이 같은 발광층을 갖는 단일구조 소자와 비교하여 상대적으로 청색의 발광 강도가 높아졌다. 적층 소자에서 위쪽 발광층 중 청색 발광층에서 발광한 청색 빛이 앞쪽의 적색 발광층의 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃로 흡수되거나 들뜬 전자들이 청색 활성제인 FIrpc으로 이동하여 청색 발광이 상대적으로 증가하고 적색의 강도는 낮아진 것이다.

그림 6은 제작한 OLED들의 에너지 준위를 나타낸 것이다[1,12]. Ir(ppy)₃의 LUMO 준위가 2.9 eV, 적색 활성제인 Ir(mphmq)₂acac의 LUMO 준위가 3.0 eV, 청색 활성제인 FIrpc의 LUMO 준위가 3.1 eV로 FIrpc에서 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃로의 전자의 전이보다는 Ir(mphmq)₂acac와 Ir(ppy)₃의 전자들이 청색 활성제인 FIrpc으로 전이가 쉽게 일어날 수 있다. 이러한 전자전이 현상으로 인하여 적층구조의 소자에서 같은 발광층을 갖는 단일구조의 소자와 비교하여 상대적으로 적색의 강도가 낮게 나타나는 것은 위쪽에 위치한 청색 발광층에서 발광한 청색 빛을 아래쪽에 적층되어있던 적색 활성제인 Ir(mphmq)₂acac와 녹색 활성제인 Ir(ppy)₃가 흡수하

였지만 다시 청색 활성제인 FIrpc으로 전이되어 적색 발광보다는 청색 발광이 강하게 나타난 것으로 설명할 수 있다.

그림 7은 500 cd/m²에서부터 3,000 cd/m²까지의 색좌표를 나타낸 것이다. 단일 소자 PS-1, 2, 3의 색좌표는 각각 (0.426±0.01, 0.387±0.002), (0.339±0.008, 0.371±0.001), (0.440±0.007, 0.351±0.001)로 나타났고, 적층 소자 PT-1, 2, 3은 (0.375±0.004, 0.367±0.002), (0.282±0.004, 0.392±0.001), (0.369±0.004, 0.350±0.002)의 색변화를 나타내었다. 백색 인광 단일 소자에서는 적색 발광층이 1 nm인 PS-2 소자가 백색 발광을 하며 우수한 색 안정성을 나타내었다. 백색 인광 적층 소자는 같은 발광층을 갖는 단일 소자와 비교하여 색좌표 x 값이 낮게 나타나 청색으로 이동한 것을 알 수 있었고, 색 안정성도 향상되었다. 적층 소자들 중 PT-2 소자가 (±0.004, ±0.001)로 가장 좋은 색 안정성을 나타내었다. 또한 적층구조의 발광층 구성에 의하여 색 안정성은 유지하면서도 발광색의 제어가 가능할 수 있음을 알 수 있었다.

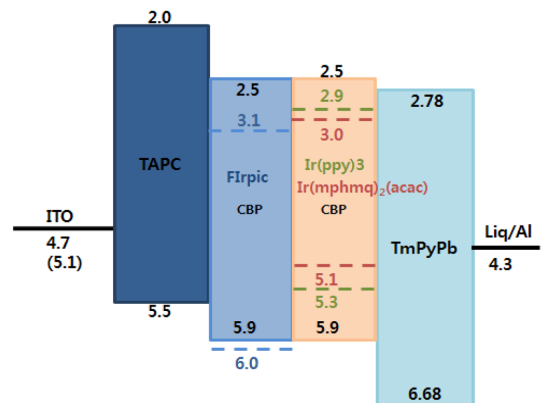


Fig. 6. The energy levels of white phosphorescent OLEDs.

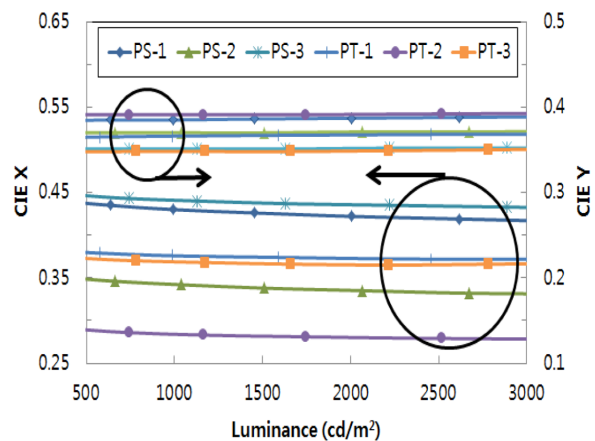


Fig. 7. CIE (x, y) coordinates for white phosphorescent OLEDs.

Table 1. Emission characteristics of white phosphorescent OLEDs.

	Max. Current Density (mA/cm ²)	Max. Current Efficiency (cd/A)	Max. Luminance (cd/m ²)	CIE @ 1,000 cd/m ²	CIE (500 ~ 3,000 cd/m ²)
PS-1	56.3	26.9	5,012	(0.430, 0.385)	(0.426 ± 0.01, 0.387 ± 0.002)
PS-2	68.1	22.5	4,887	(0.342, 0.37)	(0.339 ± 0.008, 0.371 ± 0.001)
PS-3	59.8	21.9	4,782	(0.44, 0.351)	(0.440 ± 0.007, 0.351 ± 0.001)
PT-1	28.3	49.2	7,052	(0.376, 0.366)	(0.375 ± 0.004, 0.367 ± 0.002)
PT-2	23.6	48.3	5,629	(0.283, 0.391)	(0.282 ± 0.004, 0.392 ± 0.001)
PT-3	24.5	34.2	3,858	(0.368, 0.348)	(0.369 ± 0.004, 0.350 ± 0.002)

표 1은 적색과 청색 인광으로 제작한 단일 소자와 적층 소자의 발광 특성을 나타낸 것이다. 적층 소자인 PT-1이 발광 효율 49.2 cd/A로 가장 높은 발광 효율을 나타내었고, 1,000 cd/m²에서 (0.376, 0.366)으로 백색 발광을 하고 색 안정성이 우수한 소자임을 알 수 있었다. Ir(ppy)₃가 첨가된 단일 소자와 같은 발광층을 사용하여 제작한 적층 소자는 단일 소자와 비교하여 약 2 배의 향상된 효율과 우수한 색 안정성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 청색과 적색 인광 물질을 사용한 백색 인광 OLED를 제작하기 위하여 발광층의 두께와 적색 발광층의 첨가제를 변화시켰다. 단일구조 OLED에서 최적의 발광층은 CBP : Flrpic (12 vol.%, 9 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac : Ir(ppy)₃ (1 vol.%, 1 vol.%, 1 nm) 구조로 최대 발광 효율은 22.5 cd/A를 나타내었고, 1,000 cd/m²에서 CIE 색좌표가 각각 (0.342, 0.37)인 백색 발광을 하였으며, 500 cd/m²에서부터 3,000 cd/m²까지의 휘도 범위에서 색변화는 각각 (0.339 ± 0.008, 0.371 ± 0.001)로 우수한 색 안정성을 나타내었다. 최적의 단일 소자 구조인 PS-2는 PS-1과 비교하여 발광 휘도는 다소 낮으나 백색의 색좌표와 색 안정성이 우수하고, PS-3과 비교하여서는 효율과 백색의 색좌표가 우수한 특성을 나타내었다. 적층 인광 백색 OLED에서 최적의 발광층은 PT-1의 CBP : Flrpic (12 vol.%, 7 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂acac : Ir(ppy)₃ (1 vol.%, 1 vol.%, 3 nm) 구조로 49.2 cd/A의 최대 발광 효율을 나타내었고, 1,000 cd/m²에서 CIE 색좌표가 (0.376, 0.366)인 백색 발광을 하였으며, 500 cd/m²에서부터 3,000 cd/m²까지의 휘도 범위에서 색변화는 각각 (0.375 ± 0.004, 0.367 ± 0.002)로 우수한 색 안정성을 나타내었다. 또한 단일 소자와 같은 발광층을 사용하여 제작한 적층 소자는 단일 소자와 비교하여 약 2 배의 향상된 효율과 우수한 색 안정성을 갖는다는 것을 알

수 있었다. 이것으로 우리는 적층에 의해 효율을 향상시키고 우수한 색 안정성을 갖는 소자의 제작이 가능함을 알 수 있었다.

References

- [1] C. -S. Park, S. -H. Ju, Emission characteristics of white organic light-emitting diodes using blue fluorescent and red phosphorescent materials, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, 28 (2015) 704-710.
- [2] C. W. Tang, S. V. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913-915.
- [3] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, Multilayer white light-emitting organic electroluminescent devices, *Science*, 267 (1995) 1332-1334.
- [4] J. A. Lim, S. H. Ju, J. W. Yang, The effect of passivation film with inorganic/epoxy layers on life time characteristics of OLED device, *J. Kor. Inst Surf. Eng.*, 42 (2009) 287-293.
- [5] F. Jing, L. Feng, G. Wenbao, L. Shiyong, White light emission from exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum as chromaticity-tuning layer, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 3947-3949.
- [6] C. W. Ko, Y. T. Tao, Bright white organic light-emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 4234-4236.
- [7] C. -S. Park, D. -H. Kong, H. -H. Kang, S. -H. Yun, S. -H. Ju, White tandem organic light-emitting diodes using red and blue fluorescent materials, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 115-120.
- [8] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loebel, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, M. Kreyenschmidt, Fluorine cleavage of the light blue heteroleptic triplet emitter Flrpic, *J. Fluor. Chem.*, 130 (2009) 640-649.
- [9] J. H. Seo, Y. K. Kim, Y. Ha, Efficient blue-green organic light-emitting diodes based on heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 1807-1810.

- [10] M. -Y. Chan, S. -L. Lai, K. -M. Lau, M. K. Fung, C. -S. Lee, S. -T. Lee, Influences of connecting unit architecture on the performance of tandem organic light-emitting devices, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2509-2514.
- [11] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347 (1990) 539-541.
- [12] Y. H. Son, M. J. Park, J. H. Kwon, Good color stable phosphorescent white organic light-emitting diodes with double emissive layer structure, *Organic Electronics*, 14 (2013) 1183-1188.
- [13] Ji-Hyun Kim, Sung-Hoo Ju, Emission characteristics of multi-tandem OLED using MoO_x with CGL, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 105-109.