

## 혼합된 정공 수송 층을 이용한 유기발광소자의 효율 및 수명 개선

### Improved Efficiency and Lifetime for Organic Light-emitting Devices based on Mixed-hole Transporting Layer

서지현<sup>1</sup>, 박정현<sup>1</sup>, 박일홍<sup>1</sup>, 김준호<sup>2</sup>, 김영관<sup>1,a</sup>

(Ji-Hyun Seo<sup>1</sup>, Jung-Hyun Park<sup>1</sup>, Il-Hong Park<sup>1</sup>, Jun-Ho Kim<sup>2</sup>, and Young-Kwan Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Organic light-emitting diodes (OLEDs) with the high efficiency and long lifetime are of growing interest in next-generation displays. Among the factors influencing OLEDs properties, one of unstable factor is Alq<sub>3</sub> cationic species caused by the excess holes resided in Alq<sub>3</sub> layer. Therefore, we suppressed the accumulation of excess holes by using the mixed-hole transporting layer (MHTL) of NPB and CBP in multilayer green OLEDs. The devices with MHTL showed improved characteristics in the luminous efficiency and lifetime. More characteristics and the carrier transport mechanism will be discussed.

**Key Words** : Organic light-emitting diode, Mixed-hole transporting layer, Excess holes, Alq<sub>3</sub> cation

#### 1. 서 론

최근 디스플레이 연구는 이동통신을 중심으로 하는 현대 정보사회의 경향에 따라 고품질, 경량화, 소형화, 저 전력 소모, 넓은 시야각, 빠른 응답 특성 등을 요구한다. 현재까지 이러한 조건을 만족시켜주는 디스플레이로 유기 발광 소자 (OLED : Organic Light-Emitting Diode)가 제시되었고, 이는 1987년 C. W. Tang에 의해 Alq<sub>3</sub>라는 형광 물질을 이용한 녹색 발광 OLED를 발표한 이후 급속한 발전을 하였다[1]. 그러나 아직도 기존의 디스플레이 장치에 비해 수명과 신뢰성을 확보하는데 부족하므로 소자의 물리적, 화학적 및 전자적 성질을 규명하여 고효율 및 장시간 유기발광 특성을 갖는 제작 기술은 대단히 중요하다. 디스플레이를 상업화하기 위해서는 적어도 100 cd/m<sup>2</sup>의 초기 휘도에서 10,000 시간 이상의 수명 (t<sub>1/2</sub>)을 가져야 하는 것으로 알려져 있다[2].

OLED의 발광은 전하의 주입에 의해 이루어지며, 양 극에서 전하의 효율적인 주입은 OLED의 효율 향상에 중요한 역할을 한다[3]. Alq<sub>3</sub>는 뛰어난 필름 안정성과 열적 내구성을 갖고 있으므로 색소 도핑에 의한 다른 색을 발광시키거나 효율을 향상시킬 수 있는 신뢰성 높은 호스트(Host) 재료 중 하나이다[4]. 그러나 많은 정공 수송 재료의 정공 이동도보다 낮은 Alq<sub>3</sub>의 전자 이동도 (10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)는 소자의 내부 열화와 전압 강하를 야기시킨다[5,6]. 즉, 보다 큰 정공 이동도에 기인하여 유기물 내의 다수 캐리어가 정공이 되므로, 발광에 참여하지 못한 다수의 정공이 quencher로 작용하는 것이다. 따라서 소자의 구동 수명은 정공과 전자의 이동도 차이에 직접적인 영향을 받는다[7,8]. 그 밖에 소자 열화에 영향을 미치는 외부 요인으로는 소자 내 침투하는 수분이나 산소가 있지만, 이는 흡습제 사용과 봉지 공정 개선을 통해 해결되어질 수 있다[9,10].

본 논문에서는 효율적인 OLED 특성을 얻기 위하여, 기존의 정공 수송 재료와 넓은 에너지 밴드를 갖는 재료가 다양한 비율로 혼합된 정공 수송 층을 사용하였고, 그에 따른 전기적 특성을 살펴보았다.

1. 홍익대학교 정보디스플레이학과

(서울시 마포구 상수동 72-1)

2. 홍익대학교 전자공학과

a. Corresponding Author : Kimyk@hongik.ac.kr

접수일자 : 2006. 9. 18

1차 심사 : 2007. 2. 12

심사완료 : 2007. 2. 21

## 2. 실험

### 2.1 기판 전처리

유리 위에 하부전극인 ITO (Indium-Tin-Oxide)가 코팅된 기판이 사용되었다. 제작된 유리 기판은 가로, 세로 크기가 각각 20 × 20 mm이고 두께는 0.5 mm이었으며, 100 nm의 두께로 코팅된 ITO는 30 Ω/sq의 표면 저항과 2 nm의 평균 거칠기 (Root Mean Square) 특성을 가졌다. 기판의 표면 상태는 증착된 박막의 특성에 커다란 영향을 미친다. 기판 표면에 있는 불순물과 미립 물질은 증착된 유기물을 변형시키고 ITO/유기물 계면의 특성을 저하시킴에 따라 전압 인가 시 불순물이 타버리거나 부분적 또는 전체적으로 발광이 일어나지 않는 현상을 초래한다. 따라서 실험에 사용된 기판은 유기물 증착에 앞서 기판에 남아 있는 유기물 질과 이온 물질 및 금속 물질 등의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤 (Acetone), 메틸 알코올 (Methyl alcohol), 이차 증류수 (Secondary Distilled Water)에 각각 15분씩 초음파 세척하였고 이 같은 세정 단계를 거쳐 이소-프로필 알코올 (Iso-propyl Alcohol)에 보관하였다[11].

ITO는 표면의 평탄성 문제를 비롯해 전극으로 사용되었을 때 소자의 특성 향상을 위해 본 연구에서는  $2 \times 10^{-2}$  torr에서 250 W로 2분간 산소 플라즈마 (O<sub>2</sub> Plasma) 처리를 하였다. 이는 ITO의 표면 전위와 정공 수송 층의 표면 전위가 가능한 최대로 근접한 값을 갖게 함으로써 양극 (Anode)으로 사용되는 ITO에서 유기물로 정공이 보다 원활하게 주입될 수 있도록 하는데 그 목적이 있다.

### 2.2 소자 제작

OLED의 제작은 열 진공 증착 법에 의해  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공에서 유기물질과 금속을 증착하였다. 유기물의 증착 속도는 0.5 ~ 1.0 Å/s로 조절하였고 유기물 전체 박막의 균일도는 ±5 % 범위 내에서 제어하였다. 또한 소자 내 두 가지 종류로 혼합된 유기 박막은 두개의 서로 다른 두께 조절 모니터를 사용하여 각각의 증착 속도를 제어함으로써 원하는 혼합 비율로 형성되었다. 반면 금속의 증착 속도는 유기물 내 금속 입자의 확산을 방지하기 위해 ~10 nm 두께까지 0.5 ~ 1.0 Å/s의 증착 속도로 박막을 형성하다가 10 nm ~ 100 nm의 두께 범위 내에서는 10 Å/s의 증착 속도로 박막을 형성하였다.

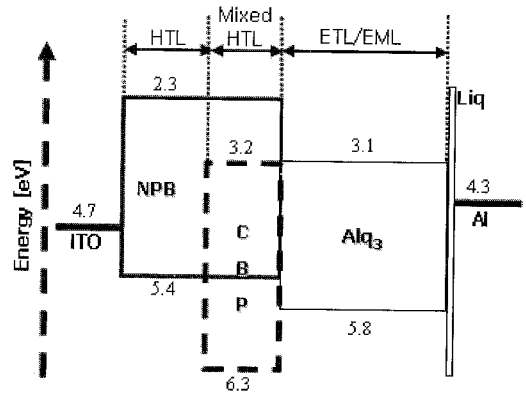


그림 1. 혼합된 정공 수송 층을 갖는 OLED의 에너지 준위도.

Fig. 1. Energy level Diagram of OLED with mixed-hole transporting layer.

기본적인 소자의 구조는 그림 1에 나타내었듯이, ITO/HTL(35 nm)/Mixed-HTL(15 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Liq(2 nm)/Al(100 nm)로 하였다. Alq<sub>3</sub>는 전자 수송 층 및 발광 층으로 사용되었고 Liq는 전자 주입 층으로 사용되었다. 정공 수송 층(HTL)은 NPB를 사용하였으나, 일부분에 낮은 HOMO (High Occupied Molecular Orbital)값을 갖는 CBP를 발광 층에 인접하여 15 nm 영역에 다양한 비율로 혼합함으로써 혼합된 정공 수송 층(Mixed-HTL)을 구성하였다. 이는 NPB와 CBP 계면의 높은 에너지장벽을 이용하여 정공의 흐름을 조절하기 위해 제안된 구조이다. 혼합된 정공 수송 층에 사용된 NPB와 CBP는 각각 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 0:1의 혼합 비율로 변화시켰으며, 그에 따른 소자의 전기적 특성을 측정하였다.

### 2.3 측정

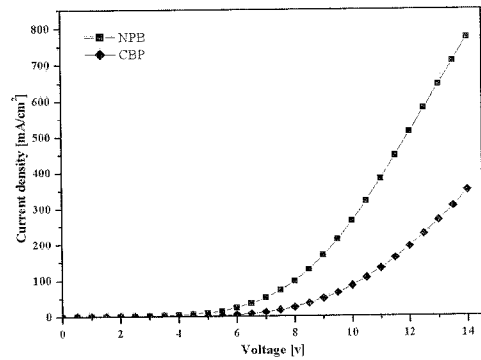
제작된 유기 발광 소자의 I-V-L 값은 Keithley 236을 이용하여 측정되었다. Keithley 236은 전압을 단계적으로 인가할 수 있는 장치이다. 제작된 소자의 발광 부분을 휘도계인 Minolta CS100과 잘 일치하도록 고정시킨 후, ITO 전극에는 양극 단자를 연결시키고 Al 전극에 음극 단자를 연결시켜 0 V부터 14 V까지 인가된 전압을 통해 그에 따른 전류밀도와 휘도 및 발광 효율을 얻을 수 있었다. 또한 각 소자의 열화정도는 Keithley 236을 통해 일정한 전류를 인가함과 동시에 실리콘 다이오드로 제작된 SI440-UV와 Keithley 617을 사용하여

시간의 흐름에 따른 Photocurrent 변화를 관찰함으로써 비교되었다. 그 밖에, 소자의 전기 발광 스펙트럼역시 Keithley 236을 통한 12 V의 인가전압하에 Perkin Elmer사의 LS 501 Luminescence Spectrometer를 사용하여 각각 측정되었다.

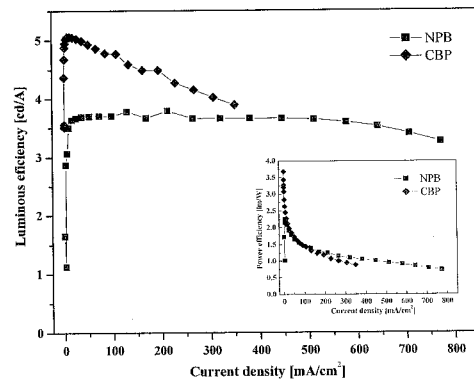
### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 실험에서 사용한 유기물들의 에너지 준위이다. 그림에 나타내었듯이, 정공 수송 층 (HTL) 일부분에 도핑 된 CBP의 HOMO 값이 6.3 eV로 낮기 때문에 NPB로 주입된 정공의 흐름은 CBP와의 계면에서 억제 될 것이다. 따라서 발광 층인 Alq<sub>3</sub>에 도달하는 전자와 정공의 양이 균형을 이룰 것이라고 예측할 수 있었다.

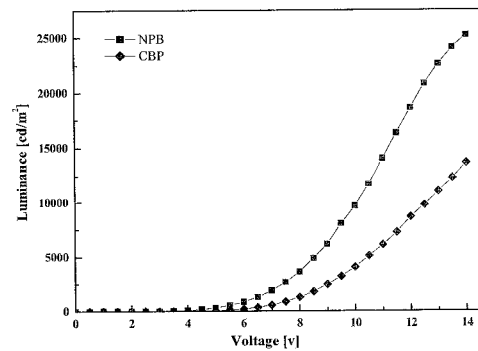
먼저, CBP가 소자의 전류 흐름에 어느 정도의 영향을 미치는가에 대하여 확인해 보았다. 그림 2는 소자의 혼합된 정공 수송 층 (Mixed-HTL)을 대신하여 순수한 NPB와 CBP를 각각 삽입한 소자의 전기적 특성을 나타내었다. 그림 2(a)에 나타낸 바와 같이 각각의 소자는 14 V에서 772 mA/cm<sup>2</sup>, 349 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 가지며, 그림 2(b)에 나타낸 바와 같이 각각 20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 기준으로 3.76 cd/A, 5.05 cd/A의 발광 효율을 나타내었다. 또한, 전력 효율 역시 각각 1.92 lm/W, 2.11 lm/W로 순수한 CBP를 사용한 소자가 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 예상한 바와 같이 낮은 HOMO 값을 갖는 CBP가 소자에 삽입됨에 따라 NPB와 CBP 계면에서 정공의 이동이 억제되어 소자 전체에 흐르는 전류 밀도가 현저히 감소하게 되는 것이고, 그에 따라 전류 대비 휘도를 나타내는 발광 효율은 증가하게 되는 것이다. 그러나 순수하게 CBP만을 소자에 삽입할 경우 너무 많은 정공이 NPB와 CBP 계면에 축적되므로 발광 층에서 형성되는 여기자 (Exciton)의 수가 감소되므로 그림 2(c)에 나타낸 바와 같이 각각의 소자는 14 V에서 25200 cd/m<sup>2</sup>, 13600 cd/m<sup>2</sup>으로 순수한 CBP를 사용한 소자가 더 낮은 휘도를 나타낸다. 또한 NPB와 CBP 계면에 축적되는 너무 많은 정공은 줄 열 (Joule heat)을 발생시킴으로써 소자의 빠른 열화를 초래한다. 이 같은 경향은 그림 2(b)에서 전류 밀도가 증가함에 따라 24 %의 큰 감소를 보이는 발광 효율을 통해 알 수 있으며, 그림 4에서도 확인되어진다. 그러므로 본 연구에서는 높은 효율과 동시에 장 수명의 소자를 제작하기 위하여 적절한 양의 CBP를 NPB와 혼합하였다.



(a)



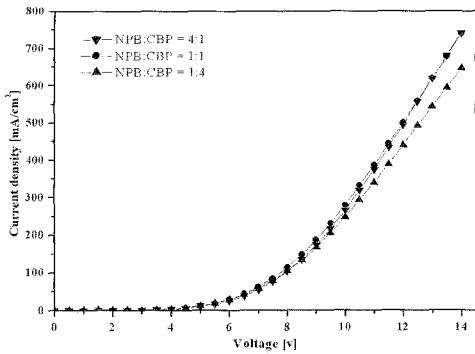
(b)



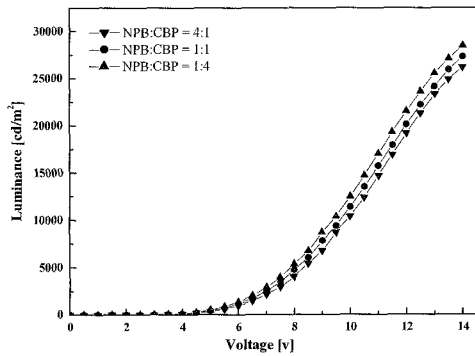
(c)

그림 2. 혼합된 정공 수송 층을 대신하여 순수한 NPB와 CBP가 각각 삽입된 소자의 (a) 전압-전류, (b) 전류-발광 효율 (삽입; 전류-전력 효율), (c) 전압-휘도 곡선.

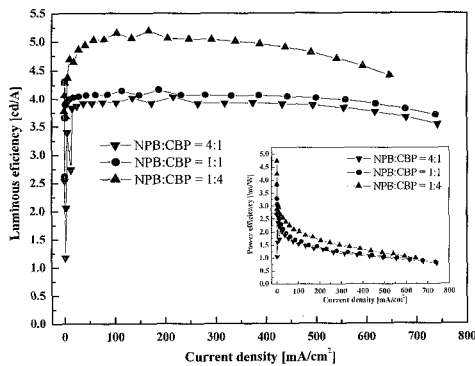
Fig. 2. (a) I-V, (b) L-LE (inset; L-PE), (c) V-L curves of devices with pure NPB and CBP, respectively, instead of mixed-HTL.



(a)



(b)



(c)

그림 3. NPB와 CBP가 다양한 비율로 혼합된 정공 수송 층을 갖는 소자의 (a) 전압-전류, (b) 전압-휘도, (c) 전류-발광 효율 (삽입 ; 전류-전력 효율) 곡선.

Fig. 3. (a) I-V, (b) V-L, (c) L-LE (inset ; L-PE) curves of devices with mixed-HTL of various ratio for NPB and CBP.

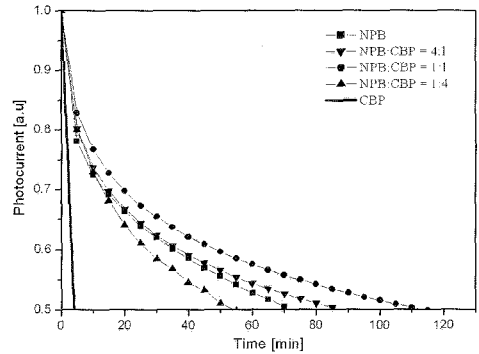


그림 4. 혼합된 정공 수송 층의 구성에 따른 소자의 열화 곡선.

Fig. 4. The degradation curves of devices as composition of mixed-HTL.

그림 3은 혼합된 정공 수송 층으로서 NPB와 CBP를 각각 4:1, 1:1, 1:4로 변화시키며 따른 소자의 전기적 특성을 나타내었다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 CBP의 양이 증가함에 따라 소자의 전류 밀도는 각각 14 V에서 741 mA/cm<sup>2</sup>, 737 mA/cm<sup>2</sup>, 646 mA/cm<sup>2</sup>로 감소하였다. 반면, 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 소자의 휘도는 CBP의 양이 증가함에 따라 각각 14 V에서 26200 cd/m<sup>2</sup>, 27300 cd/m<sup>2</sup>, 28500 cd/m<sup>2</sup>으로 증가하였다. 이는 CBP 농도가 커짐에 따라 정공과 전자의 이동도가 균형을 이루어 발광 층에서의 높은 재결합 확률을 얻을 수 있고, Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> 이온 생성이 억제되기 때문이다. 따라서 소자의 발광 효율과 전력 효율 역시 CBP의 양이 증가함에 따라 20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 기준으로 3.83 cd/A (2.19 lm/W), 4.03 cd/A (2.30 lm/W), 4.64 cd/A (2.65 lm/W)로 증가하였으며, 전류밀도 증가에 따른 소자의 발광 효율이 비교적 안정함을 알 수 있었다.

그림 4는 10000 cd/m<sup>2</sup>의 초기 휘도를 기준으로 일정한 전류의 흐름에 대한 시간에 따른 광전류 (photocurrent)의 변화를 살펴본 것이다. 이를 통해 각 소자의 열화 정도를 비교할 수 있었다. 그 결과 NPB와 CBP의 혼합 비율이 1:1일 때 가장 뛰어난 수명을 나타내었다. 이는 NPB와 CBP를 1:1로 혼합함에 따라 NPB와 CBP 계면에서 줄 열을 야기시키는 축적된 정공의 양과 발광 층에서 OLED의 열화 메커니즘에 중요한 역할을 하는 Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> 이온의 양이 동시에 적절히 감소되었기 때문이다.

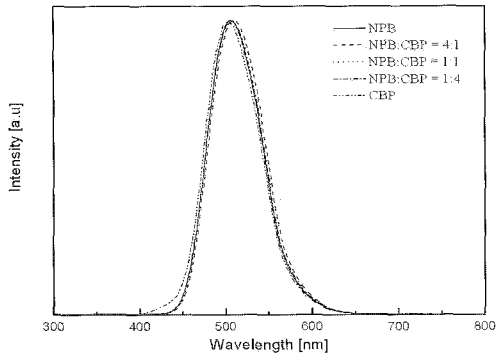


그림 5. 혼합된 정공 수송 층의 구성에 따른 소자의 전기 발광 스펙트럼.

Fig. 5. The electroluminescence spectrum of devices as composition of mixed-HTL.

그림 5는 각 소자의 전기 발광 스펙트럼을 나타내었다. 이는 다양한 정공 수송 층의 구성에 따라 변화하는 전기적 특성과 상관없이 Alq<sub>3</sub>의 발광 피크에 해당하는 하나의 동일한 스펙트럼을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 고효율 및 장수명의 유기 전기 발광 소자를 구현하기 위해 혼합된 정공 수송 층을 사용하여 녹색 발광의 소자를 제작하였다. 이에 따라 혼합된 정공 수송 층 내 각 물질의 혼합 비율이 1:1일 때 높은 효율과 수명을 동시에 만족시키는 소자를 얻을 수 있었다. 그 때의 소자는 20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 4.03 cd/A의 발광 효율을 보였으며, 10000 cd/m<sup>2</sup>의 휘도로 소자 구동 시 약 110분의 소자 수명을 나타내었다. 이러한 결과는 정공과 전자의 재결합 확률을 높임에 따라 발광 효율이 증가할 뿐만 아니라, 소자의 가장 큰 열화 요인으로써 작용하는 Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> 이온 생성을 억제할 수 있었기 때문이다.

플 칼라 디스플레이의 응용에 있어 이러한 형태를 기본으로 한 소자는 효율과 수명 향상에 바탕이 될 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2006학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 지원되었음.

#### 참고 문헌

- [1] X. J. Wang, J. M. Zhao, Y. C. Zhou, X. Z. Wang, S. T. Zhang, Y. Q. Zhan, Z. Xu, H. J. King, G. Y. Zhong, H. Z. Shi, Z. H. Ciong, Y. Liu, Z. J. Wang, E. G. Obbard, and X. M. King, "Enhancement of electron injection in organic light-emitting devices using an Ag/LiF cathode", *J. of Appl. Phys.*, Vol. 95, p. 3828, 2004.
- [2] H. Aziz and Z. D. Popovic, "Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices", *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 4522, 2004.
- [3] 정동희, 김상걸, 홍진웅, 이준웅, 김태완, "버퍼층과 음전극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 5호, p. 409, 2003.
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescence diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, p. 913, 1987.
- [5] H. H. Fong, K. C. Lun, and S. K. So, "Extrinsic electron traps in tris(8-hydroxyquinoline) aluminium", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, Vol. 41, p. L1122, 2002.
- [6] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So, "Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline-based organic light-emitting diode", *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, p. 2033, 2003.
- [7] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, "Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices", *Science*, Vol. 283, p. 1900, 1999.
- [8] Z. D. Popovic, H. Aziz, N. X. Hu, A. Ioannidis, and P. N. M. dos Anjos, "Simultaneous electroluminescence and photoluminescence again studies of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, p. 4673, 2001.
- [9] H. Aziz, Z. D. Popovic, C. P. Tripp, N. Hu, A. Hor, and G. Xu, "Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 2642, 1998.

- [10] S. F. Lim, L. Ke, W. Wang, and S. J. Chua, "Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 2116, 2001.
- [11] T. P. Nguyen, L. P. Rendu, and N. N. Dinh, "Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance", *Synth. Met.*, Vol. 138, p. 229, 2003.