Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 22, No. 4, p. 323, April 2009.

논 문 22-4-8

전자수송층이 청색 인광 OLED의 전기 및 광학적 특성에 미치는 영향

Effects of Electron Transport Layers on Electrical and Optical Characteristics of Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes

서원규[1], 문대규[1,a]
(Won-Gyu Suh[1] and Dae-Gyu Moon[1,a])

Abstract

We have developed blue-emitting phosphorescent organic light emitting diodes (OLEDs) using 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) and tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq_3) electron transport layers. As blue dopant and host materials, bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C2′]picolinate (FIrpic) and N,N′-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) were used, respectively. The driving voltage, current efficiency and emission characteristics of devices were investigated. While the driving voltage was about 1~2 V lower in the device with an Alq_3 layer, the current efficiency was about 66 % higher in the device with BCP electron transport layer. the blue phosphorescent OLED with BCP layer exhibited higher purity of color, resulting from a relatively weak electroluminescence intensity at 500 nm.

Key Words : OLED, Blue, Phosphorescence, Electron transport layer

1. 서 론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 응답 특성이 우수하여 동영상 구현에 적합하며 시야각이 넓고 백라이트가 필요 없는 자발광 표시 소자이며 얇은 두께로 제작이 가능하고, 휘도가 높은 면광원의 형태로 제조가 가능하여 이를 조명 및 디스플레이에 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 특히, 인광(phosphorescence) OLED는 전자와 정공의 재결합에 의해 형성된 단일항(singlet) 여기자와 삼중항 (triplet) 여기자가 모두 발광에 기여할 수 있어 높은 양자효율(quantum efficiency)의 구현이 가능하기 때문에 각광받고 있다[4]. OLED를 조명 및 디스플레이에 응용하기 위해선 효율이 높은 적색, 녹색 및 청색의 소자가 모두 개발되어야 한다. 적색 및 녹색 인광 OLED는 양자효율이 높은 소자가 보고되고 있으나[5,6], 청색 인광 OLED는 아직까지 효율이 낮기 때문에 조명 및 디스플레이 특성 향상을 위해선 청색 인광 OLED의 효율 향상이 절대적으로 필요하다.

청색 인광 게스트 재료는 삼중항 에너지 준위가 높고 밴드갭이 넓기 때문에 호스트 재료는 게스트 재료보다 삼중항 에너지 준위가 더 높고 밴드갭이 더 넓은 재료가 일반적으로 사용되고 있다. 예를 들어, 청색 인광 OLED의 게스트로 주로 사용되는 bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C2′]picolinate (FIrpic)와 bis(4′,6′-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate (FIr6)는 삼중항 에너지가 각각 2.65 eV 및 2.72 eV, 밴드갭이 각각 2.8 eV 및 3.0 eV로 알려져 있으며[7,8], 호스트 재료로 주로 사용되는 4,4′-N,N′-dicarbazole-biphenyl (CBP) 및 N,N′-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)는 삼중항 에너지 준위가 각각 2.56 eV 및 2.9 eV, 밴드갭이 각각 3.1 eV 및 3.5 eV로 알려져 있다[8]. 이러한 밴드갭이 넓은 호스트로 인해 전자 혹은 정공의 주입 장벽이 높게 되며 전자와 정공의

1. 순천향대학교 디스플레이신소재공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)
a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr
접수일자 : 2009. 3. 6
1차 심사 : 2009. 3. 19
심사완료 : 2009. 3. 24

주입 균형을 맞추기가 쉽지 않게 되고, 이는 청색 인광 OLED의 효율을 제한하는 요소가 되고 있다. 따라서 청색 인광 OLED의 효율 향상에 있어서 전자수송층(electron transport layer)의 선택은 중요한 요소가 된다. 본 논문에서는 전자수송층으로 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 및 tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq_3)를 사용하였다. BCP는 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 크기 때문에 정공저지층 (Hole Blocking Layer, HBL)로 주로 사용되는 물질이나, 전자 수송 능력이 있어 전자수송층으로도 사용된다[7]. 또한 BCP는 Alq_3와 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 유사하다[7]. 따라서 BCP와 Alq_3를 전자수송층으로 사용하면 전자이동특성이 청색 인광 OLED의 특성에 미치는 영향을 조사할 수 있기 때문에, 본 논문에서는 BCP와 Alq_3를 이용하여 전자수송층이 청색 인광 OLED의 효율 및 전기전도 특성, 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

면저항 10 Ω/□의 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 OLED를 제작하였다. OLED의 양극 패턴을 형성하기 위해 photo-lithography 공정을 이용하여 ITO 패턴을 형성하였다. Isopropyl alcohol을 이용하여 세정한 후 진공증착을 이용하여 유기물을 증착하였다. 정공주입/수송층 (Hole Injection/Transport Layer, HIL/HTL)으로 4,4′-bis[N-(1-naphthyl)-N-phen- yl-amino]biphenyl (α-NPD)를 40 nm 증착하였다. 이 후 청색 인광 소자의 호스트 재료인 mCP와 FIrpic (10 wt%)을 동시에 증착하였다. mCP:FIrpic 층의 두께는 30 nm로 고정시켰다. 이 후 정공저지층으로 BCP를 5 nm 증착하고, 전자수송층으로 20 nm 두께의 BCP 혹은 Alq_3를 진공증착하고 두께 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, 유기물과 금속의 증착속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류-전압-휘도 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터 및 미놀타 CS1000 spectroradiometer 및 포토다이오드를 이용하였으며, EL (electroluminescence) 스펙트럼 또한 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다.

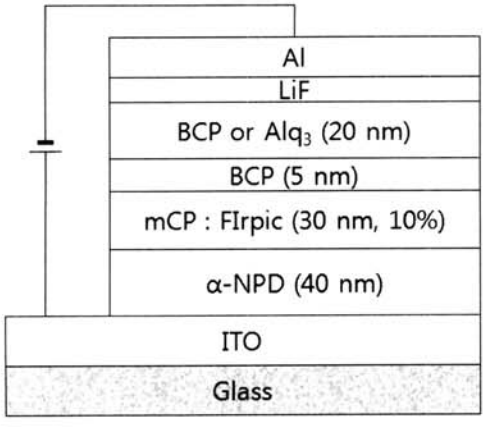

그림 1. Alq_3 및 BCP 전자수송층을 사용한 청색 인광 OLED의 소자 구조.

Fig. 1. The device structure of blue phosphorescent OLEDs with Alq_3 and BCP electron transport layers.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 제작된 청색 인광 OLED 소자의 전압에 따른 전류밀도 특성을 나타내었다. 전자수송층으로 Alq_3 및 BCP를 사용하였다. 전자수송층으로 Alq_3를 사용한 소자는 BCP를 사용한 소자보다 같은 전압에서 전류밀도가 높아 낮은 구동 전압을 보였다. 예를 들어, Alq_3를 전자수송층으로 사용한

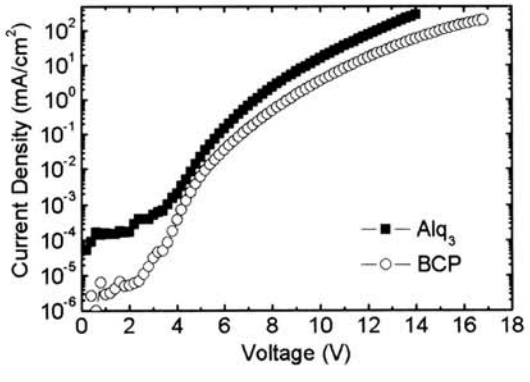

그림 2. Alq_3 및 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 전압에 따른 전류밀도 특성.

Fig. 2. Current density as a function of voltage for the blue phosphorescent OLEDs with Alq_3 and BCP electron transport layers.

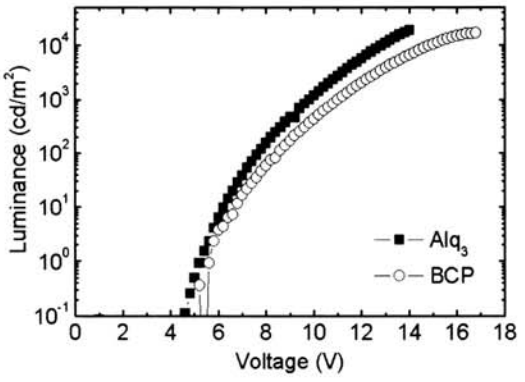

그림 3. Alq_3 및 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 전압에 따른 휘도 특성.

Fig. 3. Luminance as a function of voltage for the blue phosphorescent OLEDs with Alq_3 and BCP electron transport layers.

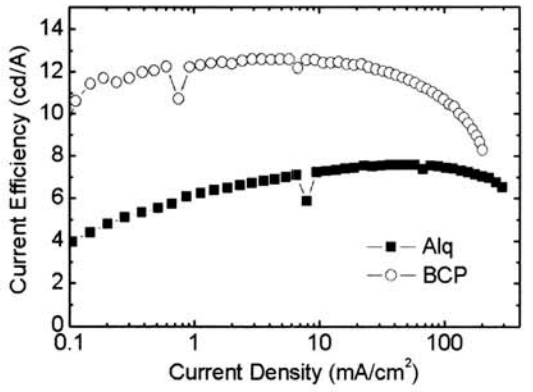

그림 4. Alq_3 및 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 전류밀도에 따른 전류효율 특성.

Fig. 4. Current efficiency as a function of current density for the blue phosphorescent OLEDs with Alq_3 and BCP electron transport layers.

소자는 100 mA/cm^{2}의 전류밀도를 얻기 위해 12.4 V의 전압이 필요하였으나, BCP를 사용한 소자는 15 V의 전압을 필요로 하였다. 전자수송층 변화에 의한 구동전압 차이는 전자의 이동 특성으로부터 기인하는 것으로 사료된다. Alq_3와 BCP의 LUMO 에너지 준위는 약 3.0 eV[7]로 유사한 반면, Alq_3의 전자이동도는 1 MV/cm^{2}의 전기장에서 약 $8x10^{-6}$ cm^2/Vs으로 알려져 있으며 BCP의 이동도는 같은 전기장에서 약 $5x10^{-6}$ cm^2/Vs으로 Alq_3보다 작기 때문에[9] Alq_3를 사용한 소자의 구동전압이 더 낮은 것으로 추정된다.

그림 3은 Alq_3 및 BCP 전자수송층을 사용한 청색 인광 OLED의 전압에 따른 휘도 특성을 나타낸 것이다. Alq_3를 전자수송층으로 사용한 소자의 발광개시전압 (turn on voltage, 1 cd/m^{2}의 휘도를 얻기 위한 전압)은 5.4 V였으며, BCP를 사용한 소자의 발광개시전압은 5.6 V로 BCP를 사용한 소자가 0.2 V 높았다. Alq_3를 사용한 소자는 전압에 따른 휘도 증가가 더 빠르게 나타난다. 예를 들어, Alq_3를 사용한 소자는 10 V에서 1190 cd/m^{2}의 휘도를 나타내었으나, BCP를 사용한 소자는 10 V에서 438 cd/m^{2}의 휘도를 나타내었다. 휘도는 전류밀도와 전류효율의 함수이다. 그림 4의 전류밀도-전류효율 곡선에 나타낸 것처럼 BCP를 사용한 소자는 Alq_3를 사용한 소자에 비하여 전류효율이 높음에도 불구하고 그림 2에 나타낸 것처럼 Alq_3 소자가 같은 전압에서 전류밀도가 높기 때문에 휘도가 높게 나타난다.

Alq_3를 전자수송층으로 사용한 소자는 40 mA/cm^{2}에서 7.6 cd/A의 최대전류효율을 나타내었으며, BCP를 사용한 소자는 1~10 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 약 12 cd/A의 전류효율을 나타내었다. BCP와 Alq_3의 LUMO 에너지 준위가 유사한 반면, BCP의 전자이동도가 낮기 때문에 BCP를 전자수송층으로 사용할 경우 더 많은 전압이 BCP에 걸리게 된다. 따라서 전자의 주입이 촉진되며 정공의 주입은 줄어들게 되어 전자와 정공의 균형이 향상되고 이로 인해 BCP를 전자수송층으로 사용한 소자의 효율이 증가하는 것으로 판단된다.

그림 5는 Alq_3 및 BCP를 전자수송층을 사용한 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼 특성을 나타낸 것이다. EL 스펙트럼은 470 nm에서 강한 피크를 나타내고 있으며 500 nm에서 두 번째 피크를 볼 수 있다. 470 nm에서 강한 피크는 삼중항의 MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)에 의한 발광이며, 500 nm에서의 피크는 π-π^* 리간드에 의한 발광으로 알려져 있다[10]. 전자수송층으로 Alq_3를 사용한 소자는 BCP를 사용한 소자에 비해 500 nm에서의 피크가 강하게 나타난다. 이에 대한 이유는 명확치 않지만 발광층의 위치 변화로 인한 것으로 판단된다. 이는 그림 5의 inset에서 확인할 수 있다. BCP를 사용한 소자는 Alq_3를 사용한 소자에 비해 400~460 nm의 파장 영역에서 EL 스펙트럼이 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 영역

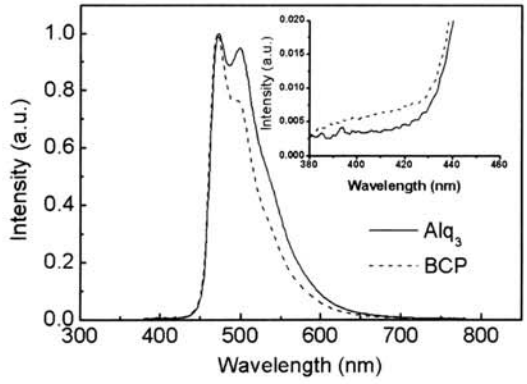

그림 5. Alq_3 및 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectra of the blue phosphorescent OLEDs with Alq_3 and BCP electron transport layers.

에서의 스펙트럼은 α-NPD에 의한 것으로 보이며, 이는 α-NPD와 mCP 사이에 BCP를 삽입하여 α-NPD에서 발광이 일어나는 소자를 제작하여 확인하였다. 따라서 전자수송층으로 BCP를 사용한 소자에서 α-NPD로 인한 EL 강도가 더 높은 것으로 보아 BCP를 사용한 소자는 발광영역이 α-NPD쪽에 더 가깝게 놓여 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자수송층으로 Alq_3 및 BCP를 이용하여 청색인광 OLED를 제작하고 구동 및 효율 특성, 발광 특성을 조사하였다. BCP를 전자수송층으로 사용한 소자는 Alq_3를 사용한 소자에 비해 구동전압이 높았으나, 전자와 정공의 균형적 주입에 의해 전류효율이 더 높았다. 전자수송층은 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼에 영향을 미쳐 BCP를 전자수송층으로 사용한 소자는 500 nm 부근의 EL 피크가 작게 나왔다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 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] 김소연, 하미영, 문대규, 이찬재, 한정인, "투명 금속 음극을 이용한 전면발광 적색 인광 OLEDs의 전기 및 광학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 9호, p. 802, 2007.

[4] 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 electrolumi-nescence", Nature, Vol. 395, p. 151, 1998.

[5] T. Tsuzuki and S. Tokito, "Highly efficient, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diodes using an iridium complex as the host material", Adv. Mater., Vol. 19, p. 276, 2007.

[6] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, No. 10, p. 5048, 2001.

[7] 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.

[8] R. J. Holmes, B. W. Andrate, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, and M. E. Thompson, "Efficient deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 3818, 2003.

[9] 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.

[10] V. Maiorano, E. Perrone, S. Carallo, A. Biasco, P. P. Pompa, R. Cingolani, A. Croce, R. I. R. Blyth, and J. Thompson, "White, phospho-rescent, wet-processed, organic light-emitting diode, on a window-glass substrate", Synth. Metals., Vol. 151, p. 147, 2005.