

## 부분 도핑을 이용한 청색 인광 OLEDs의 전기 및 광학적 특성

### Electrical and Optical Properties of Partially Doped Blue Phosphorescent OLEDs

서유석<sup>1</sup>, 문대규<sup>1,a</sup>  
(Yu-Seok Seo<sup>1</sup> and Dae-Gyu Moon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We have fabricated blue phosphorescent organic light emitting diodes (PHOLEDs) using a 3,5'-N,N'-dicarbazole-benzene (mCP) host and iridium (III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C<sup>2'</sup>]picolinate (FIrpic) guest materials. The FIrpic was partially doped into the mCP host layer, for investigating recombination zone, current efficiency, and emission characteristics of the blue PHOLEDs. The recombination of electrons and holes takes place inside the mCP layer adjacent to the mCP/hole blocking layer interface. The best current efficiency was obtained in a device with an emission layer structure of mCP (10 nm)/mCP:FIrpic (20 nm, 10 %). The high current efficiency in this device was attributed to the confinement of FIrpic triplet excitons by the undoped mCP layer with high triplet energy, which blocks diffusion of FIrpic excitons to the adjacent hole transport layer with a lower triplet energy.

**Key Words** : OLED, Blue phosphorescent, FIrpic, Recombination zone, Energy confinement

#### 1. 서론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 시인성이 우수하고 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며 소비전력이 작고, 자체발광의 장점을 가지고 있기 때문에 백라이트가 필요 없어 경량, 박형으로 제작이 가능하다. 이러한 장점으로 인해 디스플레이와 조명으로 응용하기 위한 연구가 활발히 이루어져 현재에는 휴대전화용 디스플레이등에 사용되어지고 있다. 유기발광 소자의 응용범위를 넓히고 성능을 향상시키기 위해서는 고효율에 대한 연구가 필수적이다. 삼중항 여기자를 발광에 이용할 수 있는 인광 OLED (Phosphorescent OLED)가 본격적으로 관심을 끌게 된 것은 Pt, Ir

과 같은 전이금속 화합물로부터 높은 효율이 발표되면서 부터이다[1,2]. 그 후 다양한 방법들로 인광 OLED의 효율을 개선한 연구와 특성을 개선한 물질들이 보고되어 지고 있다[3-6]. 녹색과 적색 인광 소자의 경우는 높은 수준의 효율과 안정성을 보이고 있으나, 인광소자가 다양한 분야에서 응용되기 위해선 청색인광 소자에 관한 연구가 필요하다. 청색 인광 소자의 도판트(dopant)로 잘 알려진 물질은 iridium (III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C<sup>2'</sup>]picolinate (FIrpic)이다. 청색 인광 도판트는 삼중항 에너지가 높기 때문에 에너지 전달을 효율적으로 사용하기 위해 밴드갭이 크고 삼중항 에너지가 높은 물질이 호스트 (host)로 사용되고 있다[7,8]. 이처럼 청색 인광 OLED에서는 발광층(Emission layer, EML)의 에너지가 높기 때문에 발광층과 계면을 이루고 있는 물질들로 에너지의 손실이 일어나 좋지 않은 효율 특성을 보인다. 이러한 에너지의 손실을 줄이기 위해 높은 삼중항 에너지를 갖는 물질을 정공수송층 (Hole Transport

1. 순천향대학교 신소재공학과  
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)  
a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr  
접수일자 : 2009. 4. 17  
1차 심사 : 2009. 5. 19  
심사완료 : 2009. 5. 24

Layer, HTL)과 전자수송층 (Electron Transport Layer, ETL)을 이용하여 효율을 개선한 연구도 보고되었다[9].

고효율 OLED를 제작하기 위해서는 발광층 내부에서 전자-정공 재결합이 일어나는 위치를 알아보고 삼중항 엑시톤 (Exciton)을 재결합 영역에 가두는 것이 중요하다. 본 연구에서는 호스트 물질로 3,5'-N,N'-dicarbazole-benzene (mCP)를 사용하고 도판트 물질로 FIrpic을 사용하여, 발광층 내의 도핑 영역을 5가지로 변화시켜 전자-정공의 재결합 영역을 조사하고, 각 소자 구조가 전기전도 및 효율 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

두께 150 nm, 면저항은 20 Ω/sq의 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 사용하였다. OLED의 양극을 형성하기 위해 포토리소그래피 (photo-lithography) 공정을 이용해 ITO를 4 mm의 선폭으로 패턴을 형성하였다. 패턴된 ITO 기판은 acetone, methanol, isopropyl alcohol의 순서로 각각 5분씩 초음파 세척한 후 질소로 건조시켰다. 이후, 기판을 진공 챔버에 넣고 정공주입층 (Hole Injection Layer, HIL)으로 4,4',4"-tris[N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino]triphenylamine (2T-NATA)를 15 nm, 정공수송층으로 N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (NPB) 40 nm를 증착하였다. 발광층은 호스트 물질 mCP에 FIrpic을 10 wt%로 하여 mCP 30 nm에 FIrpic을 위치와 두께의 변화를 주며 도핑하였다. 발광층 도핑 영역은 표 1에 나타내었다. 이후, 정공저지층 (Hole blocking layer, HBL) 역할을 하는 9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)는 10 nm로, 전자수송층인 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq<sub>3</sub>)는 20 nm로 증착하였다. 실험에 사용한 유기 물질을 그림 1에 나타내었다. 유기물 증착 후 4 mm 선폭의 금속 마스크를 이용하여 전자주입층인 LiF를 0.5 nm, 음극으로 Al 100 nm를 증착하여 OLED 소자를 완성하였다. 소자제작 시 진공 증착기 내부의 압력은 3 × 10<sup>-6</sup> torr 이었다. 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼은 spectroradiometer (Minolta, CS-1000)을 사용하였으며 전류밀도(J) - 전압(V)-휘도(L) 특성은 Keithley 2400 소스/미터 및 휘도계 (Minolta, CS-100)를 이용하여 측정하였다.

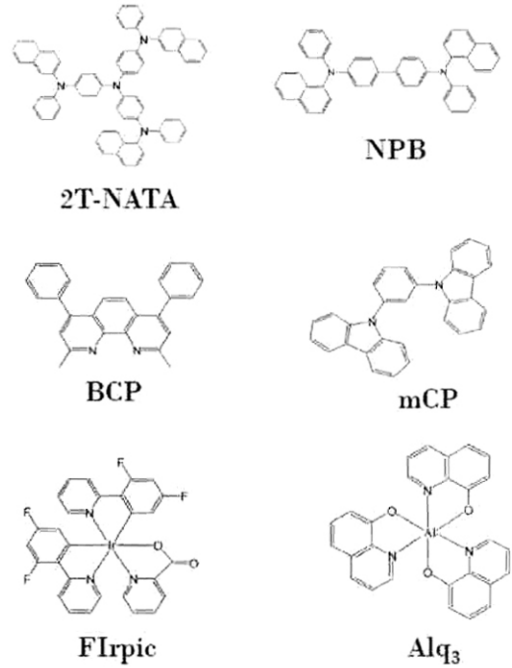


그림 1. 청색 인광 OLED 제작에 사용된 유기물 및 화학구조.

Fig. 1. Chemical structures of organic materials for the blue phosphorescent OLEDs.

표 1. 소자별 발광층의 도핑 영역.

Table 1. Doping regions in the mCP host layers of devices.

	← Anode side			Cathode side →		
Device A	mCP : Firpic					
Device B	mCP : Firpic			mCP		
Device C	mCP		mCP : Firpic			
Device D	mCP				mCP : Firpic	
Device E	mCP		mCP : Firpic		mCP	
Layer thickness	← 10 nm →		← 10 nm →		← 10 nm →	

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 mCP 호스트 내에 FIrpic 도판트의 위치 및 두께를 변화시켜 제작된 청색 인광 소자의 전류밀도(J)-전압(V)-휘도(L) 특성곡선이다. 동일 전압에서 전류의 값이 큰 소자일수록 휘도의 특성도

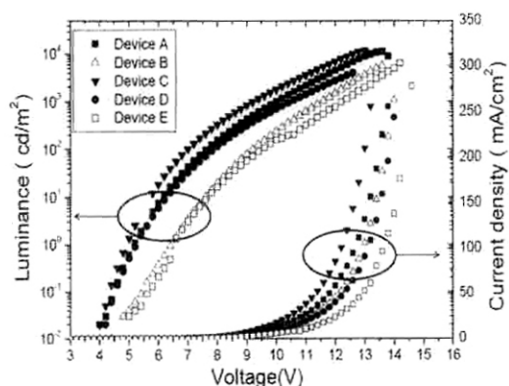


그림 2. 청색 인광 OLEDs의 전류밀도-전압-휘도 곡선.

Fig. 2. Current density-voltage-luminance curves of the blue phosphorescent OLEDs.

종게 나타났다. 소자 C가 전 영역의 전압에서 가장 높은 휘도의 값을 보였다. 호스트로 사용한 mCP는 카바졸(carbazole) 계열의 물질로 정공의 이동도가 전자보다 빠른 물질로 알려져 있다[10]. 정공주입층으로 부터 주입된 정공은 mCP내에서 빠르게 이동하고 정공저지층을 통과하여 이동된 전자와 재결합하여 대부분의 재결합은 발광층인 mCP와 정공저지층인 BCP의 계면에서 일어난다. 소자 A와 D는 8 V 이하의 전압에서 비슷한 휘도를 나타내었으며, 고전압에서 소자 A가 D보다 높은 휘도를 나타내었다. 소자 B와 E는 휘도의 값이 작게 나타났고, 전류밀도의 값은 동일전압에서 소자 B가 소자 E보다 큰 값을 나타내었다.

그림 3은 청색 인광 소자 A-E에 대한 전류효율-전류밀도 곡선이다. 소자 C가 12 cd/A로 가장 높은 전류효율 값을 보였고, 소자 D와 A 순으로 각각 9.1 cd/A와 8.2 cd/A의 전류효율을 나타내었다. 소자 B와 E는 4 cd/A 이하의 낮은 전류효율 값을 보였으며 전류밀도가 증가함에 따라 효율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 재결합 영역이 mCP와 BCP의 계면에 놓여 있는 것을 의미한다. 또한 소자 B와 E에서 전류밀도 증가에 따라 효율이 증가하고 소자 C가 소자 D보다 높은 전류효율 값을 보이는 것으로 보아 전류밀도가 증가하면 전자-정공 재결합 영역이 mCP/BCP 계면으로부터 전자수송층 쪽으로 넓어지게 되어 FIrpic으로의 에너지 전달이 증가하는 것으로 사료된다. 소자 C와 D는 발광층 전체에 도핑한 소자 A보다 동일전류 밀도에서 전류효율이 높게 나타났다. 이에 대한 원인을 분석하기 위해 소자의 EL 스펙트럼을 측정하였다.

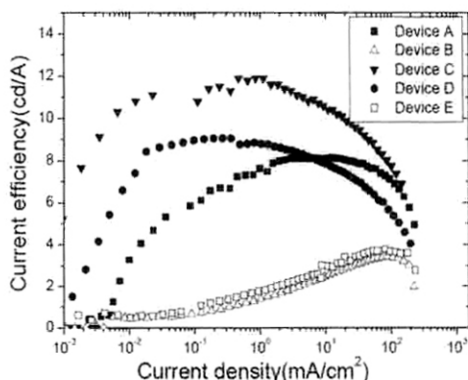


그림 3. 청색 인광 OLEDs의 전류효율-전류밀도 곡선.

Fig. 3. Current efficiency-current density curves of the blue phosphorescent OLEDs.

그림 4는 청색인광 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 470 nm와 500 nm에서 피크가 강하게 나타나는데 이는 FIrpic으로부터의 발광 피크로 제작된 모든 소자에서 관찰 되었다. 소자 B와 소자 E는 FIrpic에서의 발광 피크와 더불어 420 nm 부근에서 약한 peak이 나타났다. 이 피크는 mCP에서의 발광에 기인한 것으로 발광층과 정공저지층 계면에서 전자-정공 재결합이 일어나기 때문에 계면 부근에 FIrpic을 도핑하는 않은 소자 B와 E는 mCP에서 생성된 단일항 여기자가 FIrpic으로 전달되지 않고 직접 기저상태로 천이하며 나타난 피크이다. mCP의 삼중항 에너지 준위는 2.9 eV 이고, FIrpic은 2.7 eV, NPB는 2.29 eV 이다[8]. 따라서 mCP에서 생성된 단일항과 삼중항 에너지는 FIrpic의 삼중항으로 에너지 전달이 일어나고 FIrpic의 삼중항 에너지 준위로부터 기저상태로 천이하면서 빛이 생성 되는데 소자 A의 경우에는 FIrpic이 도핑된 영역과 NPB 계면에서 높은 삼중항 에너지를 가진 FIrpic에서 낮은 삼중항 에너지를 갖는 NPB쪽으로 삼중항 여기자가 확산하여 발광하지 않고 천이 하는 삼중항 여기자의 손실이 일어났기 때문에 소자 C와 D보다 낮은 효율 값을 갖는 것으로 판단된다. 소자 C와 D가 높은 휘도와 효율 값을 보이는 것은 전자-정공 재결합 영역이 발광층과 정공저지층 계면에 위치하고 NPB와 발광층 계면의 mCP가 FIrpic의 삼중항 에너지 준위보다 높아 발광영역 내에 FIrpic에서 생성된 삼중항 엑시톤을 가두어 놓아 NPB로의 에너지 손실을 줄이기 때문이다.

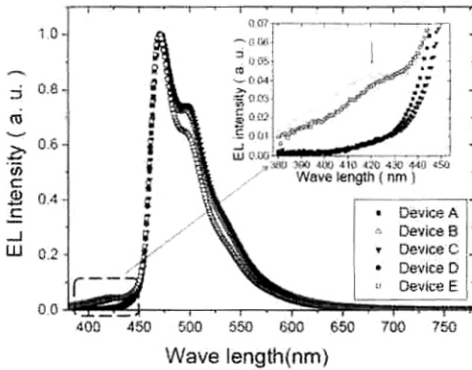


그림 4. 청색 인광 OLEDs의 EL 스펙트럼. Inset : 380-450 nm 구간의 확대 스펙트럼.

Fig. 4. EL spectra of blue phosphorescent OLEDs. Inset : EL spectrum in the wavelength range of 380-450 nm.

#### 4. 결 론

호스트 물질로 mCP를 사용하고 도펀트 물질로 FIrpic을 사용하여 발광층 내에 도핑 영역을 변화시켜가며 청색 인광 OLED를 제작하고 이의 전기 및 광학적 특성을 분석하였다. 발광층 내의 재결합 및 발광은 발광층과 정공저지층 계면으로부터 10 nm에서 대부분의 발광이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 발광층 전체에 도핑된 소자는 정공수송층 쪽으로 삼중항 여기자의 손실을 일으켜 발광층과 정공저지층 계면에 부분적으로 도핑한 소자보다 낮은 전류효율 값을 보였다. 반면, 발광층/정공저지층 계면으로부터 20 nm 도핑한 소자는 mCP 호스트의 높은 삼중항 에너지로 인해 발광층 내에 삼중항 여기자가 갇히기 때문에 가장 높은 전류효율을 나타냈었다. 발광층과 정공저지층의 계면 쪽에 FIrpic을 도핑하지 않은 소자는 FIrpic으로 에너지 전달이 효율적으로 일어나지 않아 mCP에서의 발광 스펙트럼이 관찰되었으며, 전류효율 또한 가장 낮았다.

#### 참고 문헌

[1] M. E. Thompson and S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", Nature London, Vol. 395, p. 151, 1998.  
 [2] Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100 % internal phos-

phorescence efficiency in an organic light-emitting device", J. Appl. Phys., Vol. 90, p. 5048, 2001.

[3] 서지현, "혼합된 정공 수송 층을 이용한 유기 발광소자의 효율 및 수명 개선", 전기전자재료학회논문지, 20권, 3호, p. 257, 2007.  
 [4] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers", J. Appl. Phys., Vol. 95, p. 7798, 2004.  
 [5] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, and F. Sato, "Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 569, 2003.  
 [6] J. Holmes, S. R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, J. Brooks, Y. J. Tung, B. W. D Andrade, M. S. Weaver, R. C. Kwong, and J. J. Brown, "Saturated deep blue organic electrophosphorescence using a fluorine-free emitter", Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 243507, 2005.  
 [7] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, and M. E. Thompson, "Synthesis and characterization of cyclometalated Ir(III) complexes with pyrazolyl ancillary ligands", Polyhedron, Vol. 23, p. 419, 2004.  
 [8] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, "Blue organic electro-phosphorescence using exothermic host-guest energy transfer", Appl. Phys. Lett., Vol. 82, p. 2422, 2003.  
 [9] J. W. 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, 2003.  
 [10] S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, "High efficiency phosphorescent organic light-emitting diodes using carbazole-type triplet exciton blocking layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 223505, 2007.