

정공수송층에 따른 백색 OLED의 발광 특성

임병관¹, 서정현¹, 주성후², 백경갑^{1,a}

¹ 대진대학교 전자공학과

² 대진대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of White OLEDs with Various Hole Transport Layers

Byung-Gwan Lim¹, Jung-Hyun Seo¹, Sung-Hoo Ju², and Kyeong-Kap Paek^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

² Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received August 24, 2010; Revised November 1, 2010; Accepted November 5, 2010)

Abstract: In order to investigate the emission characteristics of the phosphorescent white organic light-emitting diodes (PHWOLEDs) according to various hole transport layers (HTLs), PHWOLEDs composed of HTLs whose structure are NPB/TCTA, NPB/mCP and NPB/TCTA/mCP, two emissive layers (EMLs) which emit two-wavelengths of light (blue and red), and electron transport layer were fabricated. The applied voltage, power efficiency, and external quantum efficiency at a current density of 1 mA/cm² for the fabricated PHWOLEDs were 7.5 V, 11.5 lm/W, and 15%, in case of NPB/mCP, 5 V, 14.8 lm/W, and 13.7%, in case of NPB/TCTA, and 5.5 V, 14.6 lm/W, and 15%, in case of NPB/TCTA/mCP in the hole transport layer, respectively. High emission efficiency can be obtained when the amount of hole injection from anode is balanced out by the amount of electron injection from the cathode to EML by using NPB/TCTA/mCP structured HTL.

Keywords: Efficiency, Hole transport layer, OLED, Phosphorescence, White

1. 서 론

1987년 Tang과 VanSlyke¹⁾ 유기전계발광소자 (organic light-emitting diode, OLED)의 다층 박막 구조를 이용하여 고효율의 특성을 보고한 이후 [1], OLED는 차세대 디스플레이로서의 우수한 특성 뿐만 아니라 LCD 배면광 및 조명 등에 사용 가능한 높은 잠재력을 가지고 있어 각광을 받으며 많은 연구가 진행되고 있다 [2]. 특히, 일중향과 삼중향의 발광을 모두 사용하는 백색 인광 OLED는 높은 발광효율을

보여주고 있어 조명으로서의 적용 가능성을 높여주고 있다 [3-5].

백색 OLED의 발광 방법으로는 기존의 삼원색을 혼합한 3파장 방식 [6,7]과 청색 및 황색 또는 적색의 보색관계를 혼합한 2파장 방식 [8] 등이 있다. 백색광을 구현하는 방법으로 3파장 발광 방식이 가장 이상적이라 인식되어 왔으나, 형광 물질의 경우 적색 물질, 인광 물질에서는 청색 물질의 효율 및 안정성에 문제점이 남아 있어 이를 해결하기 위해 높은 안정성 및 효율을 보이는 2파장 방식이 대두되었다 [9]. OLED를 조명으로 사용하기 위해서는 발광효율이 매우 중요하여 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있으

a. Corresponding Author; kkpaek@daejin.ac.kr

며, 효율을 높이기 위해 소자의 구조 변화 및 물질 개발 등 다양한 접근이 이루어지고 있다 [10,11].

본 논문에서는 정공수송층의 최적화에 의하여 발광층에서의 적절한 엑시톤 배분과 에너지 전이를 조절하여 청색과 적색의 균형있는 발광을 나타내는 소자 구조의 연구를 통하여 2파장형 백색 인광 OLED 소자의 발광효율을 개선하고자 하였다. 연구를 위하여 정공수송층의 물질과 구조를 변경하여 2파장형 백색 인광 OLED 소자를 제작하였고, 제작된 소자는 전압-전류-발광휘도 및 색좌표와 발광스펙트럼을 측정하여 발광효율 및 색순도의 전기·광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

다층구조의 정공수송층을 가지는 백색 발광 OLED 소자를 그림 1의 구조로 제작하였다. 양극 전극으로는 $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 의 유리 기판에 증착된 indium tin oxide (ITO)를 아세톤, 이소프로필알콜 및 초순수물로 초음파 세정하고, 사진식각공정을 통하여 ITO의 패턴과 발광 화소를 형성한 후 산소분위기에서 자외선 (UV: ultraviolet)과 플라즈마로 표면 처리를 하였다. 유기물 증착을 위하여 물질에 따라 분리된 진공장치를 사용하여 연속 공정으로 증착하였고, 유기물 및 금속 증착 시 진공 장치의 진공도는 1.0×10^{-6} torr 이하의 진공상태로 유지하며 증착 공정을 진행하였다. 정공수송층으로는 NPB(N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4''-tris-(N-carbazolyl)-triphenylamine)와 mCP(1,3-bis (9-carbazolyl)benzene)를 적층하여 사용하였다. 발광층으로는 청색발광과 적색발광의 2층 구조로 제작하였으며, 청색발광의 경우 모체로는 mCP(1,3-bis(9-carbazolyl)benzene)를, 활성제로는 단색 발광의 소자구조에서 최적의 특성을 나타내는 7 vol. %의 Firpic(iridium(III)bis[4,6-di-fluorophenyl]-pyridinato-]picolinate)을 사용하였고, 적색발광의 경우 모체로는 CBP(4,4'-N,N-dicarbazol-biphenyl)를, 활성제로는 단색 발광의 소자구조에서 최적의 특성을 나타내는 1 vol.%의 Ir(pq)₂acac(iridium(III) bis(1-phenylquinoline) acetylacetonate)를 첨가하여 사용하였다. 전자수송층으로는 BPhen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)을 사용하였고, 완충층과 음극전극으로는 각각 LiF와 Al을 사용하였다. 소자 제작에 사용

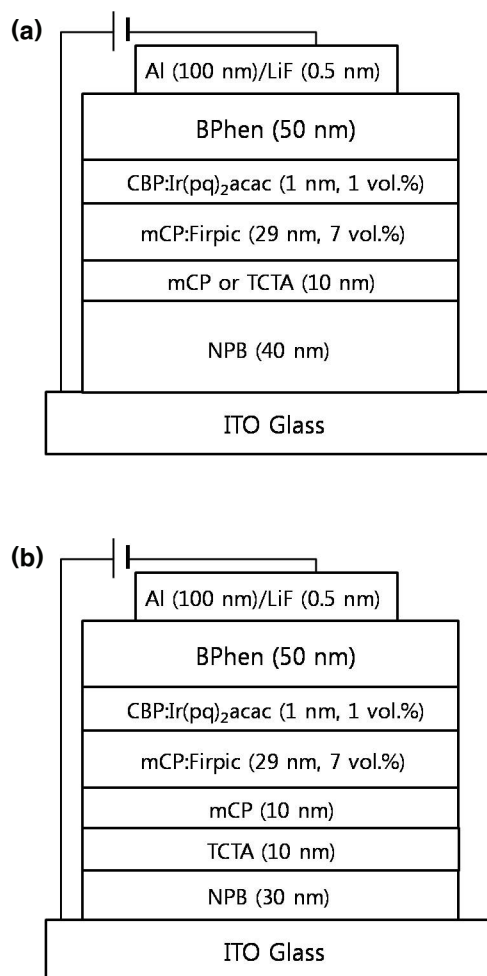


Fig. 1. Structure of white phosphorescent OLED with various hole transport layers. (a) 2 layers and (b) 3 layers.

한 모든 유기물의 증착속도는 1.5 Å/s 를 유지하였고, LiF와 음극전극인 Al은 0.2 Å/s 와 2 Å/s 의 속도로 증착하였다. 박막 증착 시 박막의 두께와 증착 속도는 두께 측정 장치(ULVAC, CRTM-9000, Japan)를 사용하여 제어하였다. 제작된 소자의 발광 특성을 측정하기 위해 소스미터(Keithley Instruments, Keithley 2400, USA)를 사용하여 전압과 전류를 인가하고, Spectrascan(Photo Research, PR-650, Chatsworth, California, USA)을 사용하여 발광휘도, 발광스펙트럼 및 색좌표를 측정하였다. 전류효율과 전력효율 및 외부양자효율은 측정된 전압-전류-발광휘도로부터 계산을 통하여 얻을 수 있었다.

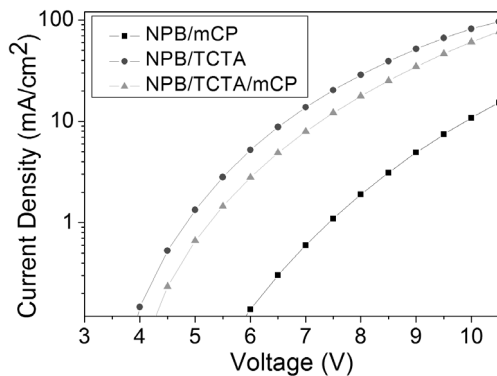


Fig. 2. Characteristics of current density-applied voltage with various hole transport layers.

3. 결과 및 고찰

적색과 청색 계열의 보색 관계에 있는 백색 인광 OLED 소자를 제작하기 위하여 먼저 청색 발광으로 발광 모체인 mCP에 인광 활성제인 Firpic을 5, 7, 9, 11, 13 vol.% 첨가하여 제작한 소자에서 7 vol.%가 최적의 청색 인광 OLED 특성을 나타내었고, 적색 발광으로 발광 모체인 CBP에 인광 활성제인 Ir(pq)₂acac를 0.5, 1, 2, 3, 5 vol.% 첨가하여 제작한 소자에서 1 vol.%가 최적의 적색 인광 OLED 특성을 나타내었다. 따라서 청색발광을 나타내는 7 vol.%의 Firpic을 첨가한 mCP와 적색발광을 나타내는 1 vol.%의 Ir(pq)₂acac를 첨가한 CBP를 적층하여 백색 인광 OLED 소자를 제작하였다.

정공수송층으로 NPB/mCP, NPB/TCTA와 NPB/TCTA/mCP를 사용하여 제작한 백색 인광 OLED 소자의 인가전압에 따른 전류밀도를 그림 2에 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류밀도가 급격히 증가하는 전형적인 다이오드 특성을 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 6 V에서의 전류밀도를 비교하여 보면 정공수송층으로 NPB/mCP를 사용한 경우 0.14 mA/cm², NPB/TCTA/mCP를 사용한 경우 2.80 mA/cm²이고, NPB/TCTA를 사용한 경우 5.21 mA/cm²로 NPB/TCTA 구조의 정공수송층을 적용한 경우에 가장 많은 전류가 흐르고 있고, NPB/mCP 구조의 정공수송층 구조를 사용한 경우 가장 적은 전류가 흐르고 있음을 알 수 있었다.

정공수송층으로 NPB/mCP, NPB/TCTA와 NPB/TCTA/mCP를 사용하여 제작한 백색 인광 OLED 소

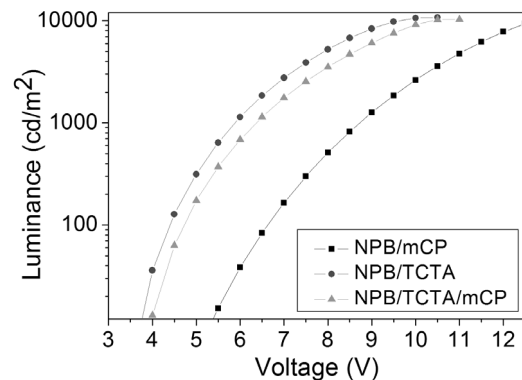


Fig. 3. Characteristics of luminance-applied voltage with various hole transport layers.

자의 인가전압에 따른 발광휘도를 그림 3에 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 그림 2의 전류증가와 유사하게 발광휘도도 증가하는 경향을 보이고 있다. 6 V에서의 발광휘도를 비교하여 보면 정공수송층으로 NPB/mCP를 사용한 경우 38.4 cd/m², NPB/TCTA/mCP를 사용한 경우 685.6 cd/m²이고, NPB/TCTA를 사용한 경우 1,142 cd/m²로 NPB/TCTA 구조의 정공수송층을 적용한 경우에 가장 높은 발광휘도를 나타내었고, NPB/mCP 구조의 정공수송층을 사용한 경우 가장 낮은 발광휘도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

정공수송층으로 NPB/mCP, NPB/TCTA와 NPB/TCTA/mCP를 사용하여 제작한 백색 인광 OLED 소자의 전류밀도에 대한 전력효율과 외부양자효율을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 전류밀도가 증가함에 따라 전력효율과 외부양자효율은 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전력효율과 외부양자효율을 비교하여 보면 정공수송층으로 NPB/mCP를 사용한 경우 11.5 lm/W와 15%, NPB/TCTA를 사용한 경우 14.8 lm/W와 13.7%이고, NPB/TCTA/mCP를 사용한 경우 14.6 lm/W와 15%를 나타내었다. 전력효율의 경우는 NPB/TCTA 구조와 NPB/TCTA/mCP의 구조가 거의 유사하게 높은 효율을 나타내었고, 외부양자효율의 경우는 NPB/mCP와 NPB/TCTA/mCP의 구조가 거의 유사하게 높은 효율을 나타내었다. 따라서 정공수송층으로 NPB/TCTA/mCP의 구조를 적용한 백색 인광 OLED가 전력효율 및 외부양자효율에서 높은 효율을 얻을 수 있었다.

그림 2~4의 결과는 정공수송층으로 NPB/TCTA의

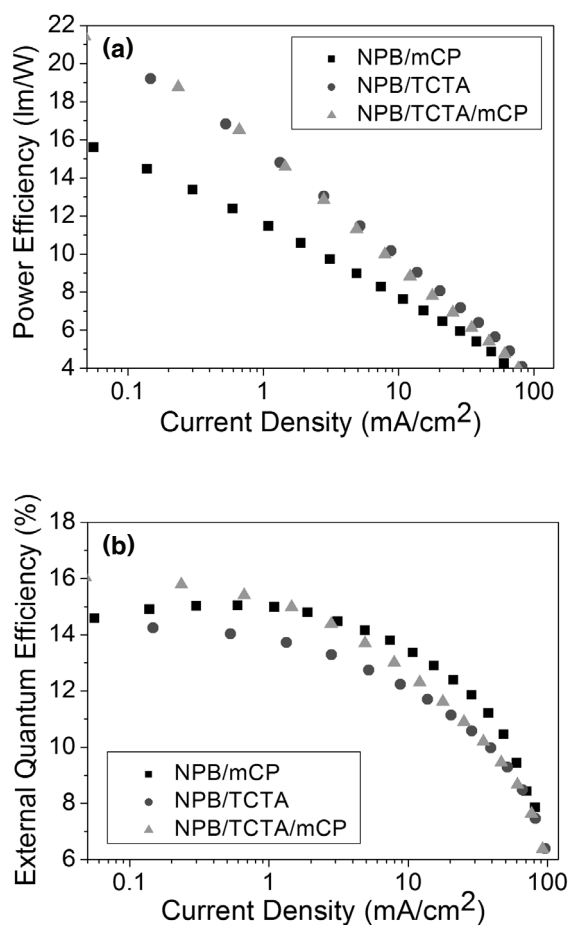


Fig. 4. Emission efficiency characteristics with various hole transport layers. (a) power efficiency-current density, (b) external quantum efficiency-current density.

구조는 낮은 인가전압에서도 높은 전류가 흐르고 높은 발광휘도를 나타내나 외부양자효율은 낮은 결과를 나타내었다. NPB/mCP의 구조를 가지는 정공수송층의 경우 외부양자효율은 우수한 특성을 나타내나 상대적으로 높은 구동전압을 필요로 한다는 것을 알 수 있었다. 반면에 NPB/TCTA/mCP의 구조를 적용한 경우에는 구동전압 및 외부양자효율에서 구동전압은 NPB/TCTA와 유사하고 외부양자효율은 NPB/mCP와 유사하여 전체적으로 우수한 특성을 나타내어 최적의 정공수송층 구조로 판단된다. 이 결과를 그림 5에 나타난 에너지 준위에서부터 설명할 수 있다 [12,13]. 정공수송층으로 NPB/TCTA를 사용한 경우 표면 처리된 ITO의 일함수와 NPB의 HOMO 준위 에너지 차이는 0.3 eV이고, NPB와 TCTA의 HOMO

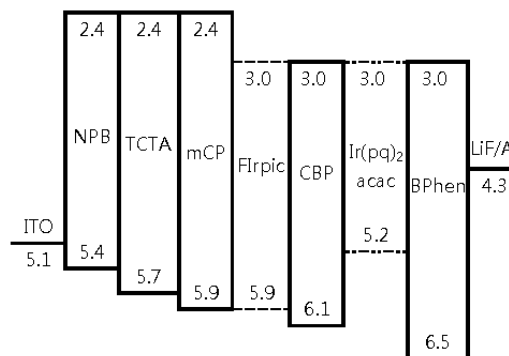


Fig. 5. Energy level of materials applied to OLED.

준위 차이도 0.3 eV이며, TCTA와 청색 발광모체인 mCP의 HOMO 준위의 에너지 차이는 0.2 eV로 각 물질 사이에 에너지 차이가 0.3 eV 이하로 적어 ITO로부터 발광층으로 낮은 인가전압에서 정공이 주입될 수 있다. 그러나 이 경우 발광에 기여하지 못하는 정공이 증가하게 되어 발광효율은 낮은 결과를 나타낸 것으로 보인다. 정공수송층으로 NPB/mCP를 사용한 경우에는 ITO와 NPB의 HOMO 준위 에너지 차이가 0.3 eV이나 NPB와 mCP의 HOMO 준위 에너지 차이가 0.5 eV로 에너지 준위의 차이가 증가하게 되어 ITO에서 주입된 정공이 발광층으로 수송되기 어려워 높은 인가전압을 필요로 하나 발광층에서의 정공과 전자는 균형을 맞추어지게 되어 높은 발광효율을 나타내는 것으로 판단된다. 정공수송층으로 NPB/TCTA/mCP를 사용한 경우에는 HOMO 준위의 에너지 차이가 ITO와 NPB의 경우 0.3 eV, NPB와 TCTA의 경우 0.3 eV 및 TCTA와 mCP의 경우 0.2 eV로 에너지 차이가 0.3 eV 이하로 낮은 인가전압에서 정공의 주입이 가능하여 높은 발광휘도를 나타낼 수 있고, 정공 수송층에서의 정공수송이 지연되어 발광층에서 정공과 전자의 균형이 이루어져 높은 양자효율을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

그림 6은 최적의 발광특성을 나타내는 NPB/TCTA/mCP 구조의 정공수송층을 가지는 백색 인광 OLED 소자의 1 mA/cm²의 전류가 인가되었을 때의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 얻어진 발광 스펙트럼은 mCP:Firpic(7 vol.%)에 기인한 472 nm의 최대값을 가지는 청색계열과 CBP:Ir(pq)2acac(1 vol.%)에 기인한 592 nm의 최대값을 가지는 적색계열의 파장을 나타내고 있다. 스펙트럼에서 적색계열의 세기가 보다 강하게 관측되는 것을 알 수 있었고, 1931 CIE 색좌

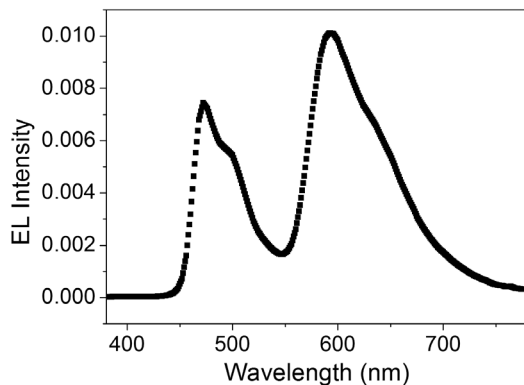


Fig. 6. Emission spectra of white phosphorescent OLED.

표로는 (0.445, 0.373)로 적색 성향을 가지는 백색발광을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

정공수송층에 따른 백색 인광 OLED 소자의 발광 특성을 분석하기 위하여 NPB/TCTA, NPB/mCP와 NPB/TCTA/mCP 구조의 정공수송층과 mCP:Firpic(7 vol.%)의 청색 발광층 및 CBP:Ir(pq)₂acac(1 vol.%) 적색 발광층 및 BPhen의 전자수송층을 가지는 OLED 소자를 제작하여 전압-전류-발광휘도 및 발광 스펙트럼을 측정하였다.

정공수송층으로 NPB/mCP, NPB/TCTA와 NPB/TCTA/mCP를 사용하여 제작한 백색 인광 OLED 소자의 1 mA/cm²의 전류밀도가 흐르는 인가전압, 전력효율 및 외부양자효율은 각각 7.5 V, 11.5 lm/W와 15%, 5 V, 14.8 lm/W와 13.7%이고, 5.5 V, 14.6 lm/W와 15%로 NPB/TCTA/mCP의 구조를 가지는 정공수송층의 구조에서 가장 우수한 특성을 나타내

었다.

이 결과는 정공수송층으로 사용하는 물질의 HOMO 준위의 변화에 의하여 양극전극인 ITO로부터 발광층으로 정공의 수송이 가능한 HOMO 준위의 에너지 차이와 수송된 정공의 양에 따라 발광층에서의 정공과 전자의 균형에 의하여 나타난 결과로 해석된다.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [2] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995).
- [3] T. Tsuboi, H. Murayama, S.-J. Yeh, and C.-T. Chen, *Opt. Mater.* **29**, 1299 (2007).
- [4] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loeb, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, and M. Kreyenschmidt, *J. Fluor. Chem.* **130**, 640 (2009).
- [5] J. H. Seo, Y. K. Kim, and Y. Ha, *Thin Solid Films* **517**, 1807 (2009).
- [6] S. Tokito, T. Tsuzuki, F. Sato, and T. Iijima, *Curr. Appl. Phys.* **5**, 331 (2005).
- [7] H. I. Baek and C. H. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 105101 (2008).
- [8] G. Lei, L. Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103508 (2006).
- [9] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, and J. Y. Lee, *Org. Electron.* **10**, 170 (2009).
- [10] J. Lee, J.-I. Lee, and H. Y. Chu, *Synth. Met.* **159**, 991 (2009).
- [11] Y. Sun and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 263503 (2007).
- [12] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113301 (2008).
- [13] J. Lee, J.-I. Lee, K.-I. Song, S. J. Lee, and H. Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 203305 (2008).