

## 전자수송층과 발광층 사이의 $\text{Ph}_3\text{PO}$ 혹은 BCP가 유기발광다이오드의 구동전압에 미치는 영향

하미영<sup>1</sup>, 문대규<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 순천향대학교 디스플레이신소재공학과

### Effect of $\text{Ph}_3\text{PO}$ or BCP Between Electron Transport and Emission Layers on the Driving Voltage of Organic Light Emitting Diode

Mi-Young Ha<sup>1</sup> and Dae-Gyu Moon<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

(Received April 5, 2010; Revised July 21, 2011; Accepted July 22, 2011)

**Abstract:** We have investigated the effect of organic thin film on the driving voltage of OLED (organic light emitting diode) by inserting a 5 nm thick 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) or triphenylphosphineoxide ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) between tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) electron transport layer and 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) emission layer. The device with 5 nm thick  $\text{Ph}_3\text{PO}$  layer exhibited higher maximum current efficiency and lower driving voltage than the device with BCP layer, resulting from better electron injection from  $\text{Alq}_3$  to DPVBi in the device with  $\text{Ph}_3\text{PO}$  layer.

**Keywords:** OLED, Driving voltage, Electron injection, Triphenylphosphine oxide,  $\text{Ph}_3\text{PO}$

#### 1. 서 론

1987년 C. W. Tang과 S. A. VanSlyke에 의해 양자효율 (quantum efficiency)이 높은 다층 구조의 OLED (organic light emitting diode)가 보고된 이후로, 이를 디스플레이 및 조명에 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [1-3]. OLED의 전력효율은 구동전압과 전류효율 (current efficiency)에 의해 결정된다. 전류효율은 단일항 여기자 (singlet exciton)와 삼중항 여기자 (triplet exciton)가 모두 발광에 기여할 수 있는 인광 (phosphorescence) 재료를 이용하면 향상될 수 있으나 [4], OLED에 사용되는 유기박막의 전하이동도 (carrier mobility)가 작고 유기박막 내로 전하가 주입되기 어려워 구동전압이 높아지는 원인이

되고 있다 [5]. 따라서 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다 [6-10]. Hasakal 등은 Li과 같이 일함수 (work function)가 작은 금속을 음극으로 사용하여 전자의 주입 장벽을 낮게함에 의해 구동전압을 감소시켰다[6]. Hung 등은 전자수송층 (electron transport layer)과 음극 사이에 1 nm 이하로 매우 얇은 LiF 층을 삽입하여 전자의 주입을 증가시킴에 의해 구동전압을 감소시켰다 [7]. 또한, Nata와 Hamada 등은 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, bis (10-hydroxy benzo-[h]quinolinato)-beryllium 등과 같이 전하이동도가 큰 전자수송재료 (electron transport material)를 이용하여 구동전압을 감소시켰다 [8,9]. Kido와 Huang 등은 전류밀도를 향상시키는 다른 방법으로 전자수송층에 Li, Sr과 같이 일함수가 작은 금속을 도핑 (doping)하는 방법을 제안하였다 [10,11]. 이러한 금속 도핑은 전자수송층에 자유전자를 공급하여 전자의 주

a. Corresponding author; dgmoon@sch.ac.kr

입에 대한 장벽을 낮춤과 동시에 전자수송층의 전기 전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 하지만, 이들 금속 도판트는 발광층으로 확산하여 여기자를 소멸시킴에 의해 OLED의 수명을 감소시킬 수 있다 [12].

전극으로부터 전하의 주입 및 주입된 전하의 이동 뿐만 아니라 유기물에서 유기물로 전하의 주입에 대해서도 OLED의 구동전압이 결정된다. OLED는 여러 층의 유기박막으로 구성되어 있으며 이들 유기물의 HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위가 다르므로, 유기물 간의 계면은 전하의 주입에 대한 에너지 장벽으로 작용하여 OLED의 구동전압을 상승시킬 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 전자수송층과 발광층 사이에 triphenylphosphine oxide (Ph<sub>3</sub>PO) 또는 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 박막을 삽입하여 이들 유기박막이 OLED의 구동전압에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

면저항이 약 10 Ω/sq인 ITO (indium tin oxide)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 OLED를 제작하였다. OLED의 양극을 형성하기 위해 사진식각 (photo-lithography) 공정을 이용하여 ITO 패턴을 형성하였다. ITO 패턴이 형성된 유리 기판을 isopropyl alcohol을 이용하여 세정한 후 진공증착 (vacuum evaporation)을 이용하여 유기물을 증착하였다.

정공주입층 (hole injection layer)으로 15 nm 두께의 4,4',4''-tris-[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA)을 증착한 후, 정공수송층 (hole transport layer)으로 35 nm 두께의 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α-NPD)을 진공 증착하였다.

이 후 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi)와 황색 도판트인 rubrene 0.7%를 동시에 증착하여 5 nm가 되게 한 후, DPVBi를 35 nm 두께로 증착하여 발광층을 형성하였다.

BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 5 nm 증착한 후 전자수송재료인 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)를 5 nm로 증착하였다. 마지막으로 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공증착하여 OLED를 완성하였다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 OLED의 소자 구조를 나타내었다. 유기물과 금속을 증착하기 위한 진공도는 약 10<sup>-6</sup> Torr였으며, 유기물 층과 금속의 증

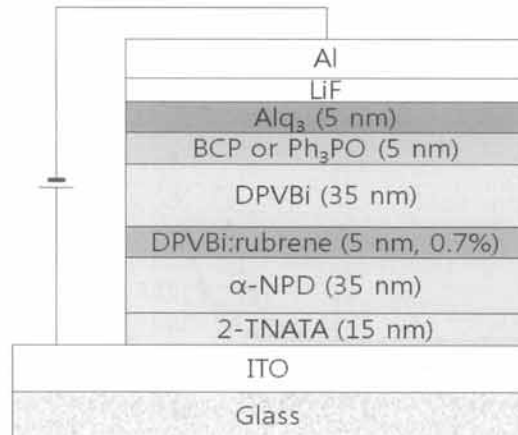


Fig. 1. Device structure of OLED used in the experiment.

착속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 Keithley 2400 소스/미터, 미놀타 CS1,000 spectroradiometer 및 포토다이오드를 이용하여 전류-전압-휘도특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Alq<sub>3</sub>와 DPVBi 사이에 5 nm의 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하여 제작한 OLED의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸 것이다. 소자 구조는 ITO/2-TNATA (15 nm)/α-NPD (35 nm)/DPVBi : rubrene (5 nm, 0.7%)/DPVBi (35 nm)/BCP or Ph<sub>3</sub>PO (5 nm)/Alq<sub>3</sub> (5 nm)/LiF/Al 이었다. 그림에서 보는 바와 같이 Alq<sub>3</sub>와 DPVBi 사이에 BCP를 삽입하였을 때보다 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하였을 때 같은 전압에서 전류밀도가 높은 것을 알 수 있다. 예를 들어, 5 nm의 BCP를 삽입한 경우 110 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 얻기 위해 12.4 V의 전압이 필요하나, Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하면 같은 전류밀도를 얻기 위해 약 11.0 V의 전압이 필요하다. BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자는 모두 정공주입층으로 2-TNATA, 전자수송층으로 Alq<sub>3</sub>를 사용하였으므로 ITO로부터 2-TNATA로 정공의 주입과 LiF/Al로부터 Alq<sub>3</sub>로 전자의 주입 조건은 같다고 볼 수 있다. 따라서 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자가 BCP를 삽입한 소자보다 Alq<sub>3</sub>에서 DPVBi로 전자의 주입 특성이 좋기 때문에 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자에서 전류밀도가 높

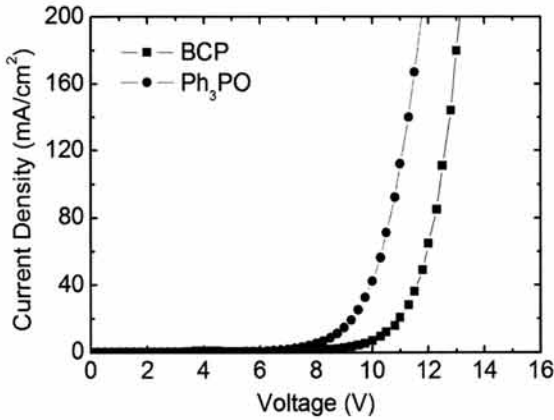


Fig. 2. Current density as a function of voltage for the OLED using BCP or Ph<sub>3</sub>PO layer.

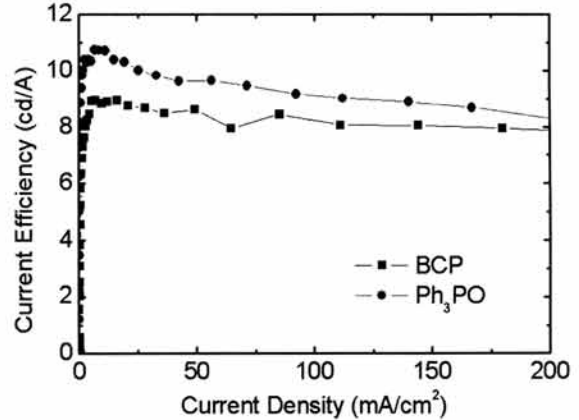


Fig. 3. Current efficiency curve as a function of current density for the OLED using BCP or Ph<sub>3</sub>PO layer.

게 측정된 것으로 사료된다.

그림 3은 Alq<sub>3</sub>와 DPVBi 사이에 5 nm의 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하여 제작한 OLED의 전류밀도에 따른 전류효율 특성을 나타낸 것이다. BCP를 삽입한 소자는 약 9 cd/A의 전류 효율을 나타내었으며 이는 보고된 rubrene 도핑 소자의 전류효율과 일치한다 [13,14].

반면, Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자는 약 11 cd/A의 전류 효율을 나타내어 BCP를 삽입한 소자에 비해 높은 전류 효율을 나타내었다. 전류효율은 전자와 정공의 재결합 효율, 도판트의 PL (photoluminescence) 양자 효율, 광추출 효율 등에 의해 결정된다. rubrene의 PL 양자효율 및 광추출 효율 변화는 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO의 삽입에 의해 영향이 미미하다. 따라서 두 소자의 전류효율 차이는 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO 삽입에 의한 전자와 정공의 재결합효율 차이로 인한 것이다. 전자와 정공의 재결합효율은 주입되는 전자와 정공에 의해 좌우되며, 두 소자에서 정공의 주입 조건은 같으므로 Ph<sub>3</sub>PO가 삽입된 소자에서 Alq<sub>3</sub>에서 DPVBi로 전자가 더욱 많이 주입되기 때문에 그림 2에서 보는 바와 같이 전류밀도가 향상되며 전류효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

그림 4는 Alq<sub>3</sub>와 DPVBi 사이에 5 nm의 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하여 제작한 OLED의 전압에 따른 휘도 곡선을 나타낸 것이다. Alq<sub>3</sub>와 DPVBi 사이에 BCP를 삽입한 경우보다 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 경우 같은 전압에서 휘도가 높다. BCP의 경우 1,000 cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 얻기 위해 약 10.5 V의 전압이 필요하지만 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한

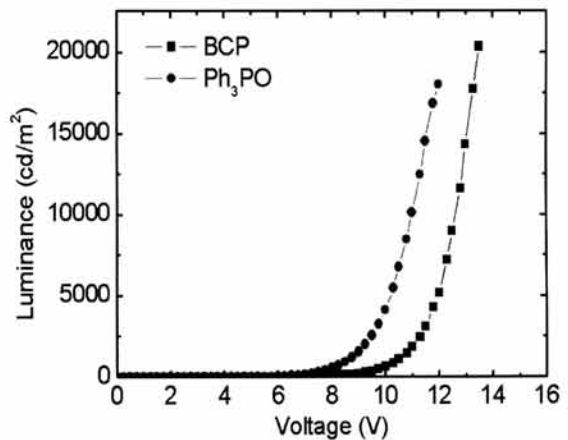


Fig. 4. Luminance curve as a function of voltage for the OLED using BCP or Ph<sub>3</sub>PO layer.

경우 같은 휘도를 얻기 위해 약 8.5 V의 구동전압이 필요하다. OLED의 휘도는 전류밀도와 전류효율의 곱에 의해 결정되므로 그림 2 및 그림 3에서 보는 바와 같이 BCP를 삽입한 경우보다 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 경우 Alq<sub>3</sub>로부터 DPVBi로 전자의 주입이 증가되어 전류밀도 및 전류효율이 증가하였으며, 이로 인하여 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하는 경우 BCP 보다 같은 전압에서 높은 휘도를 나타내어 구동전압이 낮게 된다.

Ph<sub>3</sub>PO로 인한 전자 주입의 증가는 phosphine oxide가 전자를 주는 특성이 강하기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 전자수송층인 Alq<sub>3</sub>와 발광층인 DPVBi 사이에 5 nm의 BCP 또는 Ph<sub>3</sub>PO를 삽입하여 전자수송층과 발광층 사이에 삽입된 유기박막이 OLED의 구동전압 특성에 미치는 영향을 조사하였다. BCP를 삽입한 소자는 9 cd/A의 전류효율 및 1,000 cd/m<sup>2</sup>의 휘도에서 10.5 V의 구동전압을 나타내었으며, Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자는 11 cd/A의 전류효율 및 1,000 cd/m<sup>2</sup>에서 8.5 V의 구동전압을 나타내었다. Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자는 BCP를 삽입한 소자에 비해 Alq<sub>3</sub>에서 DPVBi로 전자의 주입이 잘되어 재결합되는 전자가 많아 재결합 효율이 높게 되며, Ph<sub>3</sub>PO를 삽입한 소자에서 전류효율이 높고 구동전압이 낮은 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987).
- [2] S. Y. Kim, D. G. Moon, and J. I. Han, *J. KIEEME*, 21, 173 (2008).
- [3] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 16, 1585 (2004).
- [4] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, 395, 151 (1998).
- [5] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao, M. W. Wu, and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3038 (1998).
- [6] E. I. Haskal, A. Curioni, P. F. Seidler, and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1151 (1997).
- [7] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152 (1997).
- [8] S. Nata, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 197 (2000).
- [9] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 824 (1995).
- [10] J. Kido and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2866 (1998).
- [11] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 139 (2002).
- [12] E. I. Hasakal, A. Curioni, P. F. Seidler, and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1151 (1997).
- [13] Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, S. H. Xu, T. Nagatomo, and O. Omoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 32 (1998).
- [14] H. Aziz and Z. D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2180 (2002).