

BCP 전자수송층 두께가 백색 OLED의 효율 및 발광 특성에 미치는 영향

서유석¹, 문대규^{1,a}

¹ 순천향대학교 신소재공학과

Effects of BCP Electron Transport Layer Thickness on the Efficiency and Emission Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes

Yu-Seok Seo¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a}

¹ Department of Materials Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

(Received October 29, 2013; Accepted November 26, 2013)

Abstract: We have fabricated white organic light-emitting diodes (OLEDs) using several thicknesses of electron-transport layer. The multi-emission layer structure doped with red and blue phosphorescent guest emitters was used for achieving white emission. 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) was used as an electron-transport layer. The thickness of BCP layer was varied to be 20, 55, and 120 nm. The current efficiency, emission and recombination characteristics of multi-layer white OLEDs were investigated. The BCP layer thickness variation results in the shift of emission spectrum due to the recombination zone shift. As the BCP layer thickness increases, the recombination zone shifts toward the electron-transport layer/emission-layer interface. The white OLED with a 55 nm thick BCP layer exhibited a maximum current efficiency of 40.9 cd/A.

Keywords: OLED, White light emission, Multi-emission layer, Electron transport layer, BCP

1. 서론

OLED (organic light-emitting diode)는 양극과 음극 사이에 놓인 유기 박막에서 전자와 정공의 재결합에 의해 발광하는 자발광 소자로, 응답속도가 좋고 시야각 특성이 우수하며 박형으로 제작이 가능하여 디스플레이에 사용되고 있다 [1]. 특히, 백색 OLED는 대면적 고해상도 디스플레이에 적합하고, 면조명에

적합하여 많은 연구가 진행되고 있다 [2]. 백색 OLED를 디스플레이와 조명에 응용하기 위해선 전력 효율이 높아야 하며, 응용 분야에 적합한 파장의 빛을 방출해야 한다. 백색 OLED의 효율은 전자와 정공의 재결합에 의해 형성된 단일항 (singlet) 여기자와 삼중항 (triplet) 여기자를 모두 발광에 이용할 수 있는 인광 발광 재료를 이용함에 의해 향상될 수 있다 [3]. 고효율의 인광 OLED를 얻기 위해 인광 발광 재료를 호스트 (host) 재료에 도핑 (doping)하는 호스트-게스트 (guest) 발광층 구조가 주로 이용되고 있으며 [3], 이러한 호스트-게스트 시스템을 이용하여 고효율의 백색 OLED를 얻기 위한 여러 가지 구조가 연구되고 있다 [4-6]. 가장 간단한 구조로 단일 발광

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

층에 청색, 녹색, 적색 등의 인광 게스트 재료를 도핑하는 구조가 있으나 발광 효율이 낮고 백색 스펙트럼 조절이 쉽지 않은 단점이 있다 [4]. 인광 게스트 재료를 여러 층의 호스트에 도핑하는 다층 발광 구조의 백색 OLED는 효율이 높고 발광 스펙트럼의 조절이 용이하여 많은 연구가 진행되고 있다 [5,6]. 다층 발광 OLED는 단일 호스트를 여러 발광층으로 나누어 백색을 구현하는 방식인 단일 호스트 다층 백색 또는 각 발광층마다 다른 호스트 재료를 사용하는 멀티 호스트 다층 백색 방식이 제안되고 있다 [6]. 단일 호스트 방식은 멀티 호스트 방식에 비하여 구조가 간단하나 효율 및 발광 스펙트럼 조절이 쉽지 않은 단점이 있다. 단일 또는 다층 발광 구조의 OLED를 적층하는 방식의 적층 구조를 이용하여 고효율의 백색 OLED를 제작하는 연구 또한 진행되고 있으나 [7], 적층 구조의 백색 OLED는 구조 및 공정이 복잡하여 제작비용이 높은 단점이 있다.

본 논문에서는 단일 호스트 방식을 이용하여 다층 발광 구조의 인광 백색 OLED를 제작하였다. 단일 호스트 재료로 N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)를 사용하고 청색 인광 게스트 재료로 bis[4,6-difluorophenyl)-pyridinate-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic), 적색 인광 게스트 재료로 tris (2-phenyl-1-quinoline) iridium(III) [Ir(phq)₃]를 사용하였다. 전자수송층으로 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)를 사용하였다. BCP 전자수송층의 두께를 변화시킴에 의해, BCP 두께가 단일 호스트 다층 발광 구조의 인광 백색 OLED의 효율 및 발광 특성, 구동 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

Indium-Tin-Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 백색 인광 OLED를 제작하였다. ITO의 면저항 (sheet resistance)은 10 ohm/sq.이었다. 사진식각 (photo-lithography) 공정을 이용하여 OLED의 양극 ITO 패턴을 형성하였다. ITO 패턴을 acetone, methanol, deionized water를 이용하여 세정한 후 산소 플라즈마 처리를 이용하여 ITO 표면 세정을 진행하였다. ITO 패턴을 세정한 후 진공 증착을 이용하여 유기 박막 및 음극을 증착하였다. 정공수송층으로 1,1-bis[4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl]cyclohexane (TAPC)을 10 nm 증착

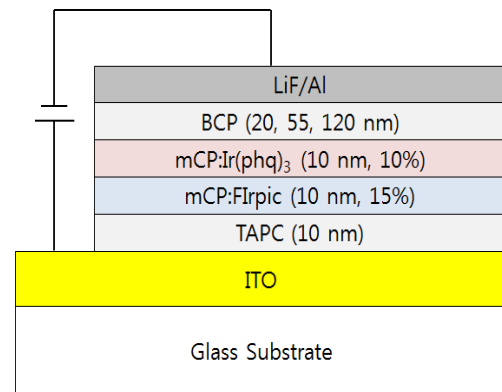


Fig. 1. Device structure of fabricated multi-emission layer white OLED.

하였다. 이 후 호스트 재료인 mCP에 청색 인광 게스트 재료인 FIrpic을 15 wt% 도핑하여 10 nm의 청색 발광층을 형성하고, 호스트 mCP에 적색 인광 게스트 재료인 Ir(phq)₃를 10 wt% 도핑하여 적색 발광층을 형성하였다. 전자수송층 재료로 BCP를 증착하였으며 두께를 20 nm, 55 nm, 120 nm로 변화시켰다. 유기 박막을 증착한 후 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공 증착하여 백색 인광 OLED를 완성하였다. 완성된 백색 OLED의 구조를 그림 1에 나타내었다. 유기물과 금속 음극을 증착하기 위한 진공도는 약 10⁻⁶ Torr이었으며, 유기물 층과 금속 음극의 증착 속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류밀도-전압-휘도, 효율 특성 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터, 포토 다이오드를 이용하였으며, 발광 스펙트럼 및 색좌표 측정을 위해 CS1000 spectroradiometer를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 전자수송층인 BCP의 두께를 20 nm, 55 nm, 120 nm로 변화시키며 제작한 인광 OLED의 휘도에 따른 전류 효율을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/TAPC (10 nm)/mCP:FIrpic (10 nm, 15%)/mCP:Ir(phq)₃ (10 nm, 10%)/BCP (20 nm, 55 nm, 120 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)이다. BCP의 두께가 20 nm인 경우 약 7,000 cd/m²의 휘도까지 휘도가 증가함에 따라 전류 효율이 증가하여 최대 전류 효율은 12 cd/A였으며, 이후 휘도가 증가함에 따라 전류 효율

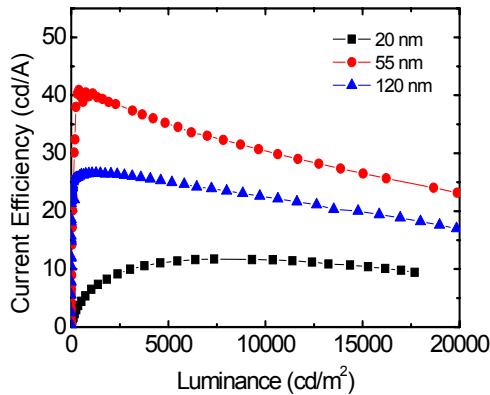


Fig. 2. Current efficiencies as a function of luminance for the multi-emission layer white OLEDs with several thicknesses of BCP layers.

이 서서히 감소하여 17,000 cd/m^2 의 휘도에서 9.5 cd/A 의 전류 효율을 나타내었다. BCP의 두께가 55 nm인 경우 750 nm의 휘도에서 40.9 cd/A 의 최대 전류 효율을 나타내었으며 이후 휘도가 감소함에 따라 서서히 감소하여 20,000 cd/m^2 의 휘도에서 23 cd/A 의 전류 효율을 나타내었다. BCP의 두께가 120 nm일 경우 500~3,000 cd/m^2 의 휘도 구간에서 26 cd/A 의 최대 전류 효율을 나타내었다. 휘도가 증가함에 따른 전류 효율의 증가는 재결합 효율의 증가에 의한 것이며, 최대 전류 효율을 나타낸 이후 휘도에 따른 전류 효율 감소는 삼중항 여기자 간의 상호 작용에 의해 삼중항-삼중항 손실 (triplet-triplet annihilation)에 의한 것이다 [8]. BCP의 두께가 20 nm일 경우 최대 전류 효율은 12 cd/A 였으나, BCP의 두께가 증가함에 따라 최대 전류 효율이 증가하여 BCP의 두께가 55 nm일 경우 최대 전류 효율은 40.9 cd/A 가 되었다. BCP의 두께가 120 nm로 증가하면 최대 전류 효율은 26 cd/A 로 다시 감소한다. 호스트-게스트 시스템의 인광 OLED에서 인광 도판트로부터의 발광은 호스트에서 게스트로의 에너지 전달 또는 게스트에서 전하의 직접 재결합에 의한 것으로 알려져 있으며, mCP를 단일호스트로 사용하고 청색 인광 도판트인 FIrpic과 적색 인광 도판트인 Ir(phq)₃의 농도가 높을 경우 도판트에서의 발광은 주로 전하의 재결합에 의한 것으로 보고되고 있다 [9]. 따라서 BCP 두께 변화에 의한 전류 효율 변화는 재결합되는 영역 및 전자와 정공의 재결합 비율 변화에 의한 것으로 추정된다.

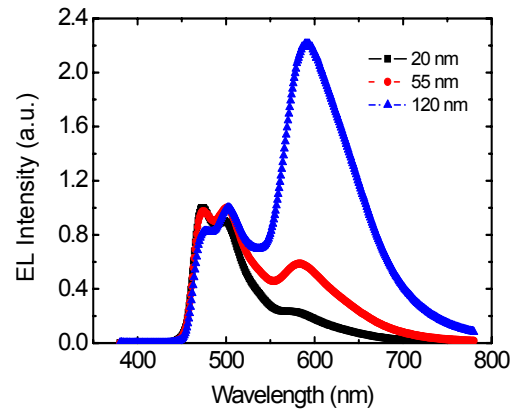


Fig. 3. Electroluminescence spectra for the multi-emission layer white OLEDs with several thicknesses of BCP layers.

그림 3은 BCP 두께를 변화시켜 제작한 인광 OLED의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1,000 cd/m^2 의 휘도에서 EL 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 470 nm, 500 nm 및 590 nm에서의 EL 피크를 볼 수 있다. 470 nm의 피크는 청색 인광 발광 재료인 FIrpic 분자의 삼중항 MLCT (metal to ligand charge transfer)에 의한 것이며, 500 nm에서의 피크는 FIrpic 분자의 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 것이다 [10]. 590 nm에서의 EL 피크는 적색 인광 발광 재료인 Ir(phq)₃ 분자에서의 삼중항 MLCT에 의한 것이다 [11]. BCP의 두께가 20 nm인 경우 FIrpic에서의 발광 피크가 강하게 나타났다. CIE (The Commission Internationale d'Eclairage) 색좌표는 (0.23, 0.38)로 청색에 가까웠다. Ir(phq)₃에서의 발광 피크가 작은 것으로 보아 FIrpic의 삼중항 에너지 준위 (2.62 eV) [12]가 Ir(phq)₃의 삼중항 에너지 준위 (2.1 eV) [11]보다 크에도 불구하고, FIrpic에서 Ir(phq)₃로 에너지 전달이 크게 일어나지 않은 것으로 추정된다. 이러한 결과는 호스트에서 게스트로의 에너지 전달보다는 게스트 분자에서 전자와 정공의 직접 재결합에 의해 FIrpic 및 Ir(phq)₃에서의 발광이 일어남을 나타낸다. 따라서 BCP의 두께가 20 nm일 경우 전자와 정공의 재결합은 FIrpic이 도핑된 발광층에서 주로 일어남을 알 수 있다. BCP의 두께가 증가함에 따라 Ir(phq)₃ 분자에 의한 적색 발광 피크가 증가하며 이는 전자와 정공의 재결합 영역이 Ir(phq)₃가 도핑된 발광층으로 이동함을 의미한다. BCP의 두께가 55 nm, 120 nm일

경우 CIE 색좌표는 각각 (0.32, 0.42), (0.47, 0.43)으로 백색 발광 영역에서 적색 발광 부분이 증가한다. 재결합 영역의 이동은 전자와 정공의 주입 및 이동 특성 변화에 의해 일어난다 [13]. 전자와 정공의 주입 특성은 전극에서의 에너지 장벽과 유기 박막에서의 전기장 분포에 의해 결정된다 [14]. BCP의 두께는 BCP의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 및 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위에 영향을 미치지 않으므로, 전하의 주입 특성은 BCP 두께 변화에 의해 유기박막에 인가되는 전기장의 변화에 의해 결정된다. 그림 3에서 BCP 두께가 얇을 경우 청색 발광 피크가 강한 것으로 보아 BCP의 두께가 얇을 경우 BCP에 인가되는 전기장이 상대적으로 커서 전자의 주입이 상대적으로 많아지게 되고, 이로 인해 FIrpic이 도핑된 영역에서 전자와 정공의 재결합이 일어나는 것으로 판단된다. 또한 BCP 두께 변화는 전하의 이동도에 영향을 미치지 않으므로, 전하가 재결합하기 전까지 발광층 내에서 이동하는 거리가 변화하게 된다. BCP 두께가 얇으면 주입된 전자가 BCP를 통과하는 시간이 짧게 되므로 재결합 전까지 발광층 내에서 이동하는 거리가 상대적으로 길게 될 수 있다. 따라서 BCP의 두께가 얇으면 주입된 전자가 상대적으로 많아 전자와 정공의 재결합 비율이 낮아짐에 의해 전류 효율이 낮게 되며, 재결합 전까지 발광층 내에서 전자의 이동 거리가 증가하여 FIrpic 분자가 도핑된 발광층에서 재결합하는 것으로 판단된다. BCP의 두께가 55 nm로 증가하면 주입되는 전자의 수가 감소함에 의해 전자와 정공의 재결합 효율이 증가하여 전류 효율이 증가함과 동시에, 전자가 BCP를 통과하는 시간이 길어짐에 의해 재결합 전까지 발광층 내에서 전자의 이동거리가 감소하여, 재결합 영역이 BCP와 Ir(phq)₃가 도핑된 발광층의 계면쪽으로 이동하는 것으로 판단된다. 반면, BCP의 두께가 120 nm로 증가하면 전자의 주입이 더욱 감소하여 전자와 정공의 재결합 비율이 다시 낮아지며 Ir(phq)₃가 도핑된 영역에서의 재결합이 증가하는 것으로 판단된다.

그림 4는 BCP의 두께를 변화시켜 제작한 인광 OLED의 전압에 따른 전류 밀도 및 휘도 특성을 나타낸 것이다. BCP의 두께가 얇으면 구동전압이 낮아진다. 예를 들어, BCP의 두께가 20 nm인 경우 10 mA/cm²의 전류 밀도를 얻기 위한 전압은 7.4 V인 반면 BCP의 두께가 55 nm, 120 nm로 증가하면 같은 전류 밀도를 위한 전압은 각각 11.2 V, 13.2 V로 증가

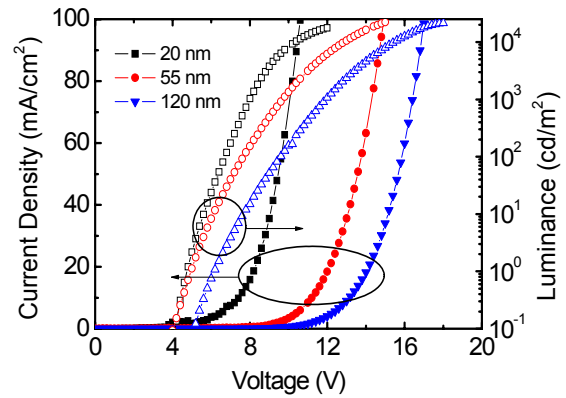


Fig. 4. Current density and luminance curves as a function of voltage for the multi-emission layer white OLEDs with several thicknesses of BCP layers.

한다. BCP의 두께가 얇으면 같은 전압에서 인가되는 전기장이 증가하기 전류 밀도가 증가한다. 휘도의 경우, BCP 두께가 20 nm일 때 1,000 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 전압은 8.0 V인 반면, BCP의 두께가 55 nm, 120 nm로 증가하면 같은 휘도를 얻기 위한 전압은 각각 9.8 V와 12.0 V로 증가한다.

4. 결론

본 연구에서는 정공수송층으로 TAPC, 전자수송층으로 BCP, 호스트로 mCP, 게스트로 FIrpic과 Ir(phq)₃를 사용하여 다층 발광 구조의 인광 백색 OLED를 제작하고 BCP의 두께를 20 nm, 55 nm, 120 nm로 변화시키며 효율 및 발광 특성을 조사하였다. BCP의 두께가 20 nm로 얇을 경우 FIrpic 도핑 영역에서 전하의 재결합이 일어나기 때문에 청색에 가까운 발광 스펙트럼을 나타내었으며, 전자와 정공의 재결합 비율이 낮기 때문에 최대 전류 효율이 12 cd/A로 낮았다. BCP의 두께가 55 nm로 증가하면 Ir(phq)₃ 도핑 영역으로 재결합 영역이 이동함에 의해 적색 발광 피크가 증가하였으며, 전자와 정공의 재결합 비율이 증가하여 최대 전류 효율이 40.9 cd/A로 증가하였다. BCP의 두께가 120 nm로 증가하면 발광층 내에서의 재결합 영역이 BCP에 가까운 쪽으로 더욱 이동하기 때문에 Ir(phq)₃로 인한 적색 발광 피크가 더욱 증가하였으나, 전자의 주입 감소로 인해 전

자와 정공의 재결합 비율이 감소하여 최대 전류 효율이 26 cd/A로 감소하였다.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [2] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 1585 (2004).
- [3] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- [4] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 624 (2004).
- [5] B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **14**, 147 (2002).
- [6] Y. Sun and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 263503 (2007).
- [7] H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **18**, 339 (2006).
- [8] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, *Phys. Rev.*, **B62**, 10967 (2000).
- [9] Y. S. Seo and D. G. Moon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 305101 (2010).
- [10] V. Maiorano, E. Perrone, S. Carallo, A. Biasco, P. P. Pompa, R. Cingolani, A. Croce, R. Blyth, and J. Thompson, *Synth. Met.*, **151**, 147 (2005).
- [11] A. Endo and C. Adachi, *Chem. Phys. Lett.*, **483**, 224 (2009).
- [12] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2082 (2001).
- [13] L. S. Hung and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3209 (1999).
- [14] G. G. Malliaras and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.*, **83**, 5399 (1998).