

고휘도 녹색 인광 OLED 제작에서 전자수송층 처리

장지근[†] · 김원기 · 신상배 · 신현관

[†]단국대학교 전자공학과

Treatments of Electron Transport Layer in the Fabrication of High Luminous Green Phosphorescent OLED

Ji Geun Jang[†], Sang Baie Shin, Hyun Kwan Shin and Won Ki Kim

[†]Department of Electronics Engineering, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

ABSTRACT

New devices with structure of ITO/2TNATA/NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/ETL/LiF/Al were proposed to develop high luminous green phosphorescent organic light emitting diodes and their electroluminescent properties were evaluated. The experimental devices were divided into two kinds according to the material (Alq₃ or SFC137) used as an electron transport layer (ETL). Luminous intensities of the devices using Alq₃ and SFC137 as electron transport layers were 27,500 cd/m² and 51,500 cd/m² at an applied voltage of 9V, respectively. The current efficiencies of both devices were similar as 12.6 cd/A under a luminance of 10,000 cd/m², while showed slower decay in the device with SFC137 as an ETL according to the further increase of luminance. Current density and luminance of the device with SFC137 as an electron transport layer were higher at the same voltage than those of the device with Alq₃ as an ETL.

Key Words : PhOLED, Electron transport layer, Current efficiency, SFC137, Alq₃

1. 서 론

유기화합물에 의한 발광 연구는 1960년대에 안트라센의 발광현상 발견으로부터 시작되었으나, 1987년 미국 코닥사의 Tang등이 적층형 저분자 박막을 이용하여 저전압 구동이 가능한 유기 EL 소자를 개발한 이후 본격적으로 시작되었다[1,2]. OLEDs(organic light emitting devices)는 기본적으로 기관(유리, 플라스틱 등)과 상부 및 하부 전극(양극 및 음극), 그리고 두 전극 사이에 유기물이 삽입된 구조를 갖는다. 유기물은 보통 다층 형태로 정공주입층(HIL, hole injection layer)/정공수송층(HTL, hole transport layer)/발광층(EML, emissive layer)/전자수송층(ETL, electron transport layer)으로 구성된다. 최근까지 양극으로 가장 많이 사용되고있는 재료는 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO)이며, 이 전도체는 가시영역에서 투명하며 일함수가 상대적으로

크다. 음극 재료로는 빛의 반사 특성이 우수하고 일함수가 낮은 LiF/Al이층막을 일반적으로 사용한다. 정공주입층은 양극과 정공수송층 사이에 위치하는데 이는 ITO의 일함수(4.7-5.0 eV)와 정공수송층의 이온화 에너지를 고려하여 양극으로부터 정공수송층으로의 정공주입시 에너지 장벽을 낮춤으로써 구동 전압을 낮추고 소자의 수명을 개선하는 역할을 한다. 정공수송층은 발광층으로 정공의 전달을 용이하게 하며, 전자수송층 역시 발광층과 음극사이에 위치하여 전자의 전달을 용이하게 하여 소자의 발광효율을 개선하는 역할을 한다. 발광층에서는 주입된 정공과 전자가 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하며, 엑시톤의 에너지에 따른 고유한 파장의 빛이 방출된다[3,4].

인광 유기발광소자(phosphorescent OLED, PhOLED)는 일중항과 삼중항 엑시톤 모두로부터 빛을 낼 수 있어 내부 양자효율이 이론적으로 100%에 이르며, 일중항 엑시톤으로부터만 빛이 방출되는 형광 OLED에 비해 약 4 배의 발광 증가를 기대할 수 있다[5,6]. 이러한

[†]E-mail : semicgk@dku.edu

인광 소자의 우수한 발광 특성은 고해상도 저전력 AMOLEDs(active matrix organic light emitting displays) 뿐만 아니라 고휘도 대면적 면광원 개발에 PhOLED의 사용을 적합하게 한다. 그러나 실제 PhOLED에서는 캐리어의 주입 손실과, 비 발광성 엑시톤의 형성, 삼중간-삼중항 소멸 등으로 인해 발광 효율이 크게 감소될 수 있다[7,8]. 또한 삼중항 엑시톤의 확산은 EML 영역 바깥에서 에너지 전이를 일으키거나 비발광성 소멸을 가져와 발광 효율과 색 순도가 저하되기도 한다. 따라서 고효율 인광 소자를 제작하기 위해서는 각 유기막의 재료 선택과 두께 구성을 잘 설계하고, 엑시톤 보호층을 EML 가장자리에 설치하여 삼중항 엑시톤을 발광층 내에 속박할 수 있어야 한다[9,10].

본 실험에서는 CBP:7%Ir(ppy)₃ 발광층을 기반으로 하여 Alq₃[aluminum tris-(8-hydroxyquinoline)](범용 물질)와 SFC137[proprietary material coded by SFC Co](신규 물질)을 전자수송층으로 사용하고, 발광층과 정공수송층 사이에 전자차단 및 엑시톤 보호층으로 TCTA[4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine]를, 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층으로 BCP[2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]를 설치한 ITO/2TNATA/NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/ETL(Alq₃ or SFC137)/LiF/Al 구조의 녹색 인광소자를 제작하고 이들의 전계 발광 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

유리 기판 상에 ITO(sheet resistance: 10Ω/□)를 코팅하고 photolithography공정을 통해 양극 전극을 패터닝(patterning)하였다. 이후 초음파를 이용한 화학적 세정을 실시하고 건조 후 플라즈마 처리실로 옮겨 O₂/Ar = 2/1 혼합가스를 이용하여 150W RF-전력 조건으로 2분간 플라즈마 표면처리 공정을 실시하였다. 기판의 플라즈마 처리는 유기물 증착 전 기판상에 생길 수 있는 오염을 제거하고 유기물과 ITO사이의 계면 접착력을 향상시키며 ITO의 일함수를 증가시켜 양극으로부터 정공주입층으로 정공의 주입장벽을 낮추는 기능을 제공한다. 유기물 증착과 음극전극을 위한 금속물 증착과정은 5 × 10⁻⁸ Torr 이하의 고진공 상태에서 in-situ 방식으로 증착되었으며, 증착장비는 SUNICEL PLUS 200을 사용하였다.

박막 공정으로는 먼저 정공주입층으로 400Å 두께의 2TNATA[4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenyl]를 증착한 후 정공수송층으로 200Å 두께의 NPB[N,N'-bis(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-

4,4'-diamine]를 순차적으로 증착하였다. 다음으로, 전자차단층 및 엑시톤 보호층으로 70Å 두께의 TCTA를 형성하였다. TCTA 층은 밴드 이론에서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 높고 HOMO(highest occupied molecular orbital) 준위가 NPB와 CBP 준위 사이에 위치하여 정공수송층에서 EML로 정공의 주입을 돕고 음극에서 주입되는 전자를 발광층 내에 속박하는 기능을 제공한다. 발광층의 형성 과정에서는 인광 도펀트(Ir(ppy)₃)의 농도를 7%로 유지하면서 200Å 두께의 CBP호스트 층을 형성하였다. 다음으로 정공차단층과 전자수송층으로 BCP와 ETL을 각각 40Å과 300Å 두께로 증착한 후, 시료를 금속 증착실로 옮겨 LiF와 Al을 각각 10Å과 1200Å 두께로 진공 증착하여 음극 전극을 형성하였다.

제작된 소자는 ETL로 사용된 재료(Alq₃ or SFC137)에 따라 두 종류로 구분되며, 단면구조와 레이아웃(layout)을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 단위 소자의 발광 면적은 2 × 2 mm²으로 나타난다.

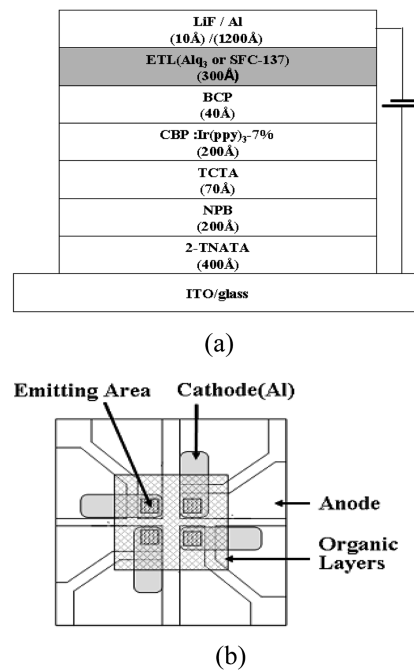


Fig. 1. Figures of the fabricated device: (a) cross sectional view and (b) composite layout.

3. 결과 및 고찰

외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 Polaronix M6100 테스트 장치와 CS-1000 분광복사계(spectro-

radiometer)를 이용하여 J-V(L(current density-voltage-luminance), EL spectral 분포 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색 좌표를 측정하였다.

Fig. 2와 Fig. 3은 ETL 재료에 따른 제작된 소자의 전류밀도(J)-전압(V) 특성과 휘도(L)-전압(V) 특성을 각각 보여주고 있다. Fig. 2를 살펴보면 주어진 인가전압에서 전류밀도는 현재 가장 널리 사용되고 있는 Alq₃와 비교하여 신규 물질인 SFC137을 ETL로 사용한 경우가 전반적으로 높게 나타나고 있다. Fig. 3에서 발광 세기를 비교하면 SFC137을 ETL로 사용한 경우가 상대적으로 더 우수한 휘도 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 9V의 인가전압에서 발광 휘도는 SFC137을 ETL로 사용한 경우 51500 cd/m²로 나타나, Alq₃를 ETL로 사용한 경우(27500 cd/m²)에 비해 약 1.9배의 개선을 보였다. SFC137을 ETL로 사용한 소자에서 전류밀도와 휘도 증가는 SFC137이 Alq₃에 비해 높은 전자 이동도와 음극으로부터 낮은 주입 장벽을 제공하는 재료적 성질에 기인하는 것으로 판단된다.

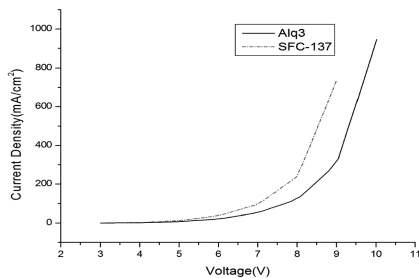


Fig. 2. Current density- voltage characteristics.

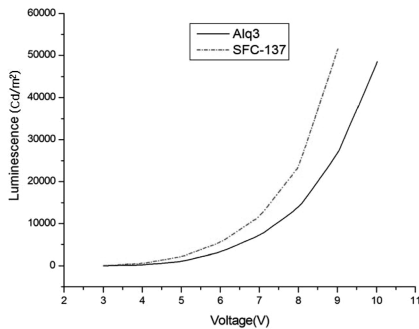


Fig. 3. Luminance-voltage characteristics.

전류효율은 보조층이나 전극구조 등에 따라 구동전압이 다를 경우에도 인가전압에 관계없이 소자의 발광 성능을 알아보는 유용한 파라미터이다. 전류효율은 휘도와 전류밀도의 비로 표현되며, 전류효율 대 휘도 특성의 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면, 주어진 소자에서 전류효율은 전반적으로 휘도가 증가

할수록 감소되는 특성을 보이고 있다. 인광 소자의 고휘도 상태에서 발광효율 감소는 삼중간-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)에 주로 기인하는 것으로 알려져 있다. Fig. 4의 그래프에서 두 소자의 효율 특성을 비교하여 보면, 5,000 ~ 10,000 cd/m²의 범위에서 거의 비슷한 전류효율을 보이다가 휘도가 높아질수록 SFC137을 ETL로 사용한 소자가 더 안정된 효율 감소 특성을 나타내고 있다. 10,000 cd/m² 휘도 상태에서 전류효율은 두 시료에서 12.6 cd/A로 나타났으며, SFC137을 ETL로 사용한 소자의 최대 전류효율은 1800 cd/m² 휘도 조건에서 18.2 cd/A로 나타났다. Alq₃를 ETL로 사용한 소자의 경우 최대 전류효율 같은 휘도에서 15.9 cd/A로 나타났다.

본 연구에서의 ITO/2TNATA/NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/SFC137/LiF/Al 구조를 갖는 녹색 인광소자는 휘도가 매우 높고 효율 안정성이 우수하여 디스플레이 응용뿐만 아니라 고휘도 특성을 요구하는 조명용 광원 개발에도 유용하게 활용될 수 있다.

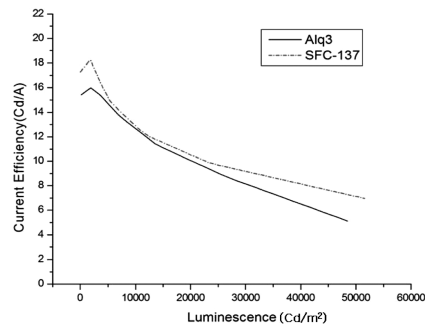


Fig. 4. Current efficiency - luminance characteristics.

Fig. 5는 제작된 소자의 전계발광 스펙트럼 분포이다. 전계발광 스펙트럼에서 SFC137과 Alq₃를 ETL로 사용한 소자들의 중심발광파장은 각각 512 nm와 515 nm로 나타났으며, 최대반폭치(full width at half maximum, FWHM)는 각각 60 nm와 70 nm를 나타내었다. 전계발광 스펙트럼에서 중심발광파장이 짧을수록 진녹색에 가까우며 최대반폭치가 좁을수록 단색성이 우수하게 나타난다. Fig. 6은 CIE 도표 상에서 각 소자들의 색 좌표를 보여주고 있다. Fig. 6에서 SFC137과 Alq₃를 ETL로 사용한 소자들의 색 좌표는 각각 (0.28, 0.63)와 (0.30, 0.61)로 나타났으며 약 80%의 비슷한 색 순도를 나타내었다. 발광 소자의 색 순도(P_c)는 Fig. 6의 백색 좌표(x_w,y_w)로부터 발색점의 좌표(x,y)를 잇고, 이를 연장하여 chromaticity diagram의 둘레와 만나는 점의 좌표를(x₀,y₀)이라 할 때, 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$P_c = [(x,y)-(x_w,y_w)]/[(x_0,y_0)-(x_w,y_w)] \quad (1)$$

CIE를 통한 색 순도는 두 시료에서 비슷하게 나타났으나, 전계발광 스펙트럼에서 진녹색의 중심파장과 상대적으로 좁은 FWHM을 고려할 때 발광 색상에 있어서도 ETL 재료로서 SFC137의 우수성을 확인할 수 있었다. 결과적으로, 녹색 인광소자 제작에서 전자수송층으로 기존의 Alq₃ 대신 SFC137을 사용한 소자는 휘도, 효율 안정성 및 색도 등에서 전계발광 특성의 종합적 개선을 가져왔다. 본 연구에서 제작된 ITO/2TNATA/NPB/TCTA/CBP:7%Ir(ppy)₃/BCP/SFC137/LiF/Al 소자의 9V에서 51500 cd/m²의 발광 휘도는 지금까지 보고된 녹색 인광소자의 휘도 중에서 매우 높은 값의 하나로 평가된다.

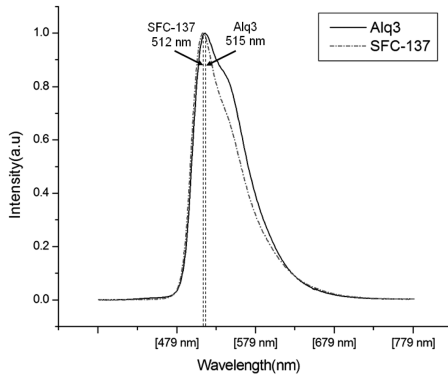


Fig. 5. Electroluminescent Spectra.

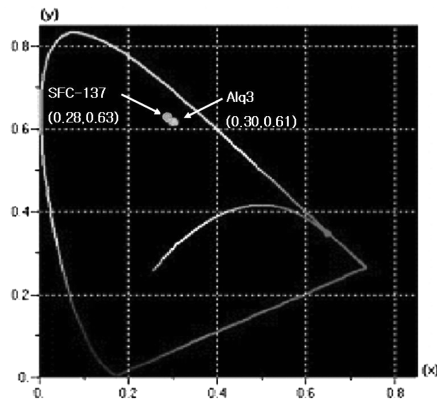


Fig. 6. Color indices on the CIE coordinate.

4. 결 론

인광 유기발광소자는 캐리어의 주입 손실과, 엑시톤의 확산, 삼중간-삼중항 소멸 등으로 인해 발광 효율이

크게 감소될 수 있음으로 고휘도 전계발광 특성을 얻기 위해서는 캐리어의 수송층과 발광층의 구성을 최적화하고 발광층에서 삼중항 엑시톤의 확산 손실을 방지할 수 있는 엑시톤 보호층의 설치가 필요하다.

본 연구에서는 고휘도 녹색 PhOLED를 개발하기 위해 소자 구조를 ITO/2-TNATA(400Å)/NPB(200Å)/TCTA(70Å)/CBP(200Å):7%Ir(ppy)₃/BCP(40Å)/ETL(300Å)/LiF(10Å)/Al로 설계·제작하고 그 전계발광 특성을 평가하였다. 실험 소자에서 TCTA는 발광층을 지나 양극으로 이동하는 전자를 속박하고 Ir(ppy)₃ 삼중항 엑시톤의 확산 손실을 방지하는 보호층으로 사용되었다. 또한, 전자수송층의 재료가 소자 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 ETL로 기존의 Alq₃와 신규 물질인 SFC137을 사용하여 소자를 제작하고 전계발광 특성을 비교해 본 결과, SFC137을 ETL로 사용한 소자가 휘도, 효율 안정성 및 색도 등에서 종합적으로 전계발광 특성의 개선을 나타내었다. 실험 결과, SFC137을 ETL로 사용한 시료는 9V 인가전압에서 740 mA/cm²의 전류밀도와 51500 cd/m²의 발광 휘도를 나타내었으며, 1800 cd/m² 휘도 조건에서 18.2 cd/A의 최대 전류효율을 나타내었다.

본 연구에서 얻어진 10V 이하의 인가전압에서 50,000 cd/m² 이상의 발광 휘도는 CBP:Ir(ppy)₃를 기반으로 한 녹색 인광소자에서 보고된 휘도로서는 매우 높은 값의 하나로 평가된다. SFC137을 ETL로 사용한 시료의 우수한 전계발광 특성은 소자구조 설계에서 발광층과 정공수송층 사이에 TCTA 보호층을 두어 Ir(ppy)₃ 삼중항 엑시톤을 효과적으로 보호하고, 기존의 Alq₃ 보다 높은 전자 이동도와 음극으로부터 낮은 주입 장벽을 제공하는 신규 전자수송층을 적절히 적용하여 얻어지는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
2. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, pp. 4-6, 1999.

3. S.-O. Jeon, Y.-M. Jeon, J.-W. Kim, C.-W. Lee and M.-S. Gong, "Blue organic light-emitting diode with improved color purity using 5-naphthyl-spiro[fluorene-7,90-benzofluorene]", *Org. Electron.*, Vol. 9, pp. 522-532, 2008.
4. Z.G. Soos, S. Mukhopadhyay and S. Ramasesha, "Polar organic films: Transport gap, charge-dipole interaction and electroluminescence of tritolylamine (TTA) derivatives", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 442, pp. 285-288, 2007.
5. V.I. Adamovich, S.R. Cordero, P.I. Djurovich, A. Tamayo, M.E. Thompson, B.W. D'Andrade and S.R. Forrest, "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs", *Org. Electron.*, Vol. 4, pp. 77-87, 2003.
6. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device", *J. of Appl. Physics*, Vol. 90, pp. 5048, 2001.
7. W. Holzer, A. Penzkofer and T. Tsuboi, "Absorption and emission spectroscopic characterization of Ir(ppy)₃", *Chem. Phys.*, Vol. 308, pp. 93-102, 2005.
8. 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 electroluminescent devices", *Nature*, Vol. 395, pp. 151-154, 1998.
9. S. Tokito, T. Lijima, T. Tsuzuki and F. Sato, "High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 2459-2461, 2003.
10. Gang Cheng, Teng Fei, Yi Zhao, Yanxiang Cheng, Yuguang Ma and Shiyong Liu, "Highly efficient white organic light-emitting devices based on a multiple-emissive-layer structure", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 5133-5136, 2008.

접수일자: 2008년 6월 16일, 심사일자: 2008년 8월 4일
게재확정일자: 2008년 8월 22일