

## HTL:EML(DPVBi:NPB)층의 조성비 변화에 따른 청색 유기 발광 소자 개발

### Development of Blue Organic Light-emitting Diodes(OLEDs) Due to Change in Mixed Ratio of HTL:EML(DPVBi:NPB) Layers

이태성<sup>1</sup>, 이병욱<sup>1</sup>, 홍진수<sup>2</sup>, 김창교<sup>1,a</sup>

(Tae-Sung Lee<sup>1</sup>, Byoung-Wook Lee<sup>1</sup>, Chinsoo Hong<sup>2</sup>, and Chang Kyo Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The structure of organic light-emitting diodes(OLEDs) with typical heterostructure consists of anode, hole injection layer, hole transport layer, light-emitting layer, electron transport layer, electron injection layer, and cathode. 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-arnino]-biphenyl(NPB) used as a hole transport layer and 4'4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl(DPVBi) used as a blue light emitting layer were graded-mixed at selected ratio. Interface at heterojunction between the hole transport layer and the electrton transport layer restricts carrier's transfer. Mixing of the hole transport layer and the emitting layer reduces abrupt interface between the hole transport layer and the electron transport layer. The operating voltage of OLED devices with graded mixed-layer structure is 2.8 V at 1 cd/m<sup>2</sup> which is significantly lower than that of OLED device with typical heterostructure. The luminance of OLED devices with graded mixed-layer structure is 21,000 cd/m<sup>2</sup>, which is much higher than that of OLED device with typical heterostructure. This indicates that the graded mixed-layer enhances the movement of carriers by reducing the discontinuity of highest occupied molecular orbital(HOMO) of the interface between hole transport layer and emitting layer.

**Key Words** : Blue organic light-emitting diode, Graded mixed-layer, Heterojunction, NPB, DPVBi

#### 1. 서론

유기발광소자(OLED : organic light-emitting diode)는 낮은 전력소비와 높은 휘도, 높은 명암대조비를 갖고 있기 때문에 1987년에 Tang[1] 등이 다층 유기발광소자를 발표한 이후에 저전압구동, 저소비전력, 발광효율 향상을 포함하는 OLED의 급속한 발전이 이루어져 왔다[1-5].

전형적인 유기발광소자구조는 단일 이종접합(heterojunction) 반도체 LED (light-emitting didoe)

와 유사하다. 전형적인 유기발광소자 구조는 양극(anode), 정공주입층(HIL: hole injection layer), 정공수송층(HTL: hole transport layer), 발광층(EML: emitting layer), 전자수송층(ETL: electron transport layer), 전자주입층(EIL: electron injection layer), 및 음극(cathode)으로 이루어져 있다. 다층 구조의 OLED 소자에서 이종접합구조는 캐리어(carrier)와 엑시톤(exciton)을 구속할 수 있기 때문에 소자의 특성을 향상시키는 효과를 갖고 있다 [1,4]. 그러나 이러한 이종접합구조에서 에너지 장벽은 캐리어의 주입과 수송을 어렵게 하고 접합면에서 공간전하 축적을 일으키게 되어서 소자 특성을 저하시키게 된다[6-9].

본 논문에서는 정공수송층과 발광층사이의 캐리어 이동을 용이하게 위해서 유기발광소자의 구조를

1. 순천향대학교 전자정보공학과

(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

2. 순천향대학교 물리학과

a. Corresponding Author : cckim1@sch.ac.kr

접수일자 : 2008. 7. 1

심사완료 : 2008. 8. 18

청색 발광 재료인 DPVBi (4'4-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl)와 정공 수송 재료로 사용되는 NPB (4,4bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-biphenyl)의 혼합하는 조성비를 일정비율로 점차적으로 변화시키는 구조의 소자를 제작하여 이중접합구조의 불연속계면을 제거하는 효과를 얻어 OLED소자의 특성을 개선시키고자 하였다. 이러한 소자의 특성을 일반적인 이중접합구조의 소자와 비교하였다.

## 2. 실험

유기발광소자 제작을 위한 시료로서 0.7 mm 두께의 유리기판위에 ITO(indium-tin-oxide)가 1200 Å으로 증착된 기판의 ITO 면저항은 30 Ω/□인 유리기판을 준비하여 2차에 걸쳐 소자를 세정하여 사용하였다. 소자의 1차 세정은 ITO 전극의 패턴 공정을 진행하기 전에 (1) 증류수(DI water) (2) 아세톤(acetone) (3) 메탄올(methanol) (4) 에탄올(ethanol) (5) IPA (6) 증류수 순으로 린스(rinse)를 한 후 불활성 기체인 질소를 통하여 수분을 제거한 후 건조오븐에 넣어 건조 시켰다. 소자의 2차 세정은 ITO 전극 패턴을 형성 후에 (1) 증류수 (2) 아세톤 (3) 메탄올 (4) IPA (5) 증류수 순으로 잔여 PR(photoresist) 또는 머립자(particle)를 제거하기 위해 초음파 세척 후 질소로 수분을 제거하고 건조오븐에서 건조시켰다.

ITO와 정공수송층인 NPB 사이의 버퍼층 역할을 해주는 정공주입재료로 starbustamine 계열의 2-TNATA(4,4',4''-trs[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine)를 진공증착하였다. 다음에 정공수송층으로 NPB와 청색발광층으로 DPVBi를 증착한 후에 전자수송층으로 Alq<sub>3</sub>를 증착 후 음극 전극인 Al을 다단계 증착에 의해 진공증착하였다. 음전극인 Al으로부터 전자수송층으로 주입되는 전자의 양을 증가시키기 위해서 Al과 Alq<sub>3</sub>사이에 전자주입재료로 LiF를 진공증착하였다. 모든 증착 공정은 4×10<sup>-6</sup> Torr 이하의 고진공에서 수행 되었다. 유기물 증착 시 속도는 약 0.3~1 Å/s 사이로 조절하였으며, Al 증착 시에는 챔버 내에 높은 열이 발생하기 때문에 열로 인한 유기물의 훼손이 있을 수 있다. 따라서 Al 증착은 유기물과 Al과의 접착력을 고려하여 약 100 Å까지는 약 1~2 Å/s의 낮은 증착률로 증착 시켰고, 이 후로는 5 Å/s 이상으로 빠르게 증착을 하였다.

제작된 소자의 특성 평가를 위한 실험은 Minolta사의 CS-1000 측정 장비를 이용하여 EL 스펙트럼과 색좌표 특성을 평가하였고 Keithley사의 Sourcemeter와 Photodetector를 이용하여 전류밀도-전압-광출력 특성으로부터 외부양자효율 특성을 얻을 수 있다.

이중접합구조의 소자와 DPVB와 NPB가 혼합된 소자의 적층 구조는 표 1과 같다. 그림 1은 전형적인 이중접합구조 유기발광소자와 혼합층구조 유기발광소자의 구조를 보여주고 있다.

표 1. 이중접합 구조 OLED 소자와 혼합층 구조 OLED 소자 분류.

Table 1. Classification of the OLED devices with typical heterostucture and the OLED devices with graded mixed-layer.

소자 분류		소자 구조
이중 접합 구조	A	ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å)/ NPB(300 Å)/DPVBi(150 Å)/Alq <sub>3</sub> (300 Å)/LiF(12 Å)/Al(1500 Å)
	B	ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å)/ NPB(300 Å)/DPVBi(300 Å)/Alq <sub>3</sub> (300 Å)/LiF(12 Å)/Al(1500 Å)
혼합층 구조	C	ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å) NPB:DPVBi(5 %)(300 Å)/ NPB:DPVBi(20 %)(75 Å)/ NPB:DPVBi(35 %)(75 Å)/NPB: DPVBi(50 %)(180 Å)/NPB:DPVBi (90 %)/Alq <sub>3</sub> :NPB(10 %)(260 Å)/ LiF(12 Å)/Al(1500 Å)
	D	ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å) NPB:DPVBi(5 %)(300 Å)/ NPB:DPVBi(20 %)(75 Å)/ NPB:DPVBi(35 %)(75 Å)/NPB: DPVBi(90 %)/Alq <sub>3</sub> :NPB(10 %)(260 Å)/ LiF(12 Å)/Al(1500 Å)

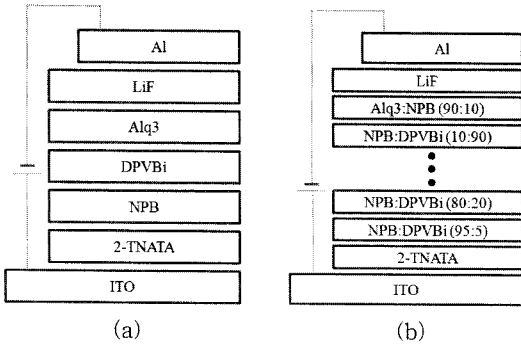


그림 1. 이종접합 구조 OLED 소자와 혼합층 구조 OLED 소자 구조.  
(a) 이종접합구조 OLED 소자(b) 혼합층 구조 OLED 소자

Fig. 1. Schematic view of heterojunction OLED devices and graded mixed-layer OLED devices.  
(a) OLED device with typical hetero-structure (b) OLED devices with graded mixed-layer

### 3. 결과 및 고찰

혼합층 구조 OLED 특성과 비교하기 위해서 전형적인 이종접합구조 OLED 소자의 청색 발광층인 DPVBi의 두께가 150 Å와 300 Å인 소자를 제작하여 발광특성을 조사하였다.

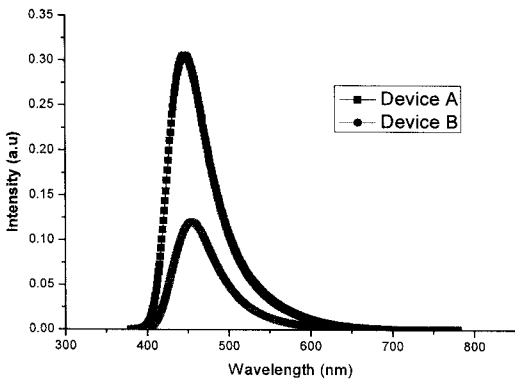


그림 2. DPVBi의 두께가 150 Å와 300 Å인 이종 접합소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 2. EL spectrum of heterojunction OLED devices with thicknesses of DPVBi of 150 Å and 300 Å.

그림 2는 인가전압이 9 V일 때의 ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å)/NPB(300 Å)/DPVBi(x Å)/Alq<sub>3</sub>(300 Å)/LiF(12 Å)/Al(1500 Å) 구조인 소자 A의 정규화된 EL 스펙트럼을 나타낸다. DPVBi가 150 Å의 두께로 제작된 소자의 최대 발광 피크는 446 nm이고, (0.162,0.135)의 색좌표(CIE coordinates)를 보여주었다. DPVBi가 300 Å인 소자 B의 EL 스펙트럼의 최대 발광 피크는 454 nm이고, (0.157,0.139)의 색좌표를 나타내었다. A, B 소자 모두 색좌표상의 blue영역으로 표시되었고, 300 Å의 소자는 150 Å소자보다 greenish-blue영역 쪽으로 약간 color shift 되는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 3은 DPVBi의 두께 변화에 따른 전형적인 이종접합구조 OLED 소자의 전류밀도-전압 관계를 보여주고 있다. DPVBi의 두께가 150 Å인 소자 A가 10 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 6.6 V이고 100 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 8.8 V이었다. DPVBi의 두께가 300 Å인 소자 B가 10 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 인가전압은 7.8 V이었고 100 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 인가전압은 10.2 V이었다.

그림 4는 광출력-전압 관계를 보여주고 있다. 그림으로부터 DPVBi가 150 Å인 소자 A가 1 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 3.8 V이고 100 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 5.7 V이고 1,000 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 7.7 V이었고 DPVBi가 300 Å인 소자 B가 1 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 4.6 V이고 100 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 6.7 V이고 1,000 cd/m<sup>2</sup>를 얻기 위한 전압은 8.9 V이었다. DPVBi 두께의 증가

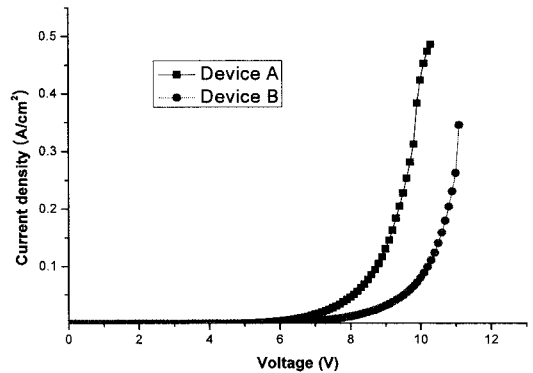


그림 3. DPVBi의 두께가 150 Å와 300 Å인 이종 접합소자의 전류밀도-전압 특성.

Fig. 3. Current density-voltage characteristics of heterojunction OLED devices with thicknesses of DPVBi of 150 Å and 300 Å.

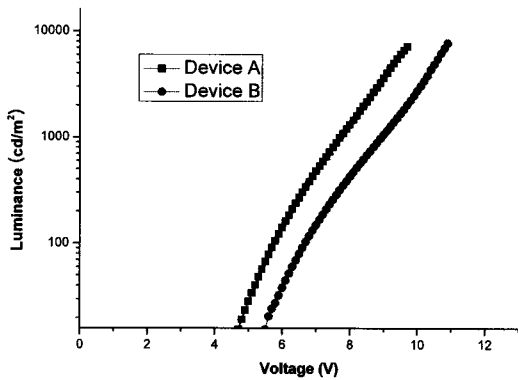


그림 4. DPVBi의 두께가 150 Å과 300 Å인 이종 접합소자의 광출력-전압 특성.

Fig. 4. Luminance-voltage characteristics of heterojunction OLED devices with thicknesses of DPVBi of 150 Å and 300 Å.

는 DPVBi층에서 형성된 여기자가 발광할 확률을 높이기 위한 충분한 공간 확보가 되어 청색 발광을 증가 시킬 것으로 예상하였으나 결과에서 보듯이 DPVBi의 두께가 150 Å, 300 Å의 경우에 약 8,000 cd/m<sup>2</sup>의 동일한 최대 휘도를 나타내고 있다.

이종접합구조의 불연속계면을 제거하는 효과를 얻기 위해서 정공이송층인 NPB층과 청색발광층인 DPVBi층의 혼합비를 점차적으로 변화시켜서 소자를 제작하였다. 그림 5는 ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å)/NPB:DPVBi(95:5)(300 Å)/NPB:DPVBi(80:20)(75 Å)/NPB:DPVBi(65:35)(75 Å)/NPB:DPVBi(50:50)(180 Å)/NPB:DPVBi(10:90)/Alq<sub>3</sub>:NPB(90:10)(260 Å)/LiF(12 Å)/Al(1500 Å)인 소자 C와 소자 C에서 NPB:DPVBi(50%)층을 제거한 ITO(1200 Å)/2-TNATA(150 Å)/NPB:DPVBi(95:5)(300 Å)/NPB:DPVBi(80:20)(75 Å)/NPB:DPVBi(65:35)(75 Å)/NPB:DPVBi(10:90)/Alq<sub>3</sub>:NPB(90:10)(260 Å)/LiF(12 Å)/Al(1500 Å)인 소자 D의 정규화된 EL 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5로부터 소자 C의 최대 발광 피크는 449 nm이고 (0.163,0.143)의 색좌표를 보여주었고 소자 D의 최대 발광 피크는 451 nm의 파장과 (0.163,0.139) 색좌표를 나타내었다. NPB와 DPVBi 혼합층이 적어질수록 더욱 blue에 가까운 색을 얻게 되는데 NPB의 영향에 따라 색순도가 다소 떨어지는 것으로 생각된다.

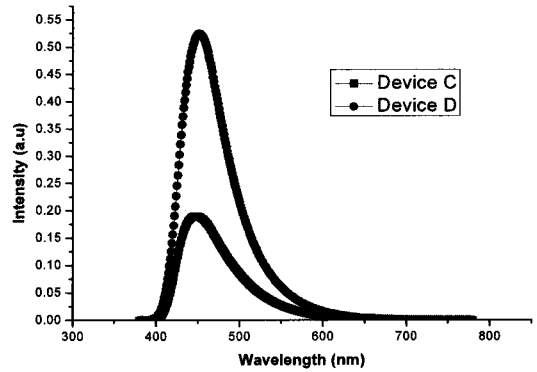


그림 5. 혼합층구조 OLED 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectrum of OLED devices with graded mixed-layer.

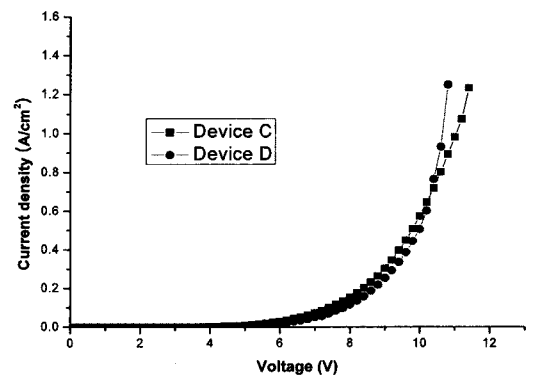


그림 6. 혼합층구조 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성.

Fig. 6. Current density-voltage characteristics of OLED devices with graded mixed-layer.

그림 6은 혼합층구조 OLED 소자 C, D의 전류 밀도-전압 관계를 보여주고 있다. 혼합층구조 소자 C가 10 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 5.0 V이었고 100 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 7.4 V이었고 NPB:DPVBi(50:50)층을 제거한 혼합층구조 소자 D가 10 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 5.6 V이었고 100 mA/cm<sup>2</sup>을 얻기 위한 전압은 7.9 V이었다. 혼합층구조 OLED 소자 C가 더 낮은 전압에서 동일한 전류를 얻는 것을 보여주었다. 이러한 결과는 NPB:DPVBi(50%)를 제거할 경우에 정공의 이동이 NPB:DPVBi(65:35)/NPB:DPVBi(10:90) 층 사이에서 HOMO의 불연속성이 증가하여서 정공의 이동이 어렵기 때문으로 사료된다.

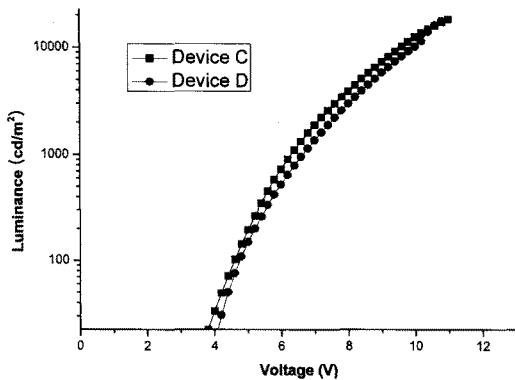


그림 7. 혼합층구조 OLED 소자의 광출력-전압 특성.

Fig. 7. Luminance-voltage characteristics of OLED devices with graded mixed-layer.

그림 7은 광출력-전압 관계를 보여주고 있다. 그림 7로부터 소자 C의  $1 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $2.8 \text{ V}$ 이었고  $100 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $4.5 \text{ V}$ 이고  $1,000 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $6.3 \text{ V}$ 이었다. 반면에 소자 D의  $1 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $3.4 \text{ V}$ 이었고  $100 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $4.7 \text{ V}$ 이고  $1,000 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $6.7 \text{ V}$ 이었다. 혼합층구조 OLED 소자 C의 최대 휘도는  $21,000 \text{ cd/m}^2$ 이고 NPB:DPVBi(50%) 층을 제거시킨 혼합층구조 OLED 소자 D의 최대 휘도는  $17,700 \text{ cd/m}^2$ 으로 소자 C보다 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 NPB:DPVBi(50%)를 제거할 경우에 정공의 이동이 NPB:DPVBi(65:35)/NPB:DPVBi(10:90) 층 사이에서 HOMO의 불연속성이 증가하여서 정공의 이동이 어렵기 때문으로 사료된다. 또한 혼합층구조 OLED 소자의 휘도가 이중접합구조 소자보다 높았다. 혼합층 구조 소자 C와 D의 최대 휘도가 이중접합구조의 A와 B 소자보다 휘도가 높게 나온 것은 혼합층 구조의 소자의 캐리어 이동이 이중접합구조 소자보다 용이하기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 유기발광소자 구조를 청색 발광 재료인 DPVBi와 정공수송층 재료로 사용되는 NPB를 발광층까지 일정 비율로 혼합하여 정공수송층과 발광층 사이의 불연속 계면을 제거하여 유

기발광소자의 발광특성을 개선시키고자 하였다. 이중접합구조의 소자 A, B와 비교하여 EL 스펙트럼은  $450 \text{ nm}$ 과장대로 비슷한 결과를 나타내었으며, 색좌표는 이중접합구조 소자와 혼합구조의 소자가 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이중접합구조 소자 A와 B 각각에서  $100 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $5.7 \text{ V}$ 와  $6.7 \text{ V}$ 이고  $1,000 \text{ cd/m}^2$ 를 얻기 위한 전압은  $7.7 \text{ V}$ 와  $8.9 \text{ V}$ 의 특성을 보인 반면 최적화된 혼합구조 소자 C에서는  $100 \text{ cd/m}^2$ 에서  $4.5 \text{ V}$ , 그리고  $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에서  $6.3 \text{ V}$ 로 이중접합구조 소자보다 전압대비 높은 휘도 특성을 나타내었다. 또한 최적화된 이중접합구조 소자들의 최대 휘도 값은  $7,655 \text{ cd/m}^2$ 인 반면, 최적화된 혼합구조의 소자의 최대 휘도는  $21,000 \text{ cd/m}^2$ 으로 약 2배 이상 증가함을 보였다. 헤테로구조 소자는  $10 \text{ mA}$ 에서  $5.8 \text{ V}$ , 혼합구조의 소자에서는  $10 \text{ mA}$ 에서  $4.9 \text{ V}$ 의 전류밀도차를 보였고, 또한 이중접합구조 소자 A와 B의 동작개시전압은  $1 \text{ cd/m}^2$  기준으로 약  $3.8 \text{ V}$ 와  $4.5 \text{ V}$ 사이인 반면 혼합구조의 소자에서의 동작개시전압은  $1 \text{ cd/m}^2$  기준으로  $2.8 \text{ V}$ 의 저전압 구동을 확인할 수 있었다. 이렇게 혼합구조 소자가 이중접합구조 소자보다 좋은 특성을 보인 것은 정공수송층과 발광층의 혼합비를 점차적으로 변경하여서 HOMO의 불연속성을 개선하여서 캐리어의 이동이 용이하게 되는 것에 의한 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] S. Chen, R. Song, J. Wang, Z. Zhao, Z. Jie, Y. Zhao, B. Quan, W. Huang, and S. Liu, "Improved performances in top-emitting organic light-emitting diodes based on a semiconductor zinc oxide buffer layer", Journal of Luminescence, Vol. 128, No. 7, p. 1143, 2008.
- [3] H.-H. Huang, S.-Y. Chu, P.-C. Kao, and Y.-C. Chen, "High efficiency white organic

- light emitting diodes using Rubrene doped N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine as an emitting layer", *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 16, p. 5669, 2008.
- [4] 오환술, 조재영, 최성신, 강명구, 윤석범, "DPVBi/Rubrene 구조를 사용한 2-파장 방식의 백색유기발광소자의 광학적·전기적 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 2호, p. 217, 2004.
- [5] C.-W. Han, O.-H. Kim, S.-J. Bae, and M.-K. Lee, "15-inch XGA Dual-plate OLED Display (DOD) Based on Amorphous Silicon (a-Si) TFT Backplane", *Proc. of SID 2008*, p. 5, Los Angeles, CA, USA, 2008.
- [6] J.-H. Lee and C.-I. Wu, "Mixed host organic light-emitting devices with low driving voltage and long lifetime", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 103506-1, 2005.
- [7] J. Hao, Z. Deng, and S. Yang, "Relationship between exciton recombination zone and applied voltage in organic light-emitting diodes", *Displays*, Vol. 27, p. 108, 2006.
- [8] A. B. Chwang, R. C. Kwong, and J. J. Brown, "Graded mixed-layer organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 5, p. 725, 2002.
- [9] C.-W. Chen, T.-Y. Cho, and C.-C. Wu, "Fuzzy-junction organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 9, p. 1570, 2002.