

플라스틱 기판상에 적색 OLED 제작과 특성 연구

정진철 · 김형석 · 김원기 · 장지근[†]

[†]단국대학교 전자공학과

Fabrication and Characterization of Red OLED on the Plastic Substrate

Jin Cheol Jeong, Hyeong Seok Kim, Won Ki Kim and Ji Geun Jang[†]

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

ABSTRACT

A high efficient organic red light emitting device with structure of DNTPD/TAPC/Bebq₂ :[(pq)₂Ir(acac), SFC-411]/SFC-137 was fabricated on the plastic substrate, which can be applied in the fields of flexible display and illumination. In the device structure, N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolylamino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine[DNTPD] as a hole injection layer and 1,1-bis-(di-4-tolylaminophenyl) cyclohexane [TAPC] as a hole transport were used. Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato) beryllium complex [Bebq₂] was used as a light emitting host material. The host material, Bebq₂ was doubly doped with volume ratio of 7% iridium(III)bis-(2-phenylquinoline)acetylacetonate[(pq)₂Ir(acac)] and 3% SFC-411[red phosphor dye coded by the proprietary company]. And then, SFC-137 was used as an electron transport layer. The luminous intensity and current efficiency of the fabricated device were 22,780 cd/m² at 9V and 17.3 cd/A under 10,000 cd/m², respectively. The maximum current efficiency of the device was 22.4cd/A under 580 cd/m².

Key Words : red PhOLED, PEN, doubly doped, plastic substrate

1. 서 론

최근 정보화 산업의 발전에 따라 시간과 장소에 구애 받지 않고 보다 많은 정보를 신속하고 편리하게 처리하기 위한 새로운 정보표시소자의 기술 개발이 요구되고 있다. 특히 정보를 우리에게 직접 보여주는 디스플레이 장치는 얇고, 가볍고, 우수한 화질이 요구되며, 연성 전자기술에 대한 관심이 증대됨에 따라 플라스틱 기판을 이용한 연성 유기발광소자(Organic Light Emitting Devices, OLEDs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

OLED는 저전력구동, 자발광, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 이점을 갖고 있으며 플라스틱 기판 등을 이용한 연성 소자의 제작이 가능하여 광범위한 응용성을 갖춤으로써 차세대 디스플레이로서 각광받고 있다[1,2]. 유기발광소자의 연구는 1960년대에 안트라센의 발광현상 발견으로부터 시작되

었으나, 1987년 미국 코닥사의 Tang등이 적층형 저분자 박막을 이용하여 저전압 구동이 가능한 유기 EL 소자를 개발한 이후 본격적으로 시작되었다[3].

OLED는 기본적으로 기판과 상부 및 하부 전극(양극 및 음극), 그리고 두 전극 사이에 유기물이 삽입된 구조를 갖는다. 평판 디스플레이 제작에서 사용되는 기판은 유리판을 이용하지만 연성소자를 제작하기 위해서는 polyethylene terephthalate(PET), polyethylene naphthalate (PEN) 등과 같은 플라스틱 기판의 사용을 사용할 필요가 있다[4].

OLED는 재료의 발광 메커니즘에 따라 형광소자와 인광소자로 구분되는데, 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 효율의 증가를 기대할 수 있다[5,6]. 이러한 인광소자의 우수한 발광특성은 고해상도 저전력 AMOLED(Active Matrix OLED) 뿐만 아니라 고휘도 대면적 면광원 개발에 사

[†]E-mail : semicgk@dankook.ac.kr

용을 적합하게 한다.

그러나 실제 PhOLED에서는 캐리어의 주입 손실과, 비 발광성 엑시톤의 형성, 삼중항-삼중항 소멸 등으로 인해 발광 효율이 크게 감소될 수 있다[7,8]. 따라서 연성 고효율 인광 소자를 제작하기 위해서는 기관의 적절한 선택과 처리뿐만 아니라 다층 유기막의 선택과 구성을 잘 설계하여야 한다.

본 논문에서는 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 PEN 플라스틱 기관을 사용하여 플라즈마 표면처리 기술과 이중 도핑을 이용한 호스트-도펀트 발광 시스템의 구성으로 고효율 연성 적색 PhOLED를 제작하고 이의 전계발광 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

면저항(sheet resistance)이 $15 \Omega/\text{sq}$ 인 ITO 박막이 코팅된 PEN 기관으로부터 포토리소그래피(photo-lithography) 공정을 통해 양극 전극을 패터닝(patterning)한 후 초음파를 이용한 화학 세정을 실시하고 건조 후 플라즈마 처리실로 옮겨 $\text{O}_2/\text{Ar} = 2/1$ 혼합가스를 이용하여 150W RF전력 조건으로 2분간 플라즈마 표면처리를 실시하였다. 기관의 플라즈마 처리는 유기물 증착 전 기관상에 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 증착 과정은 5×10^{-8} Torr 이하의 고진공 상태에서 in-situ 방식으로 증착되었으며, 증착장비는 SUNICEL PLUS 200을 사용하였다.

박막 공정으로는 먼저 정공주입층으로 500\AA 두께의 DNTPD를 증착한 후 정공수송층으로 300\AA 두께의 TAPC를 순차적으로 증착하였다. 다음으로, 발광층의 형성 과정에서는 Bebq_2 를 호스트로 사용하고 인광 도펀트로 $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 와 SFC-411를 호스트에 대한 체적비로 각각 7%와 3% 이중 도핑하여 총 330\AA 두께의 Bebq_2 : [7% $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ +3% SFC-411] 층을 형성하였다. 이중 도핑은 삼중항 에너지가 상대적으로 높은 제 1 인광 도펀트인 $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 에서 장파장 발광의 낮은 삼중항 에너지를 갖는 제 2 인광 도펀트인 SFC-411로 에너지 전이를 가능하게 한다. 이중 도핑 방식에서 제 2 도펀트는 최종 발광체이며, 제 1도펀트는 호스트 에너지를 제 2도펀트로 용이하게 전이해 주는 역할을 한다.

이후 전자수송층으로 SFC-137을 500\AA 두께로 증착하고, 시료를 금속 증착실로 옮겨 LiF와 Al을 각각

10\AA 와 1200 두께로 진공 증착하여 음극 전극을 형성하였다.

Fig. 1은 제안된 소자의 에너지 밴드(energy band) 구조를 보여주고 있다. Fig. 1의 에너지 밴드 구조에서 $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 와 SFC-411의 삼중항 에너지 간격은 각각 2.2 eV 와 2.0 eV 를 나타내고 있다[9,10].

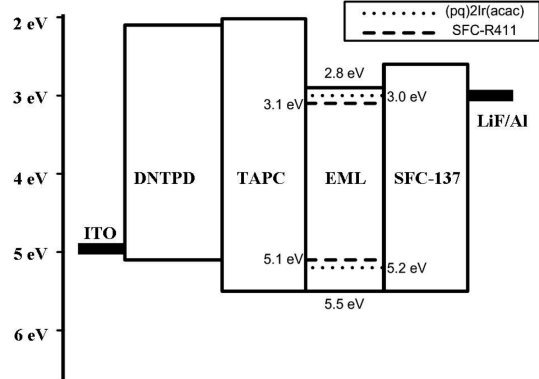


Fig. 1. Energy band diagram of the proposed device.

3. 결과 및 고찰

외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 Polaronix M6100 테스트 장치와 CS-1000 분광복사계(spectroradiometer)를 이용하여 전류밀도(current density, J)-전압(voltage, V)-휘도(luminance, L) 특성, 전계발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼 및 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 색 좌표를 측정하였다.

Fig. 2와 Fig. 3은 제작된 소자의 전류밀도-전압(J-V) 특성과 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 보여주고 있다. Fig. 2의 J-V 관계는 전형적 다이오드 순방향 특성을

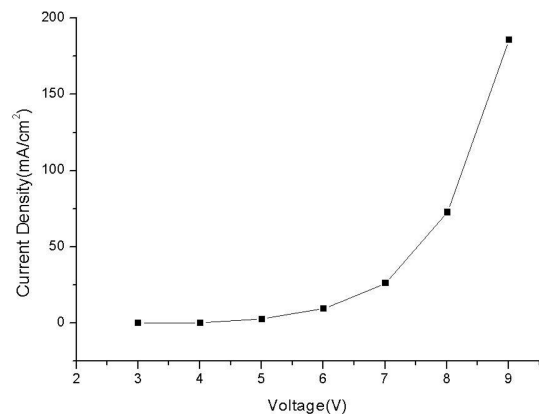


Fig. 2. Current density- voltage characteristics.

보여주고 있으며, 9V 인가전압에서 186 mA/cm²의 전류밀도를 나타내고 있다. OLED는 전류구동형 소자이므로 Fig. 3의 L-V 특성은 Fig. 2의 J-V 특성과 유사한 모양을 갖는다. 제작된 소자는 9V 인가전압에서 22,780 cd/m²의 높은 휘도 특성을 나타내었다.

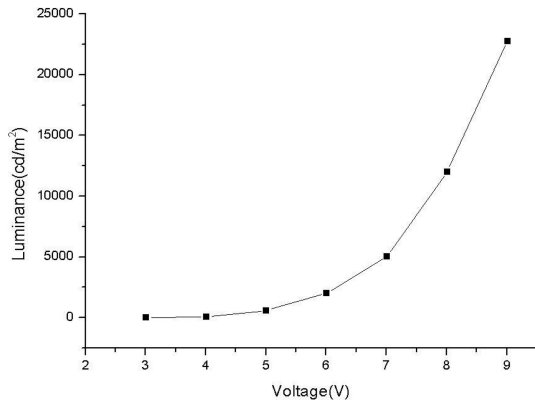


Fig. 3. Luminance-voltage characteristics.

전류 효율은 캐리어 수송층이나 전극구조 등에 따라 구동전압이 다를 경우에도 인가전압에 관계없이 소자의 발광 성능을 알아보는 유용한 파라미터이다. 전류 효율은 발광휘도와 전류밀도의 비로 표현되며, 전류 효율 대 휘도 특성의 그래프를 Fig. 4에 나타내었다.

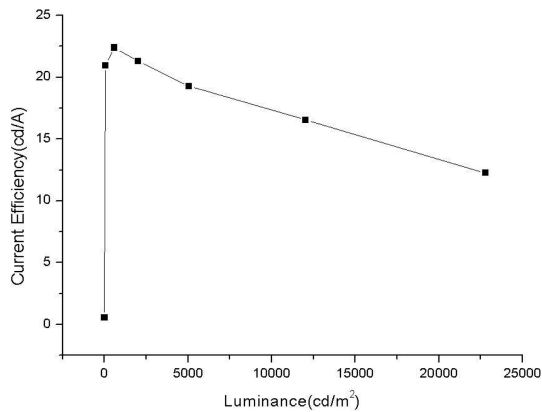


Fig. 4. Current efficiency - luminance characteristics.

Fig. 4에서 전류 효율은 약 580 cd/m² 휘도 상태에서 최대값을 보이다가 이후 휘도가 증가할수록 다소 감소되는 특성을 나타내었다. 인광 소자의 고휘도 상태에서 전류 효율의 감소는 삼중간-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)에 주로 기인하는 것으로 알려져 있다 [11,12]. 제작된 소자의 전류 효율은 10,000 cd/m²에서 17.3 cd/A로 나타났으며, 최대 전류효율은 580 cd/m²

에서 22.4 cd/A로 나타났다. 본 논문에서의 최대 전류 효율은 진 적색을 방출하는 OLED로부터 보고된 값으로는 세계적 수준의 높은 값을 보이고 있다[13]. 더욱이, 실험 소자는 플라스틱 기판상에서 제작되어 디스플레이 응용뿐만 아니라 고휘도 특성을 요구하는 조명용 광원 개발에도 유용하게 활용될 수 있는 독창적 장점을 갖고 있다.

Fig. 5는 제작된 소자의 전계발광 스펙트럼 분포이다.

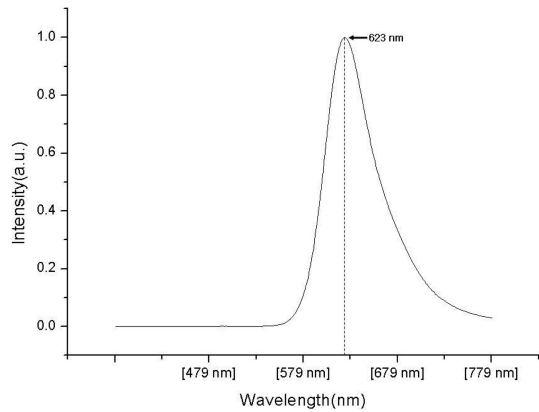


Fig. 5. Electroluminescent Spectra.

Fig. 5의 전계발광 스펙트럼에서 중심 발광 파장은 623 nm로 나타났으며, 최대 반폭치(full width at half maximum, FWHM)는 약 60 nm를 나타내었다. 전계발광 스펙트럼에서 중심 발광 파장이 620 nm~630 nm 범위 위이면 진 적색(deep red)에 가까우며 최대 반폭치가 좁을수록 단색성이 우수하게 나타난다.

Fig. 6은 CIE 도표 상에서 각 소자들의 색 좌표를 보여주고 있다.

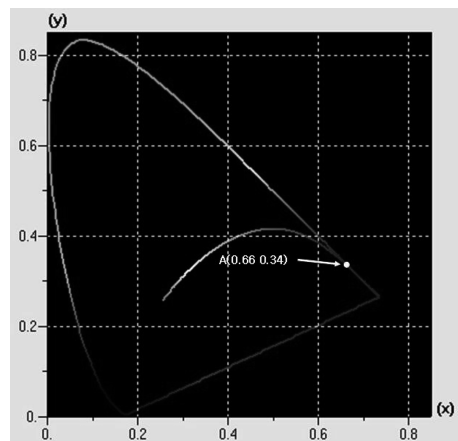


Fig. 6. Color indices on the CIE coordinate.

Fig. 6에서 제작된 적색 인광소자의 색 좌표는 (0.66, 0.34)로 나타났으며 약 90% 이상의 색 순도를 나타내고 있다. 발광 소자의 색 순도(P_c)는 백색 좌표 (x_w, y_w)로부터 Fig. 6의 발색점 좌표(x, y)를 잇고, 이를 연장하여 chromaticity diagram의 둘레와 만나는 점의 좌표를 (x_0, y_0)이라 할 때, 다음의 식으로 구할 수 있다.

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

실험 소자의 CIE(0.66, 0.34)는 천연색 구현을 위한 National Television Standards Committee(NTSC)적색 기준 (0.67, 0.33)에 가까우며, 높은 색 순도와 진 적색의 중심파장, 그리고 비교적 좁은 FWHM을 고려할 때 발광 색에 있어서도 우수한 특성을 보이고 있다. 나아가, 유기물 소자에 있어서 결정적인 결함 요인인 수분에 관련된 기판의 투습도(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)를 살펴보면, PEN 기판은 2 g/m²/day(두께: 0.1 mm 기준)로 보고되고 있다[14].

결과적으로, 본 연구에서 PEN 기판상에 제작된 ITO/DNTPD/TAPC/Bebq₂:[(pq)₂Ir(acac), SFC-

411]/SFC-137/LiF/AI 소자는 지금까지 보고된 플라 스틱을 기반으로 제작된 적색 인광소자 중에서 그 전 계발광 특성이 가장 우수한 사례로 평가되며, 투습성에 대한 안정도와 연성을 갖추고 있어 향후 플렉시블(flexible) 전자소자 응용분야에 기반이 될 것으로 사료 된다. Fig. 7은 제작된 소자가 구부러진 상태에서 발광 되는 사진을 보여 주고 있다.

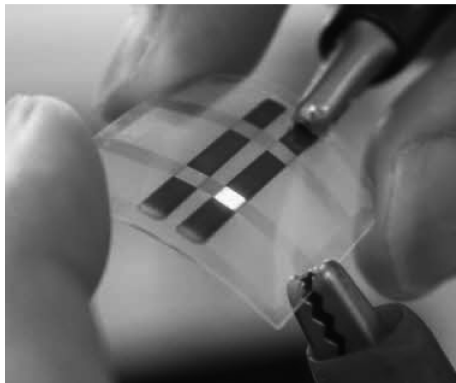


Fig. 7. Photograph of emission from the bended device.

4. 결 론

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

떨어질 수 있으므로, 고휘도 전계발광 특성을 얻기 위해서는 캐리어의 수송층과 발광층의 구성을 최적화하여야 한다. 또한 연성 소자를 구현하기 위해서는 열적 안정성이 높고 투습에 강한 내성을 갖는 투명한 플라 스틱 기판의 사용이 요구된다.

본 연구에서는 연성 적색 PhOLED를 개발하기 위해 PEN 기판을 사용하고 소자 구조를 ITO/ DNTPD/TAPC/Bebq₂:[7% (pq)₂Ir(acac)+3% SFC-411] /SFC-137/LiF/AI 로 제작하여 그 전계발광 특성을 평가하였다. 실험 결과, 제작된 소자는 9V 인가전압에서 186 mA/cm²의 전류밀도와 22,780 cd/m²의 발광 휘도를 나타내었으며, 580 cd/m² 휘도 조건에서 22.4 cd/A의 최대 전류효율을 나타내었다.

제안된 소자는 이중 도핑 방식에 의한 진적색, 고효율 전계발광 특성을 나타내고, 연성을 지니며 4 층의 유기막으로 구성되어 구조가 비교적 간단하므로, 저비용 고성능 플렉시블 디스플레이 및 차세대 조명 개발에 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI 04-01-02)의 지원과 중소기업청 2009산학공동기술개발 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Dong-ming Cheng, Feng-ying Ma, Xing-yuan Liu, "Pure red emission of dye-doped organic molecules from microcavity organic light emitting diode", Optics & Laser Technology, Vol. 39, pp. 720-723, 2007.
2. W.G. Quirino, R.D. Adati, S.A.M. Lima, C. Legnani, M. Jafelicci Jr, M.R. Davolos, M. Cremona, "Electroluminescence of a device based on europium â-diketonate with phosphine oxide complex", Thin Solid Films, Vol. 515, pp. 927-931, 2006.
3. C.W. Tang, S.A. VanSlyke, "Organic electro-luminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
4. Stergios Logothetidis, "Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications", Materials Science and Engineering: B, Vol. 152, pp. 96-104, 2008.
5. Xiong Gong, Jacek C. Ostrowski, Guillermo C. Bazan, Daniel Moses, Alan J. Heeger, "Red electrophosphorescence from polymer doped with iridium complex", Appl. Phys. Lett., Vol. 81, pp. 3711-3713, 2002.

6. Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson, "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine) iridium doped into electron-transporting materials", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 904-906, 2000.
7. Sung Ouk Jung, Yun-Hi Kim, Soon-Ki Kwon, Hyoung-Yun Oh, Jung-Hwan Yang, "New hole blocking material for green-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices", *Organic Electronics*, Vol. 8, pp. 349-356, 2007.
8. M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 10967-10977, 2000.
9. Kyoung Soo Yook, Soon Ok Jeon, Chul Woong Joo, Jun Yeob Lee, "Color stability and suppressed efficiency roll-off in white organic light-emitting diodes through management of interlayer and host properties", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 15, pp. 420-422, 2009.
10. Kyoung Soo Yook, Soon Ok Jeon, Chul Woong Joo, Jun Yeob Lee, Myung Seop Kim, Hong Seok Choi, Seok Jong Lee, Chang-Wook Han, Yoon Heung Tak, "Highly efficient pure white phosphorescent organic light-emitting diodes using a deep blue phosphorescent emitting material", *Organic Electronics*, Vol. 10, pp. 681-685, 2009.
11. A. Köhler, J.S. Wilson, R.H. Friend, "Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials", *Adv. Mater.*, Vol. 14, pp. 701-707, 2002.
12. Hsiao-Wen Hong, Teng-Ming Chen, "Effect of substituents on the photoluminescent and electroluminescent properties of substituted cyclometalated iridium(III) complexes", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 101, pp. 170-176, 2007.
13. Soon Ok Jeon, Kyoung Soo Yook, Chul Woong Joo, Hyo Suk Son, Sang Eok Jang, Jun Yeob Lee, "High efficiency red phosphorescent organic light-emitting diodes using a spirobenzofluorene type phosphine oxide as a host material", *Organic Electronics*, Vol. 10, pp. 998-1000, 2009.
14. Myeon-Cheon Choi, Youngkyoo Kim, Chang-Sik Ha, "Polymers for flexible displays: From material selection to device applications", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 33, pp. 581-630, 2008.

접수일: 2009년 10월 6일, 심사일: 2009년 10월 26일
게재확정일: 2009년 11월 30일