

논문 22-9-14

BCP 두께가 청색 인광 OLED의 전기 및 광학적 특성에 미치는 영향

Effects of BCP Thickness on the Electrical and Optical Characteristics of Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes

서유석¹, 문대규^{1,a}
(Yu-Seok Seo¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a})

Abstract

We have fabricated simple triple-layer blue-emitting phosphorescent organic light emitting diodes (OLEDs) using different thicknesses (25 and 55 nm) of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) electron transport layers. 1,1-bis[4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl]cyclohexane (TAPC), bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic) and N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) were used as hole transport, blue guest and host materials, respectively. The driving voltage, electroluminescence (EL) efficiency and emission characteristics of devices were investigated. The maximum EL efficiency was 20 cd/A in the device with 55 nm BCP layer, which efficiency was about 33% higher than the device with 25 nm BCP layer. The higher efficiency in the 55 nm BCP device resulted from the enhanced electron-hole balance. In the EL spectrum of blue phosphorescent OLED with BCP layer, the relative intensity between 470 and 500 nm peaks was related to the location of emission zone.

Key Words : OLED, Blue, Phosphorescence, Electron transport layer, BCP

1. 서론

1987년 C. W. Tang에 의해 응답특성이 우수하며 시야각이 넓고 효율이 높은 OLED (Organic Light Emitting Diode)가 보고된 이후로 OLED를 디스플레이 및 조명에 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 특히, 인광(phosphorescence) OLED는 재결합에 의해 형성된 단일항(singlet) 여기자와 삼중항(triplet) 여기자가 모두 발광에 기여할 수 있어 높은 양자효율(quantum efficiency)을 얻을 수 있기 때문에 각광받고 있다[3].

청색 인광 OLED는 짧은 파장의 빛을 발광하기 때문에 삼중항 에너지 준위가 높고 밴드갭이 넓은 재료가 게스트(guest) 재료로 사용되고 있다[4]. 따

라서 청색 인광 OLED의 호스트(host) 재료는 게스트보다 삼중항 에너지 준위가 더 높고 밴드갭이 넓은 재료가 일반적으로 사용되고 있다[5]. 예를 들어, 청색 인광 게스트로 주로 사용되는 bis [(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic)은 삼중항 에너지가 2.62 eV, 밴드갭이 2.8 eV로 알려져 있으며[4,6], 호스트 재료로 주로 사용되는 N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)는 삼중항 에너지 준위가 2.9 eV, 밴드갭이 3.5 eV로 알려져 있다[5,7]. 이러한 밴드갭이 넓은 호스트로 인해 전자와 정공의 주입 균형을 맞추기가 쉽지 않게 되며 이는 청색 인광 OLED의 효율을 제한하는 요소가 되고 있다. 따라서 전자와 정공의 재결합 효율을 증가시키기 위하여 정공주입층(Hole Injection Layer, EIL), 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL), 전자저지층(Electron Blocking Layer, EBL), 발광층(Emission Layer, EML), 정공저지층(Hole Blocking Layer, HBL), 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL) 등 많은 수의

1. 순천향대학교 디스플레이신소재공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

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

접수일자 : 2009. 7. 9

1차 심사 : 2009. 8. 6

심사완료 : 2009. 8. 11

유기물 층을 사용하는 구조가 적용되고 있으며[8], 이는 인광 OLED의 응용을 제한하는 요소가 되고 있다.

본 논문에서는 청색 인광 OLED의 구조를 단순화하기 위해 정공수송층, 발광층, 전자수송층 만을 사용하였으며, 전자수송층으로 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)을 사용하여 전자와 정공의 재결합 효율을 조절하였다. BCP는 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 크기 때문에 정공저지층으로 주로 사용되는 물질이나[9], 전자 수송 능력이 있어 전자수송층으로도 사용된다[10]. 따라서 BCP를 전자수송층으로 사용하면 정공을 발광층 내에 가둘 수 있으며, BCP의 두께를 조절하면 발광층 내로 주입되는 전하의 균형을 조절할 수 있어 단순한 구조를 사용함에도 불구하고 높은 효율의 청색 인광 OLED를 구현할 수 있다.

2. 실험

면저항 10 Ω/□의 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 청색 인광 OLED를 제작하였다. OLED의 양극을 형성하기 위해 photo-lithography 공정을 이용하여 ITO 패턴을 형성하였다. 이후 isopropyl alcohol을 이용하여 세정한 후 진공증착(vacuum evaporation)을 이용하

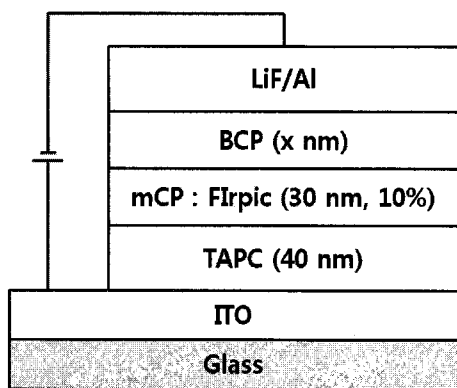


그림 1. BCP 전자수송층을 사용한 청색 인광 OLED의 소자 구조.

Fig. 1. The device structure of blue phosphorescent OLEDs with BCP electron transport layers.

여 유기물을 증착하였다. 정공수송층으로 1,1-bis[4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl]cyclohexane (TAPC)를 40 nm 증착하였다. 이 후 청색 인광 소자의 호스트 재료로 mCP를, 게스트 재료로 10 wt%의 FIrpic을 동시에 증착하였다. mCP:FIrpic 층의 두께는 30 nm로 고정시켰다. 전자수송층으로 두께 25 및 55 nm의 BCP를 증착한 후, 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공증착하여 청색 인광 OLED를 완성하였다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 청색 인광 OLED의 소자 구조를 나타내었다. 유기물과 금속을 증착하기 위한 진공도는 약 10⁻⁶ torr였으며, 유기물 층과 금속의 증착속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류-전압-휘도 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터, 미놀타 CS1000 spectroradiometer 및 포토다이오드를 이용하였다. 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼 또한 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 청색 인광 OLED 소자에 사용된 유기물의 삼중항 에너지 준위를 나타내었다. 소자 구조는 ITO/TAPC (40 nm)/mCP : FIrpic (30 nm, 10%)/BCP (x nm)/LiF/Al 이었다. 청색 인광 게스트인 FIrpic은 삼중항 에너지 준위가 2.62 eV[4]인 반면, 호스트인 mCP는 2.90 eV[5]이기 때문에 발광층 내에서 생성된 삼중항 여기자는 FIrpic으로 효율적인 에너지 전달이 일어날 수 있으며, FIrpic

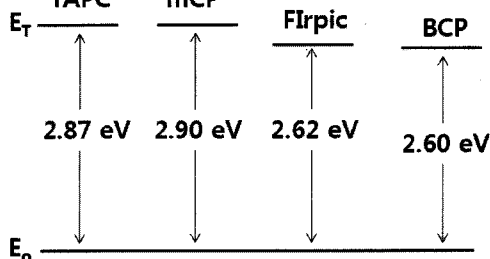


그림 2. 청색 인광 OLED를 위한 유기물의 삼중항 에너지 준위.

Fig. 2. Triplet energy levels of organic materials for blue phosphorescent OLEDs.

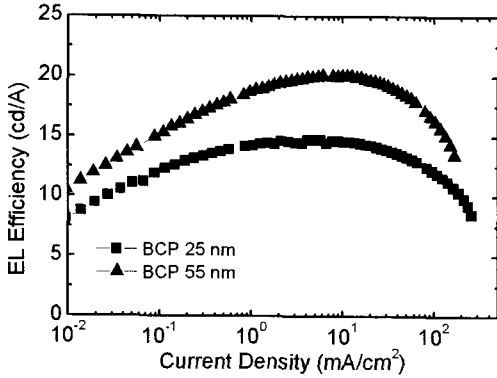


그림 3. 25 및 55 nm 두께의 BCP 전자수송층 이
용한 청색 인광 OLED의 전류밀도에 따
른 EL 효율 특성.

Fig. 3. EL efficiency characteristics as a
function of current density for the blue
phosphorescent OLEDs with 25 and 55
nm thick BCP electron transport layers.

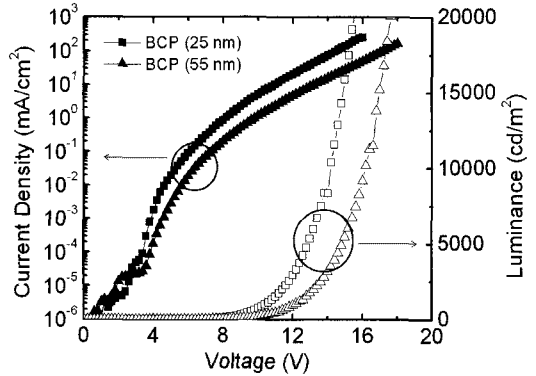


그림 4. 25 및 55 nm 두께의 BCP 전자수송층 이
용한 청색 인광 OLED의 전압에 따른 전
류밀도 및 휘도 특성.

Fig. 4. Current density-voltage-luminance charac-
teristics for the blue phosphorescent
OLEDs with 25 and 55 nm thick BCP
electron transport layers.

으로부터 mCP 호스트로 역 에너지 전달이 쉽게 일어나지 않는다. 또한 정공수송층으로 사용된 TAPC와 전자수송층으로 사용된 BCP의 삼중항 에너지 준위는 각각 2.87[11]과 2.6 eV[8]이기 때문에 발광층 내에서 생성된 FIrpic 삼중항 여기자는 발광층 내에 갇혀, 삼중항 여기자의 손실이 거의 일어나지 않는다. 따라서 청색 인광 소자의 효율은 전자와 정공의 재결합 효율에 의해 주로 영향을 받게 된다.

그림 3은 BCP 전자수송층의 두께를 달리하여 제작한 청색 인광 OLED의 전류밀도에 따른 EL 효율을 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가함에 따라 EL 효율이 증가하다 1~20 mA/cm² 이상의 전류밀도에서 삼중항 여기자가 서로 반응하여 소멸되는 삼중항-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)로 인해 EL 효율이 감소한다[12]. 그림에서 알 수 있듯이 최대 EL 효율은 BCP 두께에 영향을 받는다. BCP 두께가 25 nm인 소자는 최대 EL 효율이 15 cd/A이며, 55 nm의 BCP를 사용한 소자는 최대 20 cd/A의 EL 효율을 나타내어, 55 nm BCP 소자는 25 nm BCP 소자에 비해 최대 EL 효율이 33% 향상되었다. 그림 2에서 설명한 바와 같이 BCP 두께 변화에 의해 삼중항 여기자의 손실 조건은 변화하지 않으므로, BCP 두께 변화에 의한 EL 효율의 변화는 전자와 정공의 재결합 효율 변

화에 의한 것으로 판단된다. 전자와 정공의 재결합 효율은 mCP 발광층 내로 주입되는 전자와 정공의 비율에 의해 결정되며, 전자와 정공의 주입은 에너지 장벽 및 전기장에 의해 결정된다. BCP의 HOMO 에너지 준위는 2.9 eV로 알려져 있으며 두께 변화에 의해 변하지 않으므로[9], BCP 두께 변화에 의해 전하 주입에 대한 에너지 장벽은 변하지 않는다. 따라서 55 nm BCP에서 EL 효율 증가는 전기장 변화로 인한 전자와 정공의 균형 증가에 의한 것으로 사료된다.

그림 4는 25 및 55 nm 두께의 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 전압에 따른 전류밀도 및 휘도 특성을 나타낸 것이다. BCP 두께가 증가함에 따라 구동전압이 증가한다. 예를 들어, 25 nm BCP 소자는 100 mA/cm²의 전류밀도를 얻기 위해 14.6 V가 필요한 반면, 55 nm의 소자는 같은 전류를 얻기 위해 17.2 V가 필요하다. 또한 25 nm BCP 두께의 청색 인광 OLED는 1 cd/m²의 휘도를 위한 발광개시전압(turn-on voltage)이 4.8 V이었으며 1000 cd/m²의 휘도를 위한 구동전압은 10.4 V를 나타내었다. 반면, 55 nm BCP 두께의 소자는 발광개시전압이 5.6 V, 1000 cd/m²의 휘도를 위한 전압이 12.0 V로 25 nm BCP 소자에 비해 약 1.6V 구동전압이 높았다. 25 및 55 nm의 소자는 상대적으로 구동전압이 높은 데, 이는 플라즈마 처리

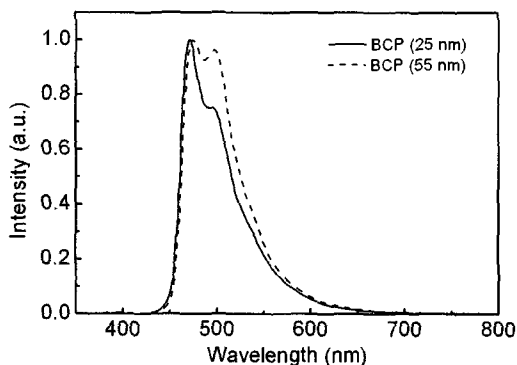


그림 5. 25 및 55 nm 두께의 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectra of the blue phosphorescent OLEDs with 25 and 55 nm thick BCP electron transport layers.

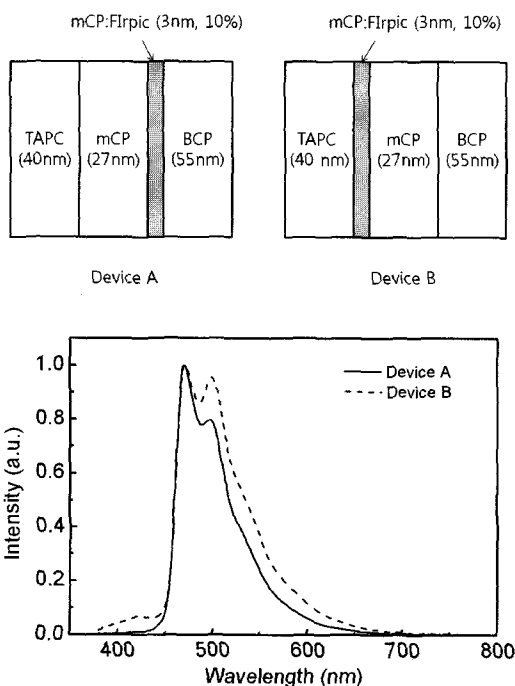


그림 6. 도핑층의 위치를 달리하여 제작한 소자 A와 B의 EL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectra of the device A and B. Flrpic doped layer is adjacent to the BCP (device A) and to the TAPC layers (device B).

등의 구동전압을 감소시키는 처리는 하지 않았기 때문이며, TAPC 및 mCP 발광층이 상대적으로 두껍기 때문이다.

그림 5에 25 및 55 nm 두께의 BCP 전자수송층을 이용한 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼을 나타내었다. EL 스펙트럼은 470 nm에서 강한 피크를 나타내고 있으며 500 nm에서 두 번째 피크를 볼 수 있다. 470 nm에서 강한 피크는 Flrpic 삼중항의 MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)에 의한 발광이며, 500 nm에서의 피크는 Flrpic π - π^* 리간드에 의한 발광으로 알려져 있다[13]. 55 nm BCP를 사용한 소자는 25 nm BCP를 사용한 소자에 비해 500 nm에서의 피크가 강하게 나타난다. 이에 대한 이유는 명확치 않지만 발광층의 위치 변화로 인한 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 그림 6과 같이 두 종류의 소자를 제작하였다. 소자 A는 mCP와 BCP 층의 계면 쪽 3 nm에 Flrpic을 도핑하였으며, 소자 B는 mCP와 TAPC 층의 계면 쪽 3 nm에 Flrpic을 도핑하였다. Flrpic에 의한 발광층의 두께가 3 nm 이므로 소자 A에서 Flrpic에 의한 발광은 mCP와 BCP의 계면 부근에만 일어나는 반면, 소자 B는 mCP와 TAPC의 계면 부근에서만 Flrpic에 의한 발광이 일어난다. 그림 6에 소자 A와 소자 B에 대한 EL 스펙트럼 변화를 나타내었다. 그림에서 소자 B는 500 nm EL peak 상대 강도가 소자 A에서보다 강한 것을 알 수 있으며, 이로부터 발광 위치 변화는 500 nm EL peak 강도를 변화시키는 것을 알 수 있다. 이러한 발광 위치에 따른 500 nm EL peak 강도 변화는 발광 위치로부터 전극간의 거리 변화에 의한 빛의 간섭 현상 변화로 인한 것으로 추정된다. OLED는 금속 전극과 ITO 사이에 발광층이 놓여 있는 구조로 되어 있으므로, 발광층에서 생성된 빛은 반사 특성이 우수한 금속 전극에 의해 반사되며 이에 의한 간섭 현상이 일어난다[14]. 따라서, 발광층의 위치가 변화하면 반사 전극에 의한 간섭 현상이 변화하며 이에 의한 EL peak의 강도 변화가 일어나는 것으로 추정된다[15].

4. 결론

본 연구에서 전자수송층인 BCP의 두께를 달리 하여 3층 유기물 구조의 청색 인광 OLED를 제작하고 효율 및 구동 특성, 발광 특성을 조사하였다. 55 nm BCP를 사용한 소자는 25 nm BCP를 사용

한 소자에 비해 구동전압이 높았으나, 전자와 정공의 균형적 주입에 의해 EL 효율이 향상되었다. BCP 전자수송층은 청색 인광 OLED의 EL 스펙트럼에 영향을 미쳐 55 nm BCP를 사용한 소자는 25 nm BCP를 사용한 소자에 비해 500 nm 부근의 EL 피크가 강하게 나왔다. 3 nm 두께의 FIrpic을 TAPC와 BCP 쪽의 mCP에 부분 도핑하여 발광층의 위치와 500 nm EL peak의 강도와의 관계를 조사하였다. 부분 도핑한 청색 인광 소자의 EL 스펙트럼으로부터, 470 nm와 500 nm EL 피크의 상대 강도는 발광층의 위치 변화에 따른 빛의 간섭현상 변화에 의한 것으로 판단되었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] 정동희, 김상걸, 홍진웅, 이준웅, 김태완, "버퍼층과 음전극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 5호, p. 409, 2003.
- [3] 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 electroluminescence", *Nature*, Vol. 395, p. 151, 1998.
- [4] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic crystals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 13, p. 2082, 2001.
- [5] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, "Blue electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 15, p. 2422, 2003.
- [6] D. R. Whang, Y. You, S. H. Kim, W. I. Jeong, Y. S. Park, J. J. Kim, and S. Y. Park, "A highly efficient wide-band-gap host material for blue electrophosphorescent light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, p. 233501, 2007.
- [7] H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. K. Cohen, and S. R. Forrest, "White stacked electrophosphorescent organic light-emitting devices employing MoO₃ as a charge-generation layer", *Adv. Mater.*, Vol. 18, p. 339, 2006.
- [8] J. Lee, N. Chopra, S. H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, and J. Shi, "Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 123306, 2008.
- [9] I. G. Hill and A. Kahn, "Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuprine", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 8, p. 4515, 1999.
- [10] Y. Li, K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung, and J. Shi, "An efficient pure blue organic light-emitting device with low driving voltages", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 18, p. 1317, 2002.
- [11] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 12, p. 7798, 2004.
- [12] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. transient analysis of triplet-triplet annihilation", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 16, p. 10967, 2000.
- [13] V. Maiorano, E. Perrone, S. Carallo, A. Biasco, P. P. Pompa, R. Cingolani, A. Croce, R. I. R. Blyth, and J. Thompson, "White, phosphorescent, wet-processed, organic light-emitting diode, on a window-glass substrate", *Synth. Met.*, Vol. 151, p. 147, 2005.
- [14] B. Ruhstaller, T. Beierlein, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, "Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light emitting-devices", *IEEE J. Sel. Topic. Quant. Electron.*, Vol. 9, p. 723, 2003.
- [15] J. Lee, N. Chopra, and F. So, "Cavity effect on light extraction in organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 033303, 2008.