

### 3-유기층 구조를 갖는 고효율 청색 유기발광소자

장지근<sup>†</sup> · 지현진 · 김 현 · 김재민

<sup>†</sup>단국대학교 전자공학과

## High Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diode with Three Organic Layer Structure

Ji Geun Jang<sup>†</sup>, Hyun Jin Ji, Hyun Kim and Jae Min Kim

<sup>†</sup>Department of Electronics Engineering, Dankook University

#### ABSTRACT

Simple and high efficiency blue organic light-emitting diodes with three organic layers of N, N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolylamino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine[DNTPD]/1,1-bis-(di-4-polya-minophenyl)cyclohexane[TAPC] / electron transport material [ET-137] were fabricated and their electroluminescent characteristics were evaluated according to the TAPC thickness variation in a range of 50~300 Å. Electroluminescence spectra of the devices with structure of DNTPD/TAPC/ ET-137 showed all the same central emission wavelengths of 455 nm under an applied voltage of 7V, which were similar with that of the device with ET-137 only. On the other hand, the electroluminescence spectra of the device with structure of DNTPD/ET-137 without TAPC layer showed double emission peaks at the wavelengths of 455 nm and 561 nm under an applied voltage of 7V. In the devices with structure of DNTPD/TAPC/ET-137, single peak blue emission was not maintained in the device with 50Å-thick TAPC above 8V by the formation of exciplex. In the device with 300 Å-thick TAPC, however, single peak blue emission was maintained until 10 V. According to the thickness increase of TAPC in the fabricated devices, the current density and luminance decreased, but the luminous efficiency and roll-off characteristics were improved.

**Key Words** : Blue OLED, Exciplex, Luminance, Current efficiency, Efficiency roll-off.

#### 1. 서 론

유기발광다이오드 (Organic Light Emitting Diode: OLED)는 가시영역에 걸쳐 높은 발광효율을 갖고 다양한 색상의 발광을 나타낼 수 있기 때문에 친환경 고체 조명 뿐만 아니라 천연색 디스플레이 (full-color display)의 응용소자로 활용되고 있다[1-3]. 일반적으로 OLED 구조에서는 전계발광특성의 개선을 위해 캐리어(carrier)의 수송층과 발광층이 구분되어 사용되고 4층 이상의 다층 유기막 형태를 갖는다[4-6]. 또한 발광층은 호스트-도펀트 (host-dopant) 시스템을 이루고 있어, 소자 제작에 많은 종류의 유기 재료들이 사용되며 구조가

복잡한 문제점이 있다. OLED의 개발 수준을 살펴보면, 적색과 녹색에 비해 청색 발광의 기술 수준이 현저히 떨어지고 있다. 특히, 고효율 진청색 OLED의 개발 사례는 매우 드물게 나타나고 있다[7,8]. 호스트-도펀트 시스템을 이용하여 발광층을 구성할 경우, 엑시톤 소광 (exciton quenching) 현상을 줄여 발광 효율을 높일 수는 있으나[9,10], 호스트에서 도펀트로 에너지 전이를 이용해야 함으로 높은 에너지의 고휘도 청색 발광을 얻기가 어렵다. 왜냐하면 발광에 기여하는 도펀트의 여기 에너지가 크면 호스트의 여기 에너지는 더 커야 함으로, 호스트-도펀트 시스템의 진청색 발광에서는 높은 에너지 갭(energy gap)의 호스트 사용이 요구된다. 높은 에너지 갭의 호스트 사용은 결과적으로 전자 및 정공 수송층과 발광층 경계에서 캐리어의 주입장벽을 높인다. 또한 청색 빛은 에너지가 높아 빛이 방출되어 투

<sup>†</sup>E-mail : wangcho@dankook.ac.kr

명 전극으로 나오기까지 다른 유기층에서 흡수 손실이 일어날 수 있다.

본 연구에서는 전자수송층과 발광층을 하나로 하고 발광층에서 호스트-도펀트 시스템을 갖추지 않은 새로운 간단한 구조의 소자, DNTPD/TAPC/ET-137의 3-유기층 고효율 진청색 OLED를 제작하였다. 실험에서 사용된 재료들은 모두 상업적으로 이용되고 있는 유기물이며, ET-137는 photoluminescence (PL) 특성에서 436 nm의 중심 파장을 갖는 전자전달성 물질이다. DNTPD와 TAPC는 정공주입층과 정공수송층으로 각각 사용된다. TAPC는 정공수송층으로, HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위가 5.3 eV, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 1.8 eV, 정공 이동도가  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 인 물질 특성을 갖는다[11, 12].

## 2. 실험과정

소자 제작을 위한 기판으로는 면저항이  $12\Omega/\square$ 인 ITO가 코팅된 유리판을 사용하였다. 먼저 포토리소그래피 방식으로 ITO 패턴을 만든 후 메탄올, 이소프로필 알코올에서 순차적으로 초음파 세척을 하였다. 유기 박막을 증착하기 위한 전 단계의 마지막 과정으로 시편을 glove 상자에서 PT (plasma treatment) 실로 옮겨 2분간 플라즈마 ( $\text{O}_2/\text{Ar}$  혼합비= 2/1, RF 전력: 150W) 처리하였다. OLED 제작에서 선행 플라즈마 처리는 양극으로부터 정공주입 장벽을 낮추고, 표면 오염제거 및 ITO와 유기막과의 접착력을 개선시켜 준다[13]. 유기 박막과 금속의 형성은 모두  $5 \times 10^{-8}$  Torr 이하의 고진공 상태에서 in-situ 방식으로 증착하였다. 유기물 증착과 정에서는 시료를 OC(organic chamber)로 옮기고, 먼저 정공주입층으로 500 두께의 DNTPD를 증착하였다. 다음은 정공 수송과 exciplex 방지층으로 TAPC를 각 시료에 따라 0 Å, 50 Å, 100 Å, 200 Å, 300 Å의 두께로 구분해서 증착하였다. 이 후 전자 수송과 발광층으로 500 Å 두께의 ET-137을 증착하였다. 공정의 마지막 단계로 10 Å 두께의 LiF와 1200 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극 전극을 형성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

제안된 구조에서 음극으로부터 주입된 전자들은 ET-137과 TAPC 경계에서 큰 LUMO 장벽 ( $\sim 0.8 \text{ eV}$ ) 때문에 ET-137 영역에 갇혀지고 양극으로부터 정공의 빠른 이동으로 인해, 엑시톤의 형성은 주로 TAPC와 ET-137의 경계에 근접한 ET-137 영역에서 나타난다. 만일 제

안된 구조를 더욱 간단히 하기 위해 DNTPD의 사용 없이 TAPC만을 정공 주입 및 수송 층으로 사용하면, TAPC의 높은 HOMO 준위로 인해 양극으로부터 정공 주입이 어려워 발광 효율이 크게 감소된다. 반면에 TAPC를 포함하지 않고 정공 주입 및 수송 층으로 DNTPD만을 사용하면, DNTPD와 ET-137의 경계 부근에서 엑시플렉스 (exciplex)의 형성으로 다른 색의 발광이 일어날 수 있다.

Fig. 1은 실험에 사용된 유기물 재료의 에너지 준위 도표와 DNTPD/ET-137와 DNTPD/TAPC/ET-137 구조에서 엑시톤의 형성과 발광을 보여주고 있다. DNTPD/ET-137 구조에서는 ET-137 영역에서 형성된 엑시톤과 DNTPD와 ET-137 경계 부근에서 만들어지는 exciplex로부터 오는 두개의 독특한 발광을 보여주고 있다. 이에 비해 DNTPD/TAPC/ET-137 구조는 오직 ET-137 안에서 만들어지는 한 종류의 엑시톤으로부터 발광이 일어나고 있다. 제작된 소자들의 전계발광 특성을 평가하기 위해, 외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 Polaronix M6100 테스트 장치와 CS-1000 분광복사계를 이용하여 전류밀도-전압-휘도, EL(electroluminescence) 스펙트럼 및 CIE 색 좌표를 측정하였다.

Fig. 2는 DNTPD(500 Å), ET-137(500 Å) 단일층

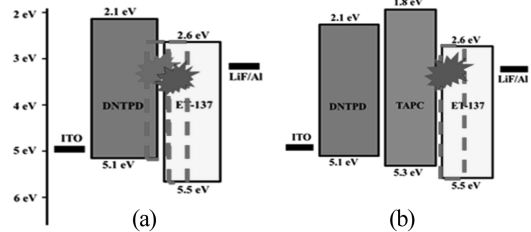


Fig. 1. Energy level diagrams showing the used organic materials and the exciton formation. (a) DNTPD/ET-137, (b) DNTPD/TAPC/ET-137.

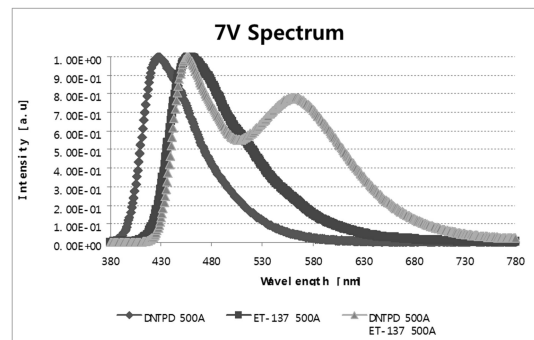
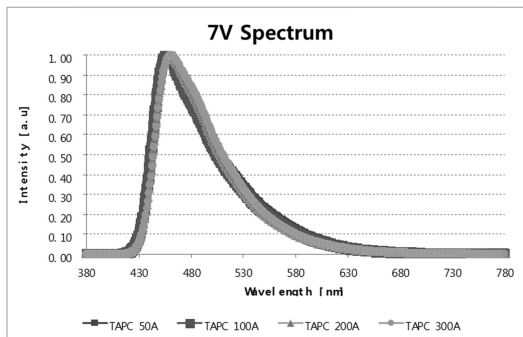


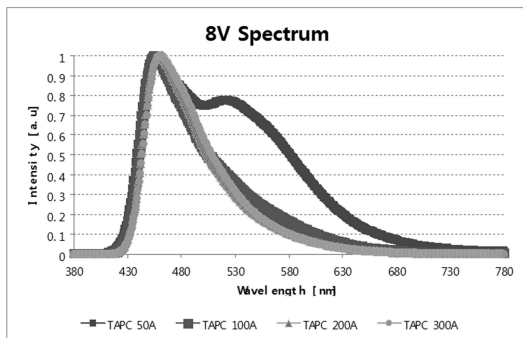
Fig. 2. EL spectra of DNTPD, ET-137 and DNTPD/ET-137 at 7 V.

및 DNTPD(500 Å)/ET-137(500 Å) 이중층에 대한 7 V 인가전압에서 EL 스펙트럼을 보여 주고 있다. Fig. 2에서 DNTPD와 ET-137은 각각 420 nm와 455 nm 에서 고유 발광 파장을 가지며, DNTPD/ ET-137 구조는 455 nm와 561 nm 에서 이중 발광 피크를 나타내었다. 이를 통해 DNTPD 과 ET-137 는 모두 청색 형광 체임을 알 수 있고, DNTPD/ET-137 구조에서 엑시톤 은 제 1 중심 발광이 ET-137 고유 발광과 동일함으로 ET-137 영역에서 형성됨을 알 수 있다. 그러나 단일 유기층만으로 구성된 소자는 발광 휘도나 효율 면에서 좋은 성능을 기대할 수 없으며, 두 유기물의 단순 적층 구조에서는 물질간의 상호작용으로 보다 낮은 에너지의 exciplex 가 형성되어 황녹색의 발광이 추가됨을 볼 수 있다.

Fig. 3은 DNTPD(500)/TAPC/ET-137(500 Å) 3-유기 층 구조에서 TAPC 두께가 50 Å, 100 Å, 200 Å, 300 Å 일 경우 7 V 와 8 V 의 인가전압에서 EL 스펙트럼이다. Fig. 3에서 제작된 소자들은 인가전압 7 V 이하에서 모두 exciplex의 형성없이 455 nm 의 중심 발광 파장을 갖는 진 청색 발광 특성을 보이고 있다.



(a)



(b)

Fig. 3. EL characteristics of DNTPD/TAPC/ET-137 with different TAPC thicknesses: (a) at 7 V, (b) at 8 V.

그러나 TAPC 두께가 50 Å인 경우 인가전압 8 V 에서 는 녹색 파장의 exciplex가 형성되어 진청색 발광이 이 루어지지 않는다. 실험결과, TAPC 두께가 두꺼울수록 exciplex가 형성되기 시작하는 전압은 높아지며 TAPC 두께가 300 Å인 경우 인가전압 10 V 에서도 단일 청 색 발광 특성을 유지하였다.

Fig. 4와 Fig. 5는 DNTPD/TAPC/ET-137 구조 내 TAPC 두께 변화에 따른 전류밀도-전압 특성(J-V)과 발광-전압 특성(L-V)을 보여준다. Fig. 4와 Fig. 5에서 7 V로 인가된 소자의 전류밀도와 발광은 TAPC 가 50 Å일 때 450 mA/cm<sup>2</sup>와 7000 cd/m<sup>2</sup>, 100 Å일 때 250 mA/cm<sup>2</sup>와 5500 cd/m<sup>2</sup>, 200 Å일 때 80 mA/cm<sup>2</sup>와 2500 cd/m<sup>2</sup>, 300 Å일 때 40 mA/cm<sup>2</sup>와 1200 cd/m<sup>2</sup>으로 나타났다. TAPC 두께의 증가로 직렬저항이 증가되면 전류밀도 감소에 따라 발광 휘도는 감소한다. 따라서 제안된 구조에서 고투도 특성을 얻기 위해서는 TAPC 의 두께가 얇은 것이 좋으나, 너무 얇을 경우 exciplex 의 형성과 발광 효율이 저하될 수 있다. 그러므로 TAPC의 최적 두께는 이들의 전계발광 특성을 모두 고 려한 trade-off 조건에서 찾아져야 한다.

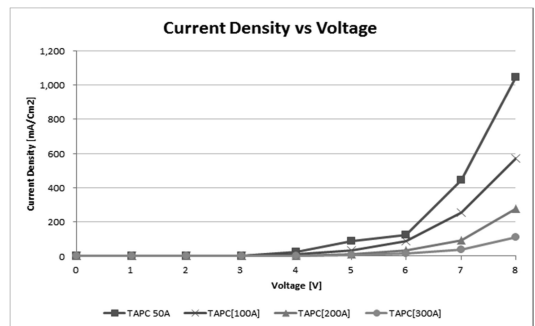


Fig. 4. Current density-voltage characteristics with different thicknesses of TAPC.

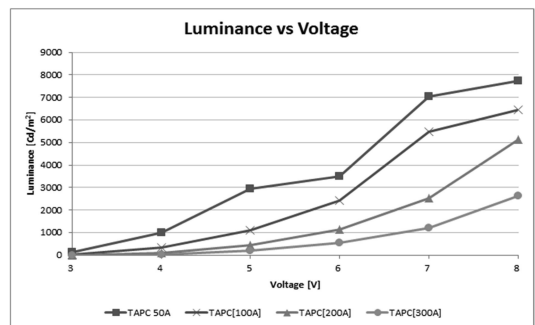


Fig. 5. Luminance-voltage characteristics with different thicknesses of TAPC.

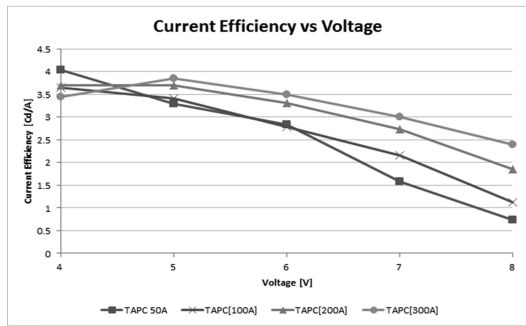


Fig. 6. Current efficiency-voltage curves of the fabricated devices.

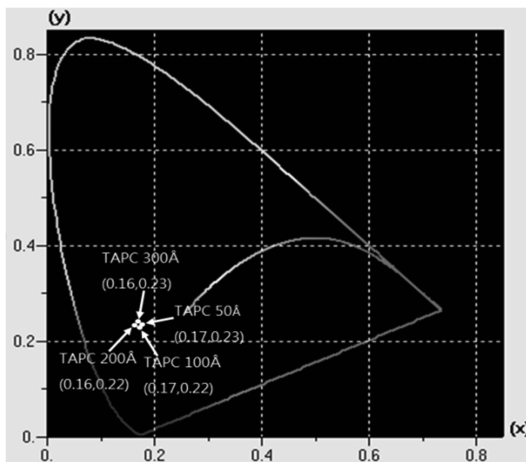


Fig. 7. CIE coordinates of the fabricated device at 7 V.

발광 효율은 전계발광 소자의 발광 특성을 평가하는 중요한 변수이다. 발광 효율의 평가에서는 전류 효율과 전력 효율이 일반적으로 사용된다. 전류 효율은 전류밀도-전압과 휘도-전압의 관계를 알고 있으면  $L/J$  [ $\text{cd}/\text{A}$ ] 관계식에 의해 계산될 수 있다. 여기서,  $L$  ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )와  $J$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ )는 각각 발광 휘도와 전류밀도를 나타낸다. 전력 효율은  $\pi L/JV$  [ $\text{lm}/\text{W}$ ]의 관계로 계산할 수 있다. Fig. 6은 제작된 소자들의 인가전압에 따른 전류 효율을 보여주고 있다. 7V로 인가된 소자의 전류 효율은 TAPC의 두께가 50 Å일 때 1.6  $\text{cd}/\text{A}$ , 100 Å일 때 2.2  $\text{cd}/\text{A}$ , 200 Å일 때 2.8  $\text{cd}/\text{A}$ , 300 Å일 때 3.0  $\text{cd}/\text{A}$ 로 나타났다. TAPC 두께 증가에 따른 효율 개선은 TAPC를 지나 DNTPD 영역으로 엑시톤의 확산 손실의 감소에 기인한다.

결과적으로 제안된 구조는 TAPC의 두께가 두꺼울수록 높은 발광효율 특성을 보여주고 있으나, Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이 exciplex를 방지하기 위한 버

퍼층의 두께가 너무 두꺼울 경우 낮은 전류에 의한 발광 휘도가 저하될 수 있다는 문제점이 있다.

실험에서 DNTPD/TAPC/ET-137 3-유기층 구조의 exciplex 방지와 휘도 및 효율을 trade-off 한 TAPC의 최적 두께는 100-200 범위로 나타났다. Fig. 7은 제작된 소자에 대한 CIE 도표의 색 좌표를 보여준다. 제작된 소자는  $x = 0.16-0.17$ 의 수평축 범위와  $y = 0.22-0.23$ 의 수직축 범위의 색 좌표를 갖는다. CIE 좌표는 OLED 소자의 색 특성을 직접적으로 알아보는데 유용하게 이용된다. Fig. 7과 Fig. 3(a)로부터 제작된 소자들은 인가전압이 7V에서 약 80%의 색 순도와 60-70 nm의 FWHM을 갖는 우수한 색특성의 청색 발광 소자임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

종래의 OLED는 대부분 호스트-도펀트 시스템을 이용한 4-유기층 이상의 복잡한 구조를 가지며, 청색발광은 적,녹색 발광에 비해 휘도 및 발광효율이 낮게 나타난다. 본 연구에서는 DNTPD를 정공 주입 및 전달층으로 ET-137을 전자전달층으로 TAPC를 exciplex 방지막으로 사용한 3-유기층 청색 OLED를 제작하고 TAPC 두께에 따른 전계발광 특성을 조사하였다. 실험 결과 제작된 소자들은 인가전압 7V 이하에서 모두 exciplex의 형성없이 455 nm의 중심 발광 파장을 갖는 청색 발광 특성을 보였다. 엑시톤의 형성을 음극에서 멀리 떨어진 TAPC/ET-137 경계 부근의 ET-137 영역에 제한하고, TAPC를 이용해 DNTPD/ET-137 간의 exciplex를 제거함으로써 ET-137 재료의 고유 파장을 중심 발광파장으로 하는 우수한 색순도와 고효율 특성의 청색 OLED를 제작할 수 있었다. 소자 특성에서 TAPC 층의 두께 영향은 두께가 두꺼워 질수록 발광 효율 및 exciplex 형성 전압은 높아지나 전기저항의 증가와 낮은 전류밀도로 인한 휘도는 낮게 나타났다. 본 연구에서 제안된 구조는 3종류의 유기물만 사용하므로, 종래의 소자에 비해 구조가 간단하다는 장점을 가지며 청색 소자로서는 비교적 높은 발광 효율(최대 전류 효율: 4  $\text{cd}/\text{A}$ )과 우수한 색 특성(발광중심파장: 455 nm, FWHM: 60-70 nm)을 갖는다.

## 감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2011-0013406).

## 참고문헌

1. Lee, Y., Kim, J., Kwon, S., Min, C. K., Yi, Y., Kim, J. W., Koo, B. K. and Hong, M. P., "Interface studies of Aluminum, 8-hydroxyquinololithium (Liq) and Alq<sub>3</sub> for inverted OLED application", *Organic Electronics*, Vol. 9, pp. 407-412, 2008.
2. Kitamura, M., Imada, T. and Arakawa, Y., "Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film Transistors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 3410-3412, 2003.
3. Yu, H. H., Hwang, S. J. and Hwang, K. C., "Preparation and characterization of a novel exible substrate for OLED", *Optics Communications*, Vol. 248, pp. 51-57, 2005.
4. Yan, H., Lee, P., Armstrong, N. R., Graham, A., Evmenenk, G. A., Dutta, P. and Marks, T. J., "High performance hole transport layers for polymer light-emitting diodes. Implement -ation of organosiloxane cross-linking chemistry in polymeric electroluminescent Devices", *JACS Articles*, Vol. 127, pp. 3172-3183, 2005.
5. Seo, J. H., Seo, J. H., Park, J. H., Kim, Y. K., Kim, J. H., Hyung, G. W., Lee, K. H. and Yoon, S. S., "Highly efcient white organic light-emitting diodes using two emitting materials for three primary colors red, green, and blue", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, pp. 203507(1-3), 2007.
6. Huang, Q., Cui, J., Yan, H., Veinot, J. G. C. and Marks, T. J., "Small molecule organic light-emitting diodes can exhibit high performance without conventional hole transport layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp. 3528-3530, 2002.
7. Jeon, S. O., Jeon, Y. M., Kim, J. M., Lee, C. W. and Gong, M. S., "Blue organic light-emitting diode with improved color purity using 5-naphthyl-spiro[fluorene-7,90-benzouorene]", *Org. Electron.*, Vol. 9, pp. 522-532, 2008.
8. Jeon, S. O., Jeon, Y. M., Kim, J. W., Lee, C. W. and Gong, M. S., "A blue organic emitting diode derived from new styrylamine type dopant materials", *Synthetic. Met.*, Vol. 157, pp. 558-563, 2007
9. Burin, A. L. and Ratner, M. A., "Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes", *J. Phys. Chem.*, Vol. 104, pp. 4704-4710, 2000.
10. Reineke, S., Walzer, K. and Leo, K., "Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters", *Phys. Rev. B*, Vol. 75, pp. 125328(1-13), 2007.
11. Xiao, L., Chen, Z., Qu, B., Luo, J., Kong, S., Gong, Q. and Kido, J., "Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices", *Adv. Mater.*, Vol. 23, pp. 926-952, 2011.
12. Eom, S. H., Zheng, Y., Chopra, N., Lee, J. W., So, F. and Xue, J., "Low voltage and very high efficiency deep-blue phosphorescent organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, pp. 133309(1-3), 2008.
13. Kim, M.Y. and Jang, J.G., "2-Wavelength Organic Light-Emitting Diodes by selectively doping of RP-411 in the Host of Beq<sub>2</sub>", *J. of KSDET*, Vol. 10, pp. 23-26, 2011.

접수일: 2012년 8월 24일, 심사일: 2012년 9월 10일,  
 게재확정일: 2012년 9월 17일