

녹색 인광 유기발광다이오드에서 전하 조절층의 두께 변화가 성능에 미치는 효과에 대한 연구

이동형 · 이석재 · 구자룡 · 이호원 · 이송은 · 양형진 · 박재훈*[†] · 김영관^{††}

홍익대학교 정보디스플레이공학과

*한림대학교 전자공학과

(2013년 4월 29일 접수; 2013년 6월 27일 수정; 2013년 6월 29일 채택)

Effect of Changing the Thickness of Charge Control Layer on Performance of Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes

Dong-Hyung Lee · Seok-Jae Lee · Ja-Ryong Koo · Ho-Won Lee · Song-Eun Lee
Hyung-Jin Yang · Jae-Hoon Park*[†] · Young-Kwan Kim^{††}

Dept. of Information Display, Hongik University, Seoul, Korea

**Dept. of Electronic Engineering, Hallym University, Chuncheon, Korea*

(Received April 29, 2013 ; Revised June 27, 2013 ; Accepted June 29, 2013)

요약 : 본 연구에서는 전하 조절층을 이용하여 녹색 인광 유기발광다이오드의 효율의 향상을 나타냈다. 양극성의 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP)를 호스트와 전하 조절층으로 사용하여 발광층 내에서 전하의 이동을 원활하게 할 수 있다. 게다가 전하 조절층의 삽입으로 엑시톤을 효과적으로 발광층 내에 제한하여, 삼중항-삼중항 소멸 현상을 억제할 수 있음을 확인하였다. 발광층의 전체 두께는 유지하고, 전하 조절층의 변화를 준 다섯 개의 소자를 제작하여 최적화된 전하 조절층의 두께를 이용한 Device D는 외부 양자 효율 16.22%와 휘도 효율 55.76 cd/A의 성능을 보였다.

주제어 : 녹색 인광 유기발광다이오드, 전하 조절층, 삼중항-삼중항 소멸 현상, 양극성

Abstract: We investigated green phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs) with charge control layer (CCL) to produce high efficiency. The CCL and host material which was 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP) of bipolar property can control the carrier movement in emitting layer (EML). The performance improvement by the insertion of CCL was realized to the well confined exciton and the reduced triplet exciton quenching effect in EML. Five types of devices (Device A, B, C, D, and E) were fabricated following the thickness of CCL within EML. The properties of device D using optimized thickness of CCL showed external quantum efficiency of 16.22% and luminous efficiency of 55.76 cd/A, respectively.

[†]Corresponding Author (E-mail : jaypark@hallym.ac.kr)

^{††}Corresponding Author (E-mail : kimyk@hongik.ac.kr)

Keywords : green phosphorescent organic light-emitting diodes, charge control layer, triplet-triplet annihilation, bipolar

1. 서론

1987년 Kodak의 C. W. Tang과 S. A. Van Slyke가 두 개의 유기물 층으로 유기발광다이오드를 제작한 이후로 유기발광다이오드의 해상도, 휘도, 응답속도 등이 우수하고 넓은 시야각과 자발광으로 인한 초박막의 디스플레이와 flexible 디스플레이로의 제작에 적합한 유기발광다이오드가 차세대 디스플레이로서 활발히 연구가 진행되어 왔다 [1-5]. 그 중에서도 미국 Princeton 대학의 S. R. Forrest 연구그룹이 원자번호가 큰 중금속을 이용하여 전자와 정공의 재결합에 의한 엑시톤을 100%까지 활용한 인광 유기발광다이오드의 제작에 대한 연구가 보고되면서, 유기발광다이오드의 효율이 급격히 향상하게 되었다 [6, 7]. 그러나 인광 엑시톤의 긴 여기 수명으로 인해 고전류에서의 현저한 효율 저하가 관측되었고, 이는 삼중삼-삼중항 소멸에 의한 현상으로 설명할 수 있다 [8]. 삼중항-삼중항 소멸 현상의 억제에 의해 호스트, 도판트 재료의 최적화 및 재결합 영역의 확장을 통한 소자구조의 최적화를 위한 연구가 필요하게 되면서, 인광 유기발광다이오드에서 고효율의 발광을 얻기 위해 전자와 정공의 균형을 맞추기 위한 양극성의 호스트 재료 선택과 더불어 삼중항 엑시톤을 발광층 내에 제한하여 재결합 영역을 넓히기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [9-12].

본 논문에서는 발광층 내에 양극성의 전하 조절층을 호스트와 동일한 물질인 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP)를 삽입하여 발광층 내에서 전자와 정공을 효과적으로 분배하였고, 삼중항 엑시톤을 효과적으로 발광영역 내에 제한시키기 위한 연구를 진행하여 전하 조절층의 두께의 변화가 소자의 성능에 미치는 영향을 확인하였다 [13].

2. 실험

2.1. 재료의 삼중항 에너지 준위 측정

인광재료의 삼중항 에너지 준위 측정은 여기

수명이 긴 삼중항 인광 엑시톤의 특성을 이용해 극저온 상태에서 측정할 수 있다. 시료에 단일파장의 빛을 조사하였을 때, 방출되는 유기시료의 고유의 발광영역을 확인할 수 있는 방식으로 외부에서 자외선 파장의 빛 에너지를 흡수하여 발광하는 것을 검출기가 발광파장을 측정하여 삼중항 에너지 준위를 확인할 수 있다. 측정기는 JASCO사의 FP-8500 spectrophotometer를 이용해 광발광 (Photoluminescence: PL) 스펙트럼을 측정하였으며 2-methyltetrahydrofuran (2-mTHF)를 용매로 사용하여 10^{-6} M의 농도로 용액 광 발광 스펙트럼을 측정하였다. 삼중항 에너지는 석영키트에 liquid Nitrogen (N_2)을 담아 77 K에서 광 발광 세기를 측정하여 얻었다.

2.2. 유기발광다이오드의 제작 및 분석

Indium-tin-oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판에서 ITO의 두께는 180 nm, 표면저항은 $10 \Omega / \text{sq}$ 이다. 기판의 표면 상태는 증착된 박막의 특성에 커다란 영향을 미친다. 기판의 표면에 존재하는 불순물과 미립물질은 증착된 유기물의 변형, ITO와 유기물간의 계면 특성 저하, 전압 인가 시 불순물이 타버리거나 ITO와의 접촉 불량등에 의하여 부분적 또는 전체적으로 발광이 일어나지 않는 현상이나 소자수명의 단축에 영향을 끼친다. 따라서 기판의 세정은 중요하다. 기판은 유기물의 증착 전 기판에 묻어 있는 불순물을 제거하기 위하여 1) 아세톤으로 ITO 표면에 묻은 이물질을 제거하고, 2) 아세톤에 넣은 후 15분간 초음파 세척, 3) 메틸알코올에 넣고 15분간 초음파 세척, 4) 이차증류수에 넣고 15분간 초음파 세척한다. 이 같은 세정 단계를 거친 후 에틸알코올에 보관하였다. 이 ITO를 이용하여 유기발광다이오드를 제작하기 위해 99.99%의 N_2 gas를 분사하여 건조시키고, 잔여 에틸알코올의 제거를 위해 conventional oven에 110°C 에서 10 분간 건조시켰다. ITO 표면의 평탄성 문제와 ITO와 정공수송층간의 접촉 계면에 적절한 일함수를 갖도록 하기 위하여 유기물 열 증착 과정 전에 2×10^{-2} Torr에서 125 W 로 2 분간 산소플라즈마 처리를 하였다. 본 실험에서 모든 유기박막은 5

$\times 10^{-7}$ Torr의 진공도에서 진공 열 증착법에 의하여 제작되었으며, DOV사의 진공 증착 장비를 이용하여 소자를 제작하였다. 유기물질은 $1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$, lithium quinolate (Liq)는 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$, aluminum (Al)은 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착하였고 박막의 두께는 quartz thickness monitor를 이용하여 조절하였으며, 이를 이용해 도핑농도 또한 조절하였다. 증착 과정에 사용된 유기 재료와 Liq는 (주)EM index사에서 구입하여 실험을 진행하였고, 음극으로 사용된 Al은 씨그마알드리지를 통해 구입하였다. 소자 제작이 끝난 후, 소자와 수분과의 접촉을 막기 위하여 N_2 gas로 채워져 있는 글로브 박스 안에서 흡습제인 barium-oxide를 넣고, 투명한 유리 기판으로 봉지과정을 하였다. 유기발광다이오드의 전기적 특성 및 전계 발광을 측정하기 위해 Keithley 238 high current source measure unit을 이용하였고, Minolta CS-1000A chroma meter를 이용해 전계발광 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

인광 유기발광다이오드는 호스트와 도판트의 단일항만을 이용한 발광이 아니기 때문에, 내부에 존재하는 삼중항 에너지 준위가 중요하게 작용한다. 호스트의 삼중항 에너지 준위는 도판트의 삼중항 에너지 준위보다 높은 위치에 있어야 에너지 전달이 용이하다. 아래의 Fig. 1은 liquid N_2 를 이용하여 77 K의 저온 분위기를 만들고, 단일 과장을 조사하였을 때, 일정시간(0.5 msec.)의 경과에 따른 광발광의 세기를 4,4',4"-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine (TCTA), CBP, tris(2-phenylpyridine)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 및 2,2',2"-(1,3,5-benzenetryl)tris(1-phenyl)-1H-benzimidazol (TPBi)의 재료별로 검출한 그래프이다.

Fig. 1(a)는 77 K의 극저온 분위기에서 일정시간(0.5 msec.)의 경과에 따른 TCTA의 광 발광 세기의 변화 그래프 이다. 여기수명이 짧은 단일항 엑시톤은 340 nm 부근에서 일정시간이 경과하면 현저하게 줄어드는 피크를 통해 형광발광을 확인할 수 있다. 이와 비교하여 장과장 영역에서는 광 발광 세기가 감소되는 정도가 상대적으로 작음을 관찰 하였고, 이는 여기수명이 긴 삼중항 인광 엑시톤의 특성이다. 그 중 가장 강한 광

발광 세기를 나타내며 단과장 영역에 위치한 435 nm의 과장을 인광발광으로 결정하였으며 TCTA의 삼중항 에너지 준위를 2.74 eV로 결정할 수 있었다. 이와 같은 방식으로 인광발광 과장을 결정하여 (b) CBP와 (d) TPBi는 각각 2.68, 2.94 eV의 삼중항 에너지 준위를 가진다 [14]. Fig. 1(c)에 나타난 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 경우는 재료의 특성상 단일항에서 삼중항으로의 항간교차가 매우 빠르기 때문에 형광은 거의 나타나지 않는다 [15]. 따라서 대부분의 발광을 차지하는 494 nm를 삼중항 에너지 준위라고 판단하여 2.51 eV의 삼중항 에너지 준위를 결정하였다. 이로 인해 호스트와 도판트의 관계에서 적절한 재료의 선택을 하였음을 확인할 수 있었다.

녹색 인광 유기발광다이오드 제작 실험 중 호스트와 도판트로 사용된 주요 물질들의 분자구조를 Fig. 2(a)에 나타내었으며, Fig. 2(b)에는 소자 구조의 에너지밴드 다이어그램을 나타내었다 [16]. 각 소자의 정공 수송층, 삼중항 엑시톤 장벽층, 정공 장벽층, 전자 수송층, 그리고 전자 주입층으로 4,4'-bis[N-(naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB, 50 nm), TCTA (10 nm), TPBi (10 nm), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen, 30 nm), 그리고 Liq (2 nm)를 각각 증착하였다. 삼중항 엑시톤 장벽층과 정공 장벽층 사이에 위치한 발광층은 녹색 인광 도판트인 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 를 호스트인 CBP에 8%의 농도로 도핑하여 30 nm의 두께를 기준으로 제작하였으며, 발광층을 15 nm 씩 분할하여 각 발광층 사이에 양극성을 가지고 있는 CBP를 x nm의 두께로 변화를 준 전하 조절층을 삽입하여 그들의 전계발광 특성 변화를 관찰하였다.

Fig. 3는 전압에 대한 전류밀도와 휘도의 곡선 그래프를 나타내고 있다. 그래프를 보면 8 V의 전압에서 device A, B, C, D, E는 각각 52.87, 27.60, 22.16, 15.54, 12.28 mA/cm^2 의 전류밀도 값을 나타내었으며, 휘도는 각각 19280, 11800, 9891, 7360, 5693 cd/m^2 의 값을 보이고 있다. 전반적으로 전하 조절층을 삽입하지 않은 device A로 부터 전하 조절층의 두께를 늘려갈수록 일정 전압에서 소자의 전류 밀도와 휘도는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 소자의 각 층의 박막을 구성하는 물질의 특성은 동일하지만, 전기장이 작용하는 두께가 두꺼워짐으로 인해 일정 전압에서 흐르는 전류밀도가 감소하였고, 구동 전압에 따른 휘도의 감소를 나타내고 있다 [17].

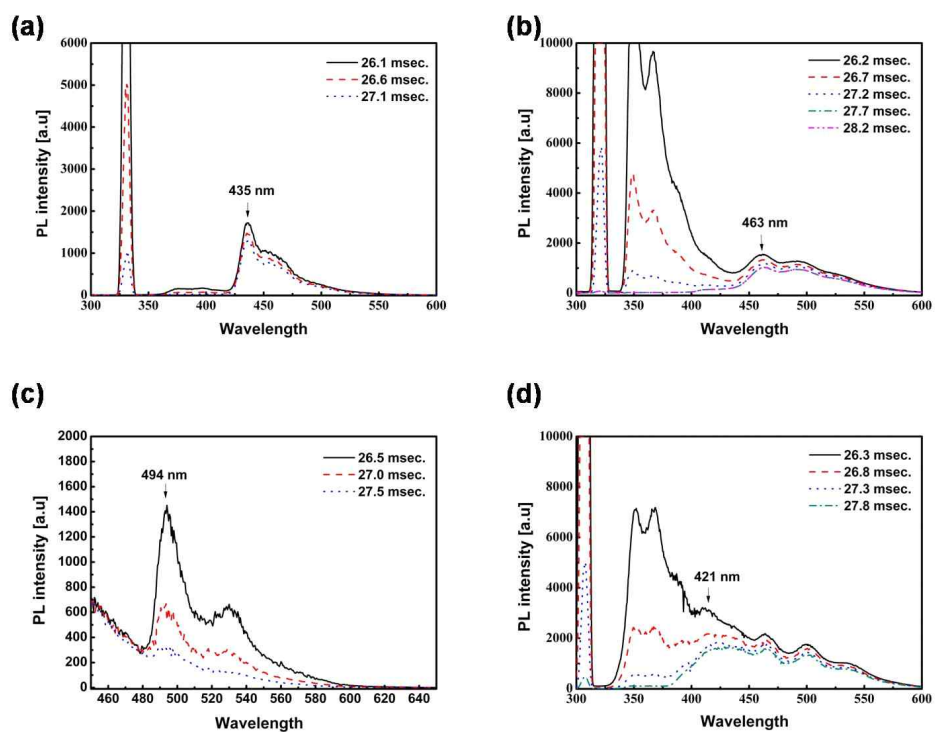


Fig. 1. PL spectra of (a) TCTA (b) CBP (c) Ir(ppy)₃, and (d) TPBi: 2-mTHF solution at 77 K.

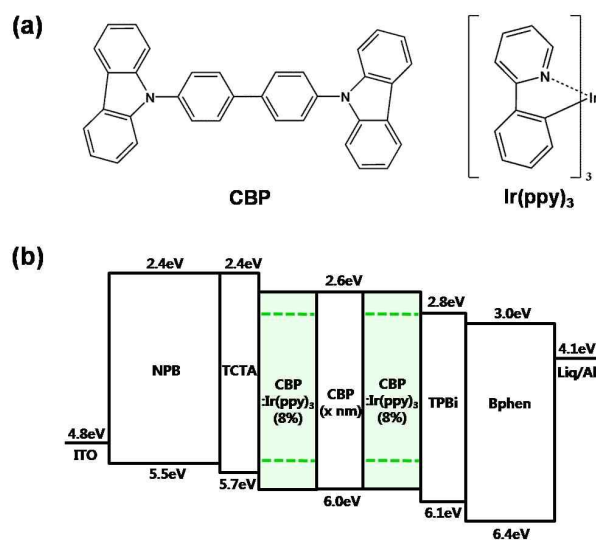


Fig. 2. (a) Chemical structure of CBP and Ir(ppy)₃ materials. (b) Energy level diagram of green phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs).

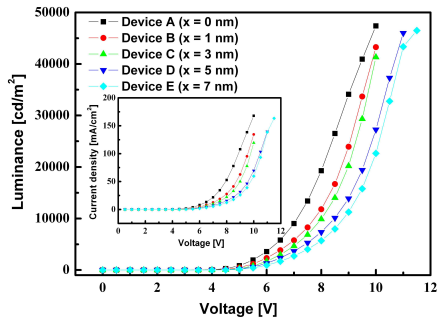


Fig. 3. Luminance versus voltage characteristics (Inset: current density versus voltage characteristics) of five types of devices.

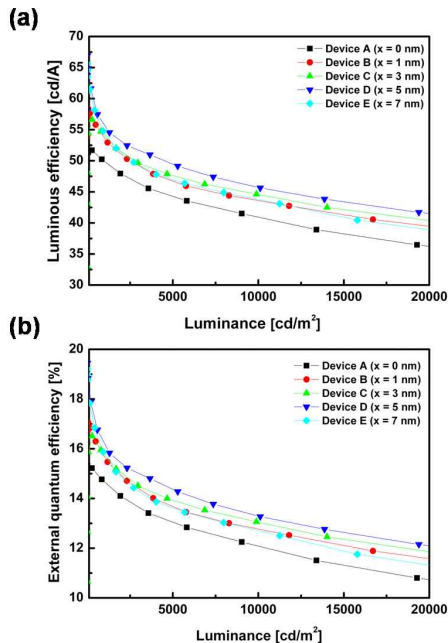


Fig. 4. (a) Luminous efficiency versus luminance (b) External quantum efficiency versus luminance of five types of devices.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 휘도에 따른 각각 소자의 휘도효율과 외부 양자 효율을 나타낸 그래프이다. 약 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 의 휘도에서 device A ($x=0 \text{ nm}$)부터 device E ($x=7 \text{ nm}$)까지의 휘도효율은 각각 49.90, 53.69, 54.10, 55.76, 및 54.51 cd/A 이며, 또한 14.67, 15.69, 15.78, 16.22, 및

15.79%의 외부 양자 효율을 나타낸다. 전하 조절층을 삽입한 소자는 그렇지 않은 소자에 비해 전반적으로 높은 효율을 나타내는 것을 확인 할 수 있었으며, 그 중 device D ($x=5 \text{ nm}$)가 가장 우수한 효율을 보이고 있다. 녹색 발광층의 호스트로 사용된 삼중항 에너지 준위 2.68 eV 의 CBP는 2.51 eV 의 삼중항 에너지 준위를 갖는 Ir(ppy)_3 의 인광 도판트로 자발적인 발열반응의 에너지 전이가 일어나도록 하였으며, 전하 조절층으로서 사용된 CBP는 삼중항 엑시톤을 발광영역 안에 효과적으로 제한시킴으로써, 발광층 내에 전하 조절층이 삽입된 소자는 삽입되지 않은 소자에 비해서 효율을 향상시킬 수 있었다. 그러나 전하 조절층의 두께가 0 nm 에서 5 nm 로 증가 할수록 향상되던 소자의 효율이 7 nm 의 전하 조절층을 삽입한 소자에서 감소되는 것을 그래프를 통해서 확인 할 수 있었다.

이는 두께가 늘어남으로 인해 삼중항 엑시톤을 발광영역 내에 제한시키는 전하 조절층의 기능은 항상 되었으나, 양극성의 CBP물질을 호스트 및 전하 조절층으로 사용하여, 정공과 전자의 이동 또한 원활하게 하려는 기능적 측면에서 Fig. 3의 전류밀도 및 휘도를 통해 확인한 바와 같이 7 nm 두께의 전하 조절층은 전하의 원활한 이동에서 적합하지 않음을 알 수 있다. 그로 인해 제한된 영역에서 생성된 삼중항 엑시톤은 긴 여기 수명으로 인해 삼중항-삼중항 엑시톤 상호 작용으로 소광 현상이 일어나게 된다. 즉, 7 nm 의 전하 조절층은 전하의 원활한 이동을 억제하여 제한된 영역에 재결합 영역을 형성하게 된다. 이는 음극과 양극에서 전자와 정공이 끊임없이 주입되어 박막 상태의 유기재료를 1초에 약 10억 번 이상 들뜨게 만든 후 빛을 생성하게 되는데, 이 과정에서 과도하게 축적된 여기 상태의 삼중항 엑시톤간의 상호작용을 통해 빛이 아닌 열과 같은 형태의 에너지 방출은 유기재료의 변성 또는 이웃하는 분자와 반응을 일으켜 소자의 내구성을 저하하고, 효율을 감소시키게 된다 [18]. 그러므로 전자와 정공의 이동성을 보장하며, 삼중항 엑시톤을 발광층내에 효과적으로 제한시킬 수 있는 최적화된 전하 조절층의 두께가 5 nm 임을 확인하였다.

전하 조절층의 삽입으로 계면의 수 및 총 두께의 증가로 녹색 인광 유기발광다이오드에서 전류밀도 및 휘도의 감소를 통해 효율의 저하가 예상되었지만, 발광층 내에서 국부적으로 축적될 수

있는 전자와 정공의 이동을 용이하게 하여 엑시톤을 효율적으로 분배하였고, 도판트 물질보다 높은 삼중항 에너지 준위를 갖는 호스트 및 전하 조절층으로 인하여 생성된 엑시톤을 효과적으로 발광영역 내에 제한하여서 삼중항-삼중항 소멸 현상을 효과적으로 억제하였고, 그로 인하여 소자의 성능이 향상되었음을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 양극성의 CBP 전하 조절층을 발광층 내에 삽입하여 녹색 인광 유기발광다이오드를 제작하였다. 전하 조절층의 두께 변화를 통해 최적화된 두께가 5 nm임을 결정하였고, 전하 조절층에 의한 녹색 인광 유기발광다이오드의 성능 향상은 다음과 같이 설명 할 수 있다. 1) 양극성의 호스트 물질인 CBP를 전하 조절층으로 사용함으로써 전자와 정공의 이동을 원활하게 하여 전하 축적의 억제를 통해 넓은 재결합 영역을 형성하였고, 2) 도판트에 비해 높은 삼중항 에너지 준위로 인해 엑시톤을 효과적으로 발광영역에 제한시킴으로써, 삼중항-삼중항 소멸현상의 영향을 감소 시켰다. 이러한 전하 조절층을 적용하여 고효율의 인광 유기발광다이오드를 제작할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 삼성디스플레이의 지원을 받아 수행되었고, 또한 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 대학 IT연구센터 지원사업 / IT융합 고급인력과정 지원사업(해당사업명만 기재)의 연구결과로 수행되었음 (NIPA-2012- H0301-12-4013)

References

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. S. R. Forrest, P. E. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic, and M. E. Thompson, The stacked OLED (SOLED) : a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays, *Synth. Met.*, **91**, 9 (1997).
3. Z. Y. Xie and L. S. Hung, High-contrast organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1207 (2004).
4. B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting, *Adv. Mater.*, **16**, 1585 (2004).
5. L. Zhou, A. Wanga, S. C. Wu, J. Sun, and S. Park, All-organic active matrix flexible display, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083502 (2006).
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. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
7. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, and H. Sasabe, 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071104 (2005).
8. M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation, *Phys. Rev. B*, **62**, 10967 (2000).
9. 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 materials, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2082 (2001).
10. J. H. Park, J. H. Seo, J. H. Seo, J. W. Han, C. Im, S. H. Han, S. H. Lee, and Y. K. Kim, The Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with a New Blue Phosphorescent Material, *J. of Korean Oil Chemists' Doc.*, **24**, 74 (2007).
11. S. Lee, J. Koo, G. Hyung, D. Lim, D. Lee, K. Lee, S. Yoon, W. Kim, and Y. Kim, Effect of triplet multiple quantum well structures on the performance of blue phosphorescent organic light-emitting

- diodes, *Nano. Res. Lett.*, **7**, 23 (2012).
12. J. R. Koo, S. J. Lee, G. W. Hyung, D. H. Im, H. S. Yu, J. H. Park, K. H. Lee, S. S. Yoon, W. Y. Kim, and Y. K. Kim, Enhanced life time and suppressed efficiency roll-off in phosphorescent organic light-emitting diodes with multiple quantum well structures, *AIP Advances*, **2**, 012117 (2012).
 13. J. W. Kang, S. H. Lee, H. D. Park, W. I. Jeong, K. M. Yoo, Y. S. Park, and J. J. Kim, Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223508 (2007).
 14. 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.*, **95**, 7798 (2004).
 15. K. Goushi, Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi, Unusual Phosphorescence Characteristics of Ir(ppy)₃ in a Solid Matrix at Low Temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L937 (2004).
 16. C. W. Seo, J. H. Yoon, and J. Y. Lee, Engineering of charge transport materials for universal low optimum doping concentration in phosphorescent organic light-emitting diodes, *Org. Electron.*, **13**, 341 (2012).
 17. R. Agrawal, P. Kumar, S. Ghosh, and A. K. Mahapatro, Thickness dependence of space charge limited current and injection limited current in organic molecular semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 073311 (2008).
 18. Z. B. Wang, M. G. Helander, Z. W. Liu, M. T. Greiner, J. Qiu, and Z. H. Lu, Controlling carrier accumulation and exciton formation in organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043303 (2010).