



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 4, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.210>

CGL의 재료에 따른 청색 형광 Tandem OLED의 발광 특성

곽태호, 주성후*

대전대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of Blue Fluorescence Tandem OLED with Materials of CGL

Tea-Ho Kwak, Sung-Hoo Ju*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received August 1, 2014 ; revised August 14, 2014 ; accepted August 19, 2014)

Abstract

We investigated emission characteristics of tandem organic light emitting devices (OLEDs) with p-type materials as charge generation layer. The tandem OLEDs were fabricated by using MoO_x, WO_x, C60 and HATCN as p-type material or not using p-type material for charge generation. When HATCN was used as p-type material, it showed high current density at low applied voltage, but increase of efficiency was small because of charge unbalance in emitting layer. In case of tandem OLED not using p-type material, applied voltage increased remarkably because of difficulty of hole injection. In case of MoO_x, WO_x or C60 as p-type material, current emission efficiency increased greatly. In particular, current emission efficiency of tandem OLED using MoO_x as p-type material increased up to 3 times than current emission efficiency of single OLED. The Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 1931 color coordinates were changed by overlapping of 504 nm emission wavelength. As a result, emission efficiency of tandem OLED improved compared with single OLED, but driving voltage also increased by increase of organic layer thickness.

Keywords: OLED, Tandem OLED, CGL(Charge Generation Layer), Efficiency

1. 서 론

유기전계발광소자(Organic Light Emitting Device : OLED)는 낮은 전력 소모, 빠른 응답 속도, 얇은 두께, 높은 명암비 및 낮은 생산 비용 등의 장점을 가지고 있고, 평판 디스플레이 및 조명용 광원으로 활성화를 위하여 지속적인 발광효율 및 수명 향상이 요구되고 있다^{1,2)}. 발광휘도 및 수명을 향상시킬 수 있는 방법으로 적층구조 OLED가 많은 관심을 받고 있다³⁻⁸⁾. 적층구조 OLED의 각 발광소자의 발광층에 전자와 정공을 공급하는 전하생성층(Charge Generation Layer : CGL)은 적층구조 OLED의 발광효율을 향상시키기 위한 필수적인 요소이다. 전

하생성층의 p-형 물질로는 VO_x, WO_x, MoO_x와 같은 금속 산화물로 형성하는 방법과 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위를 가진 물질을 사용하는 방법이 있다⁹⁻¹¹⁾. 적층구조 OLED에 대한 선행연구로 전하 생성을 위한 p-형 물질로 MoO_x의 두께에 따른 특성연구를 진행하였고¹²⁾, p-형 물질로 사용될 수 있는 다양한 물질에 대한 체계적인 특성연구가 필요하였다.

본 연구에서는 전하생성층의 p-형 물질로 사용될 수 있는 다양한 물질에 따른 적층구조 OLED의 발광특성을 연구하기 위하여 전하생성층으로 p-형 물질을 증착하지 않은 적층구조 OLED와 p-형 물질로 MoO_x와 WO_x, C60, HATCN (1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylene-exanitrite) 중 하나를 선택하여 증착한 적층구조 OLED를 제작하였다. 제작된 소

*Corresponding author. E-mail : sunhooju@daejin.ac.kr

자의 전기적 광학적 특성을 분석하기 위하여 전류-전압-휘도(I-V-L) 및 CIE 1931 색좌표를 측정하여 사용된 p-형 물질에 따른 적층구조 OLED의 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

면저항 10 Ω/□의 ITO (Indium Tin Oxide)가 증착된 유리기판위에 열 기상증착 방법으로 1.0×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 유기물은 1 Å/s, Liq는 0.5 Å/s, Al은 2 Å/s, CGL 층은 0.5 Å/s의 증착속도로 박막을 증착하여 OLED를 제작하였다.

그림 1은 청색 형광 OLED를 제작하기 위하여 적용한 단일구조 OLED(그림 1(a))와 적층구조 OLED(그림 1(b))의 구조, 두께 및 물질을 나타낸 것이다. 단일구조 OLED는 ITO / 2-TNATA (4,4,4-tris(2-naphthylphenyl)-aminotriphenylamine) / NPB (N,N'-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) / SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen (4-7-diphenyl-1,10-phenanthroline) / Liq (8-hydroxyquinolotolithium) / Al로 구성하였고, 적층구조 OLED는 ITO / 2-TNATA / NPB / SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al / CGL / 2-TNATA / NPB / SH-1 : 3 vol.% BD-2 / Bphen / Liq / Al의 구조로 제작하였다. 적층구조 OLED의 전하생성을 위한 p-형 물질로 최적화된 두께의 MoO_x 3 nm와 WO_x 11 nm, C60 5 nm, HATCN 5 nm를 사용하는 경우와 p-형 물질 층이 없는 경우의 적층구조 OLED를 제작하였다.

제작된 OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극인 ITO에 (+) 전압을 인가하고, 음극인 Al에 (-) 전압

	Al(150 nm)
	Liq(1 nm)
	Bphen(40 nm)
	SH-1: 3% BD-2(30 nm)
	NPB(30 nm)
	2TNATA(60 nm)
	X, MoO _x , WO _x , C60, HATCN
Al(150 nm)	Al(1 nm)
Liq(1 nm)	Liq(1 nm)
Bphen(40 nm)	Bphen(40 nm)
SH-1: 3% BD-2(30 nm)	SH-1: 3% BD-2(30 nm)
NPB(30 nm)	NPB(30 nm)
2TNATA(60 nm)	2TNATA(60 nm)
ITO	ITO
Glass	Glass

(a)
(b)

Fig. 1. Structure of blue fluorescence OLED. (a) single structure OLED, (b) tandem structure OLED.

을 인가하는 전원 인가 장치로 Keithley 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 발광 스펙트럼은 Photo Research사의 PR-650 Spectrascan을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 단일구조 OLED와 적층구조 OLED에서 p-형 물질을 적층하지 않거나, p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN 중 하나를 선택하여 제작한 청색 형광 OLED의 인가전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 전류밀도 50 mA/cm²를 나타내는 인가전압은 단일구조 OLED의 경우 9 V에서 p-형 물질을 적층하지 않은 적층구조 OLED의 경우 38 V, p-형 물질로 MoO_x를 사용한 경우 21 V, WO_x를 사용한 경우 25 V, C60을 사용한 경우 27 V, HATCN을 사용한 경우 15 V를 나타내었다. 단일구조 OLED보다 적층구조 OLED의 경우 유기층의 두께가 2배 증가하여 동일한 전기장이 인가되기 위하여 적층구조 OLED의 경우 인가전압이 약 2배 증가할 것으로 예상하였다. 그러나 p-형 물질로 HATCN을 사용한 경우에는 2배보다 낮은 인가전압에서 전류밀도 50 mA/cm²를 나타내어 전류가 가장 많이 흐르는 것을 알 수 있었고, 그 이외의 적층구조 OLED에서는 2배보다 높은 인가전압을 나타내었으며, p-형 물질을 사용하지 않은 적층구조 OLED에서 가장 높은 인가전압을 나타내어 전하의 흐름이 가장 적은 것을 알 수 있었다. 따라서 적층구조 OLED의 경우 p-형 물질의 특성에 따라 전하의 흐름이 변화하는 것을 알 수 있다.

그림 3은 단일구조 OLED와 전하생성을 위한 p-

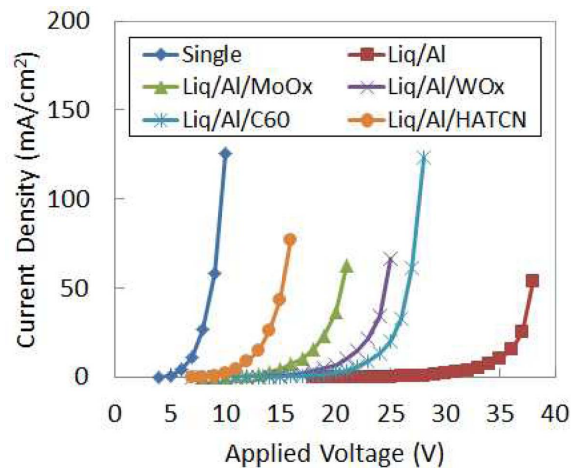


Fig. 2. Current density vs. applied voltage characteristics with CGL materials of blue fluorescence OLEDs.

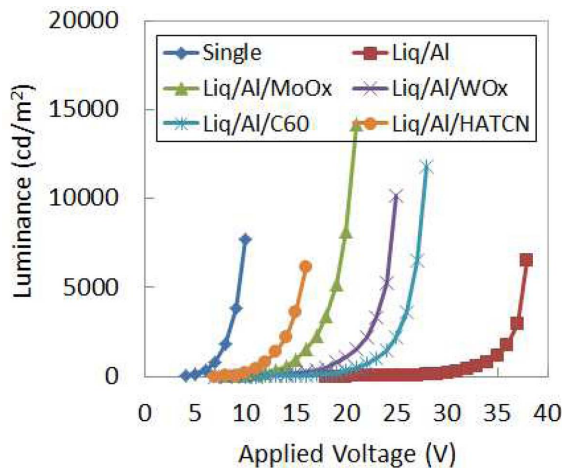


Fig. 3. Luminance vs. applied voltage characteristics with CGL materials of blue fluorescence OLEDs.

형 물질을 적층하지 않거나, p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN 중 하나를 선택하여 증착한 적층구조 OLED의 인가전압에 따른 발광휘도를 나타낸 것이다. 발광휘도 1,000 cd/m²를 나타내는 인가전압은 단일구조 OLED의 경우 7.2 V에서 p-형 물질로 HATCN을 사용한 경우 12.5 V, MoO_x를 사용한 경우 15 V, WO_x를 사용한 경우 20 V, C60을 사용한 경우 23 V, p-형 물질을 사용하지 않은 적층구조 OLED의 경우 34.5 V를 나타내었다. 단일구조 OLED와 비교하여 적층구조 OLED의 경우 1,000 cd/m²를 나타내는 인가전압도 증가하여 p-형 물질로 HATCN을 사용한 경우 단일구조 OLED의 인가전압인 7 V의 2배 보다 낮은 인가전압을 나타내었고, 그 이외의 적층구조 OLED에서는 2배보다 높은 인가전압을 나타내었으며, p-형 물질을 사용하지 않은 경우 가장 높은 인가전압을 나타내어 전류밀도 특성과 유사한 경향을 나타내었다. 문턱전압은 단일구조의 경우 4 V에서 p-형 물질을 HATCN, WO_x, MoO_x, C60, 적층하지 않은 구조 순으로 각각 7, 8, 8, 11, 18 V로 증가하였다. 이러한 현상은 적층 구조를 형성함에 따라 OLED 소자의 두께가 증가하여 나타난 현상이고, 적용된 물질 별로 문턱전압이 다른 것은 물질에 따라 상부층의 발광소자와 하부층의 발광소자에 정공과 전자의 주입이 달라지기 때문에 일어난 현상이다¹³⁾. 최대발광휘도는 전하생성을 위한 p-형 물질을 적층하지 않거나 p-형 물질로 HATCN을 사용한 적층구조 OLED의 경우 각각 6,540, 6,172 cd/m²로 단일구조 OLED의 7,727 cd/m²보다 감소하였으나, 전하생성을 위한 p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60을 사용한 적층구조 OLED의 경우 14,200, 10,130, 11,790 cd/m²로 크게 증가되었다.

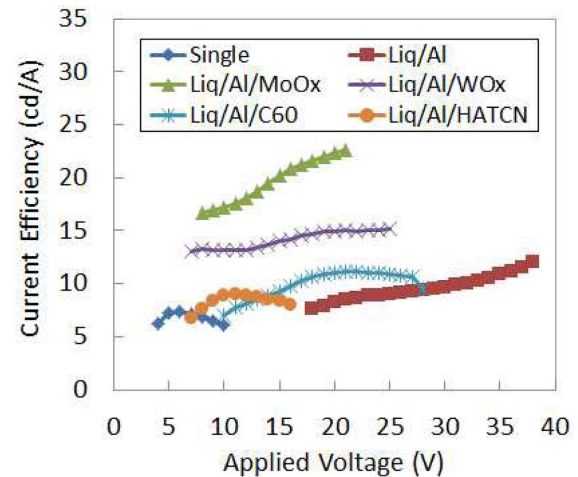


Fig. 4. Current efficiency vs. applied voltage characteristics with CGL materials of blue fluorescence OLEDs.

그림 2와 3에서 1,000 cd/m²의 발광휘도를 나타내는 전류밀도는 단일구조 OLED의 경우 14.4 mA/cm²와 전하생성을 위한 p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN을 적층하거나, p-형 물질을 적층하지 않은 적층구조 OLED의 경우 4.8, 7.2, 8.9, 11.3, 9.2 mA/cm²이었다. 단일구조 OLED의 전류밀도와 비교하여 적층구조 OLED의 경우 모든 경우에 보다 낮은 전류밀도를 나타내었다. 적층구조 OLED 구조에서 p-형 물질로 HATCN을 사용한 경우 가장 많은 전류가 주입되나 발광으로의 기여가 적고, MoO_x를 사용한 경우에는 가장 적은 전류가 주입되나 발광에 많은 기여를 하고 있음을 알 수 있다. 적층구조 OLED에서 1,000 cd/m²의 발광휘도를 나타내는 전류밀도가 감소하는 현상은 전하생성층으로부터 상부의 발광소자에는 정공 주입을 원활하게 하고 하부의 발광소자에는 전자의 주입이 원활하게 하여 상부와 하부의 두 발광소자에서 모두 발광하게 되고 상부와 하부층 빛의 중첩이 일어나 낮은 전류밀도에서 높은 발광휘도를 나타낸 결과로 설명할 수 있다^{11,14)}.

그림 4는 단일구조와 적층구조에서 p-형 물질을 적층하지 않거나, p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN 중 하나를 선택하여 제작한 청색 형광 OLED의 전류효율을 나타낸 것이다. 최대전류효율은 단일구조 OLED의 경우 7.4 cd/A에서 p-형 물질을 MoO_x, WO_x, C60, HATCN, 적층하지 않은 구조 순으로 각각 22.3, 15.2, 11.1, 9.0, 12.1 cd/A로 단일소자에 비하여 향상되었다. 이것은 적층형 구조가 단일 구조에 비하여 효율향상에 기여한다는 것을 보여주며, 구조에 따라 다른 효율을 보이는 것은 CGL층에서 물질에 따른 특성 차이 때문인 것

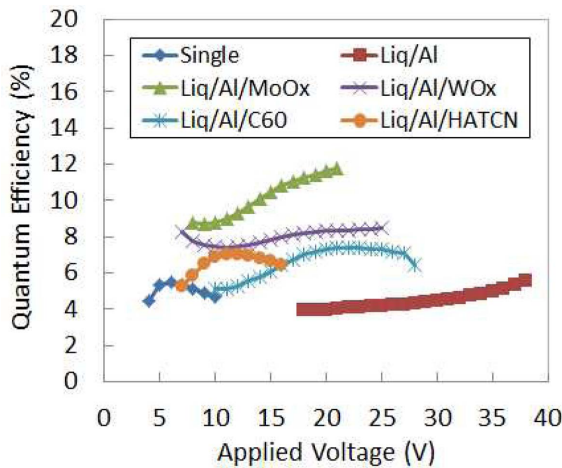


Fig. 5. Quantum efficiency vs. applied voltage characteristics with CGL materials of blue fluorescence OLEDs.

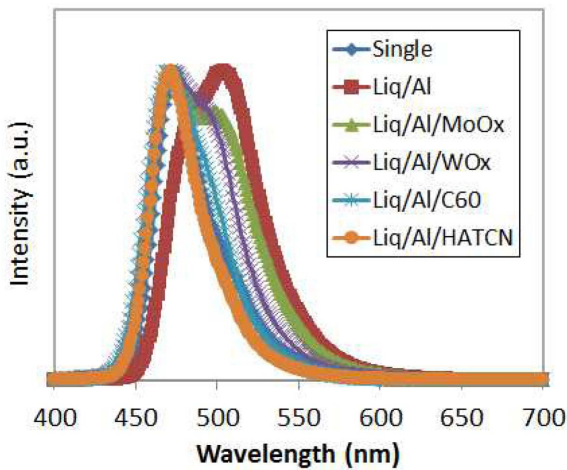


Fig. 6. The electroluminescence spectra with CGL materials of blue fluorescence OLEDs.

으로 보인다.

그림 5는 단일구조 OLED와 적층구조 OLED에서 p-형 물질을 적층하지 않거나, p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN으로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 양자효율을 나타낸 것이다. 최대양자효율은 단일구조 OLED의 경우 5.45%에서 p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN, 적층하지 않은 구조의 경우 각각 11.76, 8.47, 7.38, 7.05, 5.53%로 단일구조 OLED와 비교하여 향상되었다. p-형 물질을 적층하지 않은 적층구조 OLED의 경우 단일구조 OLED와 비교하여 적은 상승을 나타내나 모든 적층구조 OLED에서 높은 양자효율을 나타내어 적층구조가 단일구조에 비하여 더 많은 전하가 발광에 기여함을 알 수 있다. 또한 p-형 물질의 종류에 따라 전하 생성량이 다르다는 것을 확인 할 수 있고, 특히 MoO_x의 경우 단일 소자에 비하여 2배 이상의 전하를 생성하는 것을 확인 할 수 있다.

그림 6은 단일구조 OLED와 적층구조 OLED에서 p-형 물질을 적층하지 않거나, p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60, HATCN으로 변화시켜 제작한 청색 형광 OLED의 발광휘도가 1,000 cd/m²일 때 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 단일구조 OLED와 비교하여 적층구조 OLED에서 504 nm의 피크가 증가하였다. 이 현상은 적층구조 OLED의 경우 상부층과 하부층 두 영역에서 빛이 발광하게 되어 단일구조 OLED에서는 크게 발광하지 않았던 504 nm 발광파장이 중첩되어 증가하는 것으로 판단된다. p-형 물질을 적층하지 않은 적층구조 OLED는 472 nm 피크가 504 nm 피크보다 낮아져 (0.136, 0.464)의 CIE 1931 색좌표 값을 나타내었다. HATCN을 적용한 경우는 (0.116, 0.221)의 CIE 1931 색좌표 값을 나타내어 단일구조 OLED의 (0.126, 0.233) 보다 짙은 청색을 나타내었다. 적층구조 OLED의 p-형 물질로 C60, WO_x, MoO_x를 적용한 경우 504 nm의 피크가 증가되어 C60의 경우 (0.113, 0.286), WO_x의 경우 (0.124, 0.354), MoO_x의 경우 (0.139, 0.363)의 CIE 1931 색좌표 값을 나타내었다.

이상의 결과에서 단일구조 OLED와 비교하여 적층구조 OLED의 경우 발광효율이 향상되고 전하생성을 위한 p-형 물질에 따라 발광효율 및 색좌표에 미치는 영향이 다르게 나타나는 것을 확인하였으나, 그 원인에 대하여는 보다 많은 연구를 필요로 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 정공층으로 2TNATA / NPB, 발광층으로 BD-2가 첨가된 SH-1, 전자수송층으로 Bphen, 전자주입층으로 Liq, 음극으로 Al, 전하생성층으로 Liq/Al/p-형 물질을 이용하여 청색 형광 적층구조 OLED의 발광특성을 조사하였다. 전하 생성을 위한 p-형 물질로는 p-형 물질을 증착하지 않거나, MoO_x, WO_x, C60, HATCN중 하나를 선택하여 제작하였다. 단일구조 OLED와 적층구조 OLED를 비교하면 전류효율과 양자효율에서 효율향상을 나타내었으나 유기층의 두께가 증가하여 구동전압이 상승하였다. 전하 생성을 위한 p-형 물질로 HATCN을 적용한 경우에는 MoO_x, WO_x, C60 보다 낮은 인가전압에서 높은 전류밀도를 나타내었으나 발광층에서의 전하 불일치로 발광휘도가 낮아 효율 증가가 적었고, p-type 물질이 적층되지 않은 경우에는 정공의 주입이 어려워 구동전압이 높아졌다. p-형 물질로 MoO_x, WO_x, C60을 적용한 경우에는 발광효율이 크게 증가하여 MoO_x를 적용한 구조는 단일구조의 OLED와 비교하여 최대 3배의 전류발

광효율이 상승하였다. 그러나 p-형 물질로 MoO_x , WO_x , C60을 적용한 경우의 발광파장은 파장의 중첩으로 인한 504 nm 피크의 중첩으로 색좌표 값의 변화를 나타내었다.

References

1. C.W. Tang, S.A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
2. J. Clark, G. Lanzani, *Nature*, 4 (2010) 438.
3. T. Tsutsui, M. Terai, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 440.
4. T. Tsutsui, M. Terai, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 083502.
5. Fawen Guo, Dongge Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 173510.
6. Ping Chen, Wenfa Xie, Jiang Li, Tao Guan, Yu Duan, Yi Zhao, Shiyong Liu, Chunsheng Ma, Liying Zhang, Bin Li, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 023505.
7. Hongmei Zhang, Yanfeng Dai, Dongge Ma, Hongmei Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 123504.
8. Chieh-Wei Chen, Yin-Jui Lu, Chung-Chih Wu, Elbert Hsing-En Wu, Chih-WeiChu, YangYang, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 241121.
9. H. Kanno, R.J. Holmes, Y. Sun, S.K. Cohen, S.R. Forrest, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 339.
10. Mei-Yee Chan, Shiu-Lun Lai, Kit-Ming Lau, Man-Keung Fung, Chun-Sing Lee, Shuit-Tong Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2509.
11. T. Chib, Y. Pu, R. Miyazaki, K. Nakayam, H. Sasabe, J. Kido, *Organic Electronics*, 12 (2011) 710 14. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539
12. T. H. Kwak, S. H. Ju, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 47 (2014) 104
13. M. Liu, P. Chen, Q. Xue, F. Jianga, G. Xie, J. Hou, Y. Zhao, L. Zhang, B. Li, *Microelectronics Journal*, 39 (2008) 1622
14. C. H. Chang, Z. J. Wu, Y. H. Liang, Y. S. Chang, C. H. Chiu, C. W. Tai, H. H. Chang, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 389