

청색 인광물질을 이용한 유기 발광 다이오드의 효율개선에 관한 연구

양미연, 김준호*, 하윤경**, 김영관***

홍익대학교 분자전자공학과, 홍익대학교 전자공학과*, 홍익대학교 기초과학과**, 홍익대학교 화학공학과***

A study on the improvement in the efficiency of blue phosphorescent organic light-emitting diodes

Mi-Youn Yang, Jun-Ho Kim*, Yun-kung Ha**, Young-Kwan Kim***,

Dept. of Molecular electronic Eng., Hong-ik Univ.,

Dept. of Electronic Eng., Hong-ik Univ.,*

*Dept. of Science, Hong-ik Univ.**,*

*Dept. of Chemical Eng., Hong-ik Univ.***,*

Abstract

In this study, Tri(1-phenylpyrazolato)iridium ($\text{Ir}(\text{ppz})_3$) was prepared for the pure blue phosphorescent dopant and various host materials were used for the appropriate energy alignment. Although the luminance was pure blue with the CIE coordinates of $x = 0.158$, $y = 0.139$, device efficiencies didn't improve yet. Instead of finding the proper host materials, the alteration of structure of OLEDs affected the improvement of electrical and optical characteristics of the devices. It was worthy that insertion the exciton formation zone with the host material between the emitting zone and the exciton blocking layer. The device with a structure of ITO/NPB/ $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ doped in CBP/CBP for the exciton formation zone/BCP/Liq/Al was fabricated and the characteristics were observed compared with the devices without the exciton formation zone. When CBP was used for the exciton formation zone, the device efficiency reached to over 0.25 cd/A. While the device used CBP only for the host showed the luminous efficiency of under 0.11 cd/A

1. 서론

유기 전기 발광 소자(OLEDs)의 구조와 물질들은 Tang과 그의 연구진들에 의해 보고된 이후로 광범위하게 연구되어 왔다.[1] 소자의 발광 물질은 형광과 인광 두 가지 형태로 분류 할 수 있으며, 형광 물질은 삼중항 상태의 발광 천이가 금지되어 낮은 양자효율을 보이는 반면, 인광 의 경우는 75%를 차지하는 삼중항 상태의 발광 천이가 허용되므로 형광 물질에 비해 높은 양자 효율을 나타낸다. 최근에, Forrest와 Thomoson은 이러한 인광 물질을 이용하여 전기 인광 소자를 제작하였다.[2-3] 발광층에 인광 물질을 도핑한

전기 인광 소자는 단일항 상태와 삼중항 상태의 여기자가 모두 발광에 기여함으로써 내부 양자 효율이 100%까지 향상 된다.

Ir 또는 Pt와 같은 중금속의 합성물질들은 중심 금속에 의해 강한 스핀-궤도 상호작용이 발생하여 단일항 상태에서 삼중항 상태로 계간전이가 잘 일어나게 되는데, 이것은 스핀 선택률에 의해 제한되었던 삼중항 상태의 발광 천이를 허용하여 높은 인광 효율을 낼 수 있다.[4] 이러한 특징에 의해, Ir 또는 Pt의 합성물질은 발광층의 dopant로써 광범위하게 사용되어지고 있으며, Ir 합성물질의 경우는 높은 광 발광 효율과 여기 상태의 수명이 짧아서 삼중항 상태의 비발광 소멸 현상을 최소한으

로 할 수 있다.[5]

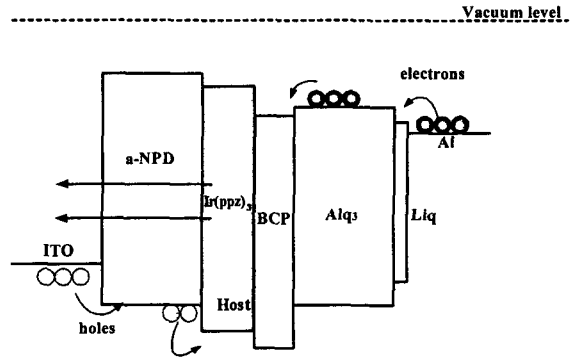
녹색과 적색 인광성 색소를 이용한 소자에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔지만, 청색 인광 물질의 경우는 넓은 에너지 밴드갭 때문에 그에 맞는 최적화된 host 물질을 찾기가 쉽지 않아 연구가 원활히 진행되지 못했다. 본 연구에서는 다양한 host 물질에 청색 인광 물질인 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 을 도핑한 소자를 제작하여 발광 특성을 연구하였으며, 또한 여기자 형성 영역을 삽입한 구조의 소자를 제작하여 여기자의 형성과 행동에 대하여 조사하였다.

2. 실험

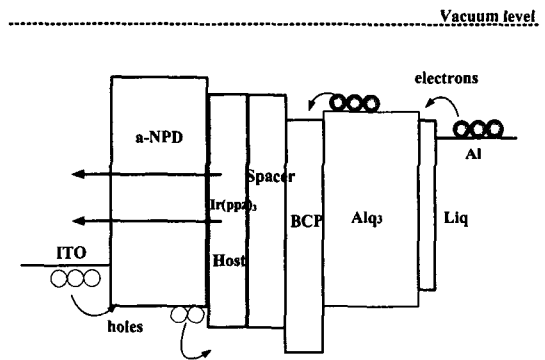
본 연구에서는 host물질에 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 을 도핑한 발광층을 포함하는 다층 인광 OLEDs를 두 가지 구조로 제작하였다. 소자 1은 표준 다층 구조이고, 소자 2는 발광층의 host 물질과 동일한 물질을 이용하여 여기자 생성 영역(spacer)을 삽입한 구조이다. host 물질로 4,4'-N,N'-dicarbazole-1,1'-biphenyl (CBP), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP), 1,3-bis(N-carbazolyl)benzene(mCP), 1,3,5-tris(N-carbazolyl)benzene (tCP), and N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB)가 각각 사용되었으며, 모든 소자는 8%의 동일한 도핑 농도로 제작되었다.

소자의 제작 과정은 다음과 같다. ITO(indium-tin-oxide, 면저항: $30 \Omega/\text{sq}$)가 패턴 되어있는 유리 기판을 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 초음파 세척하고, 건조 시킨 후 진공 증착 장비에 장착시킨다. 유기물과 금속을 진공도, 5×10^{-7} Torr하에서 증착 시킨다. 이때 유기물과 금속의 증착률은 각각 1-1.5 Å/s 과 5-10 Å/s으로 한다. 그림 1은 본 실험에서 제작된 OLEDs의 구조를 보여 주고 있다. 소자 1구조: 유리기판/ITO/전공전달층(NPB 40nm)/발광층(host에 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 를 8 %도핑 30 nm)/여기자 블록층(BCP 10 nm)/전자전달층(Liq 1 nm)/Al(100 nm), 그리고 소자 2의 구조 : 유리기판/ITO/NPB 40 nm/host에 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 를 8 %도핑 10 nm)/여기자 형성층(20 nm)/Alq3 20nm/Liq1 nm/Al 100 nm로 제작 되었다. 소자의 발광면적은 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 이고, 모든 측정은 대기 중에서 진행되었으며, 순방향 DC 전압을 인가하여 측정하였다. 또한 유기물을 quartz에서 열 증착하여 UV/vis 흡광도와 광 발광

특성을 조사하였다.



(a) 소자 1



(b) 소자 2

그림 1. 실험에서 제작한 OLEDs의 구조

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 의 UV/vis 흡광도와 광 발광 스펙트럼을 나타내고 있으며, 그림 2(b)는 소자 1의 구조에 다양한 물질을 host로 사용하여 제작한 소자의 EL 특성을 나타내고 있다. CBP, mCP, tCP를 host로 사용한 소자 모두 순수한 청색 영역인 $\lambda = 454 \text{ nm}$ 에서 중심피크를 보이지만, $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 의 넓은 밴드갭 때문에 발광 효율은 0.1 cd/A 이하로 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.

이러한 소자의 EL 특성을 향상시키기 위해서 발광층과 BCP사이에 여기자 형성층을 삽입한 소자 2의 구조를 제작하여 실험하였다. host 물질은 CBP, NPB 두 가지를 사용하였고, 여기자 형성층이 없는 경우보다 더 높은 휘도를 보이는 것을 확

인 할 수 있었다.

그림 3 은 CBP를 host물질로 사용한 소자 1과 소자 2에 대한 휘도를 나타내고 있으며, 여기자 생성층을 삽입한 소자 2에서 휘도가 두 배 이상 증가한 것을 확인할 수 있다. 소자 1의 경우는 host에서 형성된 여기자들이 Ir(ppz)₃로 에너지를 전달하는 것 보다 비활성화 되는 것을 선호하며, 또한 Ir(ppz)₃ 자체가 구조적 결함으로 작용하여 여기자 확산을 막아서 효과적으로 에너지가 전달되는 것을 방해한다. 반면에 소자 2의 경우는, CBP/BCP 계면에 생성된 여기자들이 spacer를 서서히 통과하여 발광층으로 확산됨으로써 구조적 결함의 방해를 받지 않고 효과적으로 에너지 전달이 일어나게 된다.

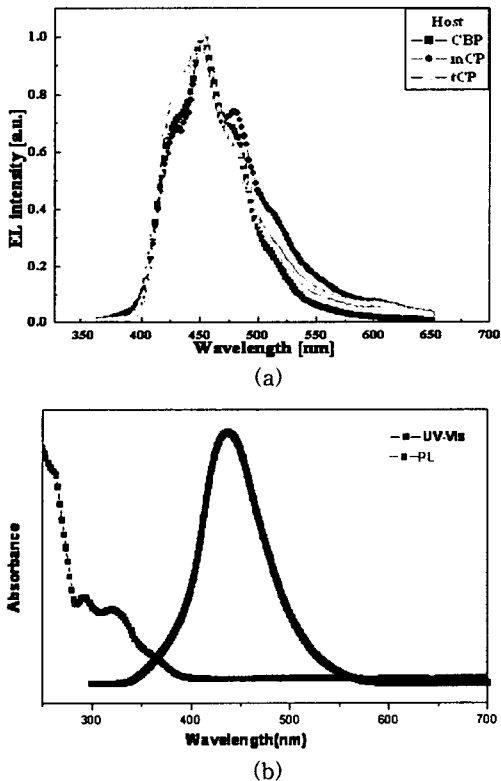


그림 2.(a) NPB의 PL 스펙트럼 과 NPB에 Ir(ppz)₃을 도핑한 소자의 EL 스펙트럼, (b) 다양한 host물질을 사용한 소자 1의 EL 스펙트럼.

Ir(ppz)₃ 자체가 구조적 결함으로 작용하여 여기자 확산을 막기 때문에 효과적으로 에너지가 전달되는 것을 방해한다. 반면에 소자 2의 경우에는,

CBP/BCP 계면에 생성된 여기자들이 spacer를 서서히 통과하여 발광층으로 확산됨으로써 구조적 결함의 방해를 받지 않고 효과적으로 에너지 전달이 일어나게 된다.

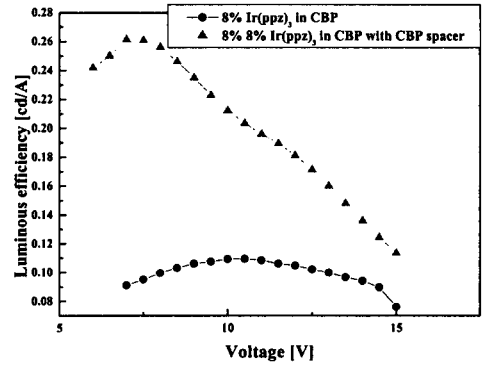


그림 3. CBP를 host물질로 사용한 소자 1 과 소자 2의 휘도.

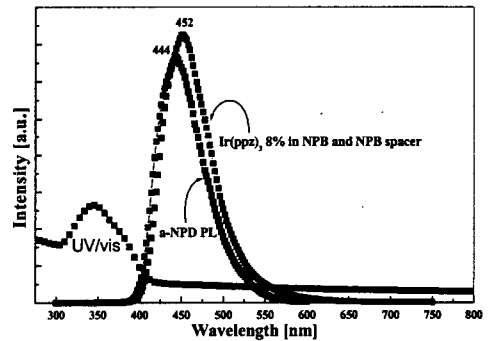


그림 4. NPB를 host물질로 사용한 소자는 CBP를 사용한 것보다 더 좋은 특성을 보인다.

그림 4는 NPB를 host물질로 사용하여 제작한 소자 2의 EL특성을 나타내고 있다. host로 CBP를 사용한 소자보다 좀더 좋은 세기를 나타내고 있지만, 이것은 NPB의 자체 발광에 의한 결과이다. 그림 4를 보면 NPB의 PL 스펙트럼과 NPB를 host 물질로 사용한 소자의 EL 스펙트럼이 매우 비슷한 것을 확인할 수 있는데, 이것은 NPB/BCP 계면에서 생성된 여기자가 부분적으로는 spacer를 통해 발광층으로 확산되고, 나머지는 여기자 생성층 자체에서 발광이 일어나기 때문에 생겨나는 현

상이다. 따라서, 외부로 발광되는 빛은 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 에 의한 것과 NPB에 의한 것 두 가지가 혼합되어 나타나게 된다.

4. 결 론

host/여기자블록층 계면에서 생성된 여기자는 발광층으로 확산이 일어나게 된다. 이때 넓은 밴드갭을 갖는 인광 물질은 확산이 일어나는 동안 생성된 여기자를 비활성화 시켜 발광층으로 에너지가 효과적으로 전달되는 것을 막는다. 반면에 발광층/블록층 사이에 여기자 형성층을 삽입하면 여기자가 발광층으로 확산되는 것을 도와줌으로써 효과적인 에너지 전달이 일어나게 한다. 하지만 이러한 여기자 형성층의 삽입은 청색 발광의 효율을 최적화 시키는 최선의 방법이 되지 못한다. 따라서 밴드갭이 넓은 청색 인광 물질을 이용한 소자의 특성을 향상시키기 위해서는 구조의 연구와 함께 인광 물질과 적절한 에너지 alignment를 갖는 host 물질이 합성되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었습니다.(KRF-2001-005-D22001)

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S.A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. 51(1987) 913.
- [2] M.A. Baldo, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, Nature 403(2000) 750.
- [3] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Tompson, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 4.
- [4] S. Lamansky, P. Djurovich, D, Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S. R. Forrest, and M.E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 430.
- [5] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Carlson, and R. J. Watts, Inorg. Chem. 30 (1991) 1685.
- [6] M. A. Baldo and S. R. Forrest, Phys. Rev. B, 62 (2000) 10958.