

단계적 도핑구조에 따른 녹색 인광 유기발광 다이오드의 성능에 미치는 효과에 관한 연구

황교민 · 이송은 · 이슬비 · 윤승수^{*,†} · 김영관^{††}

홍익대학교 정보디스플레이공학과

^{*}성균관대학교 화학과

(2014년 12월 26일 접수; 2015년 1월 3일 수정; 2015년 1월 20일 채택)

Effect of Stepwise Doping on Performance of Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes

Kyo-Min Hwang · Song-Eun Lee · Seul-Bee Lee · Seung-Soo Yoon^{*,†} · Young-Kwan Kim^{††}

Dept. of Information Display, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

^{}Dept. of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*

(Received December 26, 2014; Revised January 3, 2015; Accepted January 20, 2015)

요약 : 본 연구에서는 발광층의 전자와 정공의 재결합 영역을 확인하고, 단계적 도핑구조를 이용하여 여기자들의 효율적인 분배를 통해 roll-off 효율을 감소시켜서 녹색 인광 유기발광다이오드의 수명 증가를 나타냈다. 발광층 내 호스트는 양극성의 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP)를 사용하여 전하의 이동을 원활하게 하였다. 발광층을 네 구역으로 분할하여 각각 소자를 제작하였고, 네 구역의 도판트 농도에 따라 발광효율과 수명 향상을 보였다. 이로써 발광층 내의 단계적 도핑구조를 이용하여 캐리어와 여기자들이 원활하게 분배된 것을 확인하였다. 기준소자 대비 발광층의 도판트 농도를 5, 7, 11, 9% 순서로 단계적 도핑구조를 적용한 device C의 수명이 약 73.70% 증가하였고, 휘도 효율은 51.10 cd/A와 외부 양자 효율은 14.88%의 성능을 보였다.

주제어 : 녹색 인광 유기발광다이오드, 재결합 영역, 단계적 도핑, 수명, 전하균형

Abstract : We investigated green phosphorescent organic light-emitting diodes with stepwise doping to improve efficiency roll-off and operational lifetime by efficient distribution of triplet excitons. The host material which was 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP) of bipolar characteristic that can control the carrier in emitting layer (EML). When the EML divided into four parts with different doping concentration, each devices shows various efficiency roll-off and lifetime enhancement. The distribution of the carrier and excitons in the EML can be confirmed by using stepwise doping structure. The properties of device C exhibited luminous efficiency of 51.10 cd/A,

[†]Corresponding author (E-mail: ssoon@skku.edu)

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

external quantum efficiency of 14.88%, respectively. Lifetime has increased 73.70% compared to the reference device.

Keyword : green phosphorescent organic light-emitting diodes, recombination zone, stepwise doping, lifetime, charge balance

1. 서론

최근 유기발광다이오드는 무게, 두께, 넓은 시야각, 색 재연성, flexible 디스플레이로서의 가능성 등 많은 이점을 바탕으로 여러 분야에서 연구가 활발히 진행되었고, 빠른 속도로 발전해왔다 [1-3]. 그 중에서도 미국 Princeton 대학의 S. R. Forrest 연구그룹이 원자번호가 큰 중금속을 이용하여 전자와 정공에 의한 재결합에 의한 여기자를 100%까지 활용한 인광 유기발광다이오드의 제작에 대한 연구가 보고되면서, 효율이 급격히 향상되었다 [4-7]. 하지만 삼중항-삼중항 소멸 현상으로 발생되며 인광 여기자의 긴 여기수명으로 인해 고전류에서 현저한 효율 저하가 나타나고 또한 소자의 수명에도 부정적인 영향을 미치는데 이를 roll-off 현상이라고 한다 [8]. Roll-off 현상을 극복하기 위해서 인광 발광에 주요한 삼중항 여기자를 발광층 내에 제한하여 재결합 영역을 넓히거나, 여기자를 효율적으로 분배하여서 유기발광다이오드의 효율을 극대화 할 수 있는 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [9-10].

본 논문에서는 발광층의 전체 두께는 유지하되, 서로 다른 도판트 농도로 네 구역으로 분할한 단계적 도핑 구조를 이용하는 소자를 제작하였다. 네 구역 중 재결합 영역의 도판트의 농도를 높게 도핑 하고, 다른 구역의 농도를 낮게 도핑 하여서 기준소자와 비교하였다. 단계적 도핑 구조로 인한 발광층 내의 도판트 농도차가 상대적으로 빠른 정공의 이동속도를 낮추어 전자와 이동속도를 조율하여 재결합 영역의 생성을 조절할 수 있다 [11-12]. 그 결과 캐리어와 삼중항 여기자를 발광영역에 효율적으로 분배하여 구역별 도판트의 농도가 차이가 소자 성능에 미치는 영향을 확인하였다 [13].

2. 실험

기판은 유리에 indium tin oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판을 사용하였으며, 코팅된 ITO의 두께는 180 nm이고 표면 저항은 $10 \Omega/\text{sq}$ 이다. ITO 기판의 표면 상태는 소자의 특성에 큰 영향을 미치는데, 불순물 또는 미립물질들은 증착된 유기물을 변형시키고 전압 인가시 불순물이 인화하거나 ITO와의 접촉 불량으로 발광이 일어나지 않는 등 소자의 특성에 영향을 미친다. 그러므로 ITO 기판의 세정은 매우 중요하다. ITO 기판에 이물질 및 불순물들을 제거하기 위하여 네 가지 세정 단계를 거친다. 첫 번째로 아세톤으로 ITO 표면에 붙은 이물질을 물리적으로 제거하고, 두 번째로 아세톤 용액에 넣은 후 15 분간 초음파 세척, 세 번째로 메틸알코올에 넣은 후 15 분간 초음파 세척 후 마지막으로 이차증류수에 넣어 15 분간 초음파 세척을 거친다. 세정 후 ITO 기판은 에틸알코올에 보관을 하고 사용 시에는 conventional oven에 110°C 에서 10 분간 건조시킨 후 사용한다. ITO 기판 표면과 정공수송층 간의 접촉 계면에 적절한 일함수를 부여하고 ITO 기판 표면의 평탄화를 위해 2×10^{-2} Torr의 저진공 분위기에서 125 W로 2 분간 산소 플라즈마 처리를 하였다. 본 실험에서는 cryo pump를 이용하여 5×10^{-7} Torr의 진공도에서 진공 열 증착법으로 유기박막을 증착하여 제작하였다. 증착은 lithium quinolate (Liq)는 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$, aluminum (Al)은 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착하였으며, 유기물은 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착하였다. 소자 제작 공정이 끝난 후 N_2 gas로 채워진 글러브 박스 안에서 흡습제인 산화바륨 (barium oxide)를 첨가하고, 투명한 유리 기판으로 봉지과정을 진행하여 소자와 수분과의 접촉을 차단하였다. 제작한 유기발광다이오드의 전기적인 특성 및 전계 발광을 측정하기 위해 Keithley 238 high current source measure unit을 이용하였고, Spectroradiometer CS-1000A를 이용하여 전계

발광 특성을 평가하였다. 또한 수명측정 평가는 Polaronix M6000을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

녹색 인광 유기발광다이오드 제작 실험에 사용된 호스트와 도판트 물질의 분자구조를 Fig. 1(a)에 나타내었으며, Fig. 1(b)에는 소자구조의 에너지 밴드 다이어그램을 나타내었다 [14-15]. 소자 모두 동일하게 정공 수송층, 삼중항 여기자 장벽층, 전자 수송층, 그리고 전자 주입층으로 4,4'-bis[N-(naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB, 50 nm), 4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine (TCTA, 10 nm), 2,2',2''-(1,3,5-benzeneteryl) tris (1-phenyl)-1H-benzimidazol (TPBi, 40 nm), 그리고 8-hydroxyquinolatolithium (Liq, 2 nm)를 각각 증착하였다. 호스트와 도판트는 4,4,N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP)와 Tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)₃)를 사용하였다. Device A는 30 nm의 CBP에 Ir(ppy)₃ 8%의 단일 농도로 도핑하여 제작을 하였다. Device B, C, D, E는 발광층에 단계적 도핑을 하였고, 두께는 동일하게 30 nm를 네 등분하여 7.5 nm로 이루어져 있으며, 도핑농도는 각각 5-7-9-11%, 5-7-11-9%, 11-9-7-5%, 9-11-7-5% 순서로 증착하여 제작하였다. 단계적 도핑으로 발광층에 변화를 주고 전계발광 특성변화를 관찰하였다.

Figure 2는 전압에 대한 휘도와 전류밀도의 그래프를 나타내고 있다. 그래프를 보면 10 V의 전압에서 device A, B, C, D, E는 각각 51.10, 44.16, 51.12, 51.65, 47.74 mA/cm²의 전류밀도 값을 나타내었으며, 휘도는 각각 17,200, 16,240, 19,180, 18,550, 17,550 cd/m²의 값을 보이고 있다. 도핑 농도가 5-7-11-9%인 device C의 소자 성능이 가장 우수하다. 전자와 정공의 수송층을 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)와 highest occupied molecular orbital (HOMO)를 고려하여서 전자와 정공의 수송에 있어서 원활히 이동할 수 있게 에너지 밴드 차이를 맞춰주었고, 상대적으로 정공이 전자에 비해 속도가 빠르기 때문에 정공 수송층에 가까운 발광층의 도핑 농도를 낮추어 정공의 이동속도를 낮추어주고, 전자 수송층에 가까운 발광층의 도핑 농도를 높여 전자의 이동속도를 증가시킴으로 전하 균형을 맞춰

주었다.

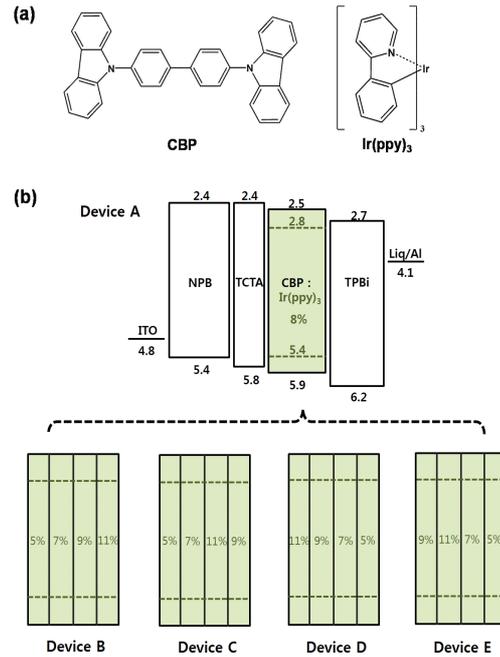


Fig. 1. (a) Chemical structure of CBP and Ir(ppy)₃ materials. (b) Energy band diagram and five different device configurations for stepwise doping devices.

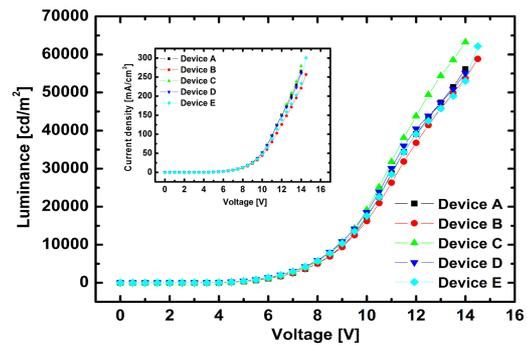


Fig. 2. Luminance-voltage characteristics (Inset: current density-voltage characteristics) of green phosphorescent organic light-emitting diodes.

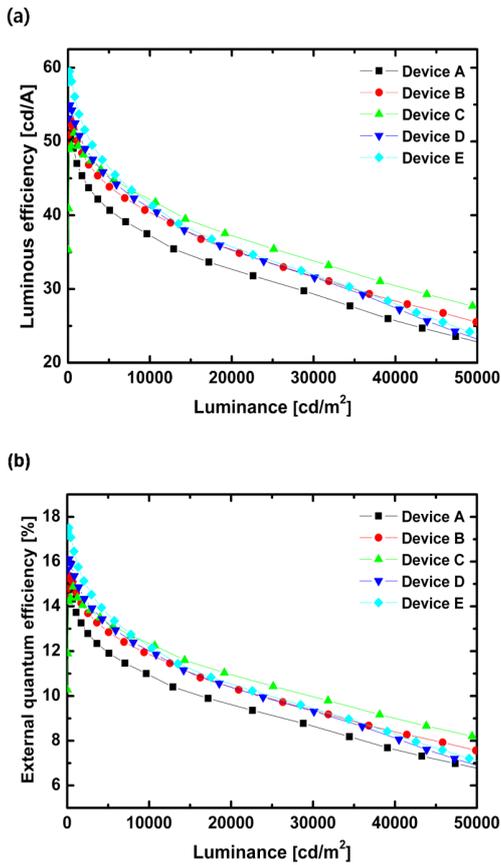


Fig. 3. (a) Luminance efficiency–luminance and (b) External quantum efficiency–luminance of green phosphorescent organic light-emitting diodes.

Figure 3의 (a)와 (b)는 휘도에 따른 휘도 효율과 외부 양자 효율을 나타낸 그래프이다. 약 40,000 cd/m^2 의 휘도에서 device A부터 device E까지의 휘도 효율과 외부 양자 효율은 각각 25.78, 28.38, 30.41, 27.57, 28.06 cd/A 와 7.56, 8.37, 9.01, 8.15, 8.26%를 나타냈다. Device A, B, C, D, E는 10,000 cd/m^2 에서 50,000 cd/m^2 까지 각각 37, 36, 33, 39, 40%의 roll-off 효율을 보인다. 그 중 device C가 가장 우수한 효율을 보이고 있으며, roll-off 효율이 기본소자 device A를 포함한 모든 소자에서 개선되는 결과 또한 보이고 있다. 도핑 농도의 조절로 정공과 전자의 이동속도를 조절되어 전하 균형을 이루고 가장 높은 농도인 11% 구간에서 여

기자가 생성되는 재결합 영역이 발생된 것으로 보인다. Device D와 E는 정공 수송층 계면의 발광층의 도핑 농도가 9, 11%로 매우 높아 정공의 주입속도가 전자의 주입속도보다 빠르기 때문에 저휘도에서 전하들이 과도하게 축적되어 높은 효율을 보이다가 고휘도로 갈수록 삼중항-삼중항 소멸현상으로 인해 효율이 감소하여 낮은 roll-off 효율을 보인다. 또한 제한된 영역에서 생성된 삼중항 여기자는 긴 여기 수명으로 인해 삼중항-삼중항 소멸현상이 일어나게 된다. 그래서 여기 상태의 삼중항 여기자들이 발광층을 효율적으로 활용하지 못하고 빛이 아닌 열과 같은 형태의 에너지 방출이 유기재료의 변성을 일으켜 소자의 내구성을 저하하고 효율을 감소시키게 된다 [16]. 여기자의 재결합 영역을 확인하기 위하여 네 가지 소자를 제작하였다.

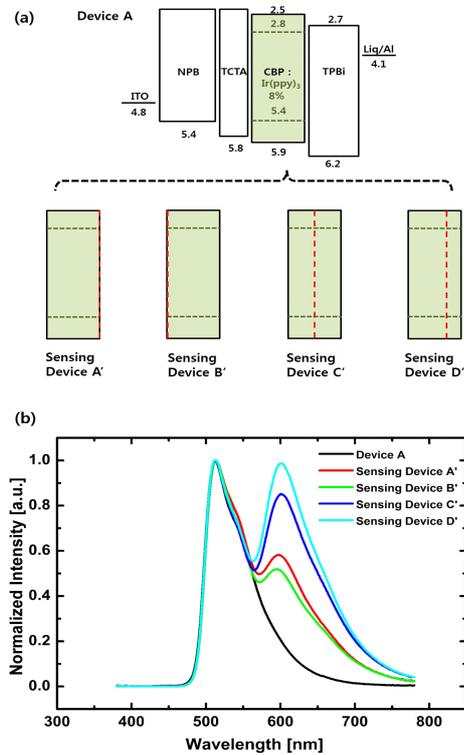


Fig. 4. (a) Energy band diagram and five different device configurations for sensing devices. (b) EL spectrum (at 6 V) characteristics of devices on different locations of exciton recombination zone.

Figure 4의 (a)와 같이 발광층의 여기자 재결합 영역을 확인하기 위해서 적색 도판트 Bis(2-phenylquinoline)(acetylacetonate)iridium ($\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$)를 사용하여 소자를 제작하였다. 기본소자인 device A의 발광층 영역에 적색 도판트를 그림과 같은 위치에 1 nm씩만 증착하여 적색 발광으로 재결합 영역을 확인하였다. Sensing device A'은 전자수송층 계면의 발광층에 적색 도판트를 증착하였고, sensing device B'은 정공수송층 계면의 발광층에 적색 도판트를 증착하였다. Sensing device C'은 발광층의 가운데 지점에 적색 도판트를 증착하였고, sensing device D'은 전자수송층에서 7.5 nm 떨어진 지점의 발광층 내부에 적색 도판트를 증착하여 소자를 제작하였다.

Figure 4. (b)의 그래프는 6 V에서의 sensing device들의 파장에 따른 빛의 세기를 비교한 것으로, sensing device A', B', C'보다 더 높은 빛의 세기를 sensing device D'에서 확인할 수 있다. Sensing device D'에서 파장 600 nm 대의 적색 빛의 세기가 높게 나오는 것을 통해 전자수송층에서 7.5 nm 떨어진 구역 부근에 여기자 재결합 영역이 생성됨을 확인하였다. 앞선 자료들을 통해서 여기자 재결합 영역이 생성되는 구역의 도핑 농도가 가장 높은 것은 device C이다. 또한 Fig. 3과 4의 그래프를 종합하여 볼 때 전하 균형을 맞추어 주고, roll-off 효율이 개선됨으로써 소자의 수명 또한 device C가 가장 높을 것으로 예상된다.

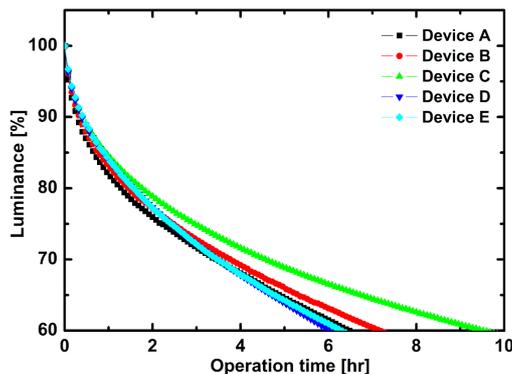


Fig. 5. Lifetime of green stepwise doping devices with different device structures.

Figure 5에 각 소자의 수명을 나타내었다. 정공의 도핑 농도를 낮추어 전하의 균형을 맞추어 준 device B와 C가 수명이 증가하였고, 그 중 device C는 기준소자 device A와 비교해 보았을 때 약 73.70%의 수명이 증가함으로써 가장 큰 증가 폭을 보인다. 전하 균형이 불균일한 device D와 E는 시간이 지남에 따라 급격한 폭으로 소자의 내구성이 저하되어 수명이 감소되는 것을 볼 수 있다. 녹색 인광 유기발광다이오드에서 발광층 내에 단계적 도핑 구조를 이용하여 정공과 전자의 이동을 원활하게 하였고, 균형적인 재결합 영역을 갖는 소자를 구현할 수 있었다. 그로 인하여 roll-off 효율이 개선되었고, 수명이 증가하였으며 소자의 성능이 향상되었음을 확인하였다.

4. 결론

본 논문에서는 단계적 도핑구조를 이용한 녹색 인광 유기발광다이오드를 제작하였다. 발광층을 네 구역으로 나누어서 최적화된 발광층의 도핑 농도가 5-7-11-9%임을 확인하였고, 이는 발광층 내의 다른 도핑 농도가 정공과 전자의 이동에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 최적화된 단계적 도핑구조로 인해서 정공과 전자의 균형을 맞추어 주었고, 삼중항-삼중항 소멸현상을 감소시켰다. 그로 인해 roll-off 효율 개선과 소자의 수명이 증가하게 되었고, 최종적으로 소자의 성능을 향상시키는 결과를 나타내었다. 이러한 단계적 도핑 구조를 적용하여 여기자를 효율적으로 분배하고 roll-off 효율이 개선된 장수명 인광 유기발광다이오드를 제작할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었음.

References

1. Z. Y. Xie and L. S. Hung, High-contrast organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1207 (2004).

2. S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, and C. Adachi, High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 093306 (2012).
3. N. Sun, Q. Wang, Y. Zhao, Y. Chen, D. Yang, F. Zhao, J. Chen, and D. Ma, High-Performance Hybrid White Organic Light-Emitting Devices without Interlayer between Fluorescent and Phosphorescent Emissive Regions. *Adv. Mater.*, **26**, 1617 (2014).
4. 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).
5. 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).
6. C. Han, F. Zhao, Z. Zhang, L. Zhu, H. Xu, J. Li, D. Ma, and P. Yan, Constructing Low-Triplet-Energy Hosts for Highly Efficient Blue PHOLEDs: Controlling Charge and Exciton Capture in Doping System. *Chem. Mater.*, **25**, 4966 (2013).
7. C.-X. Sheng, S. Singh, A. Gambetta, T. Drori, M. Tong, S. Tretiak, and Z. V. Vardeny, Ultrafast intersystem-crossing in platinum containing π -conjugated polymers with tunable spin-orbit coupling. *Nature*, **3**, 2653 (2013).
8. Y. Zhang and S. R. Forrest, Triplet diffusion leads to triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters. *Chem. Phys. Lett.*, **590**, 106 (2013).
9. J. H. Seo, K. H. Lee, B. M. Seo, J. R. Koo, S. J. Moon, J. K. Park, S. S. Yoon, and Y. K. Kim, High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes using dual-emitting layer. *Org. Electron.*, **11**, 1605 (2010).
10. S. J. Lee, J. R. Koo, G. W. Hyung, D. H. Lim, D. H. Lee, K. H. Lee, S. S. Yoon, W. Y. Kim, and Y. K. Kim, Effect of triplet multiple quantum well structures on the performance of blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nano. Res. Lett.*, **7**, 23 (2012).
11. S. Liu, B. Li, L. Zhang, H. Song, and H. Jiang, Enhanced efficiency and reduced roll-off in nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with triplet multiple quantum well structures. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 083304 (2010).
12. C.-H. Gao, X.-B. Shi, D.-Y. Zhou, L. Zhang, Z.-K. Wang, and L.-S. Liao, Highly Efficient White Organic Light-Emitting Diodes with Controllable Excitons Behavior by a Mixed Interlayer between Fluorescence Blue and Phosphorescence Yellow-Emitting Layers. *Int. J. Photoenergy*, **7**, 831765 (2013).
13. J. Y. Lee, Effect of doping profile on the lifetime of green phosphorescent organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 153503 (2006).
14. R. J. Holmes, B. W. D'Andarde, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, and M. E. Thompson, Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3818 (2003).
15. 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).
16. 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).