

플라스틱 기판을 이용한 고분자 청색 유기발광다이오드의 발광 특성

정재훈¹, 문대규^{1,a}

¹ 순천향대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of Polymer Blue Organic Light Emitting Devices on the Plastic Substrates

Jae-Hoon Jung¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a}

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

(Received July 23, 2013; Revised August 12, 2013; Accepted August 20, 2013)

Abstract: We have fabricated blue phosphorescent organic light-emitting devices (OLEDs) on a plastic substrate. The solution coated poly (9-vinylcarbazole) (PVK) host doped with Bis (3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl)(2-carboxypyridyl)iridium(III) (FIrPic) guest molecules was used as an hole transporting emission layer. The device structure was ITO/PVK:FIrpic (50 nm, xwt%)/TAZ 50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm). The concentration of FIrpic molecule was varied from 1 wt% to 10 wt%. The OLED on plastic substrate exhibited maximum current efficiency of 18 cd/A with 5 wt% FIrpic molecules were doped into the PVK layer.

Keywords: OLED, Flexible, Plastic substrate, Polymer

1. 서 론

최근 디스플레이 시장이 TV에서 모바일로까지 확대됨에 따라 보다 얇고 가벼운 제품들이 출시되고 있다. 이러한 경향을 바탕으로 플렉시블 평판 디스플레이를 적용시키기 위해 다양한 기술개발이 이루어지고 있는데, 그것에 가장 근접한 기술이 바로 OLEDs (organic light-emitting devices)이다. OLED는 1987년 Eastman kodak의 C. W. Tang과 S. A. Vanslyke에 의해 다층 박막 구조의 OLED가 보고된 이후에 [1], 인광재료를 사용하여 양자효율을 높이거나 [2] 전

자수송층과 음극 사이에 1 nm 이하의 매우 얇은 LiF를 삽입하여 전자주입 향상 및 구동전압을 줄이는 효과를 보였고 [3] 대면적 및 구조, 공정의 단순화를 위해 고분자 재료를 사용하는 [4] 등의 많은 연구들이 진행되고 있다.

플렉시블 OLED는 기존의 유리 기판 디스플레이에 비해서 초경량 초박형이기 때문에 휴대가 간편하고 외부 충격에 강하며 형태나 공간에 대한 제약이 적기 때문에 디스플레이, 조명등 여러 분야에서 주목받고 있다. 플렉시블 기판에도 그 종류가 여러 가지이나 그 중 플라스틱 기판은 합성에 따라 특성이 다양한 소재를 만들어 낼 수 있기 때문에 플렉시블 기판 재료로 가장 적합한 물질로 기대되어진다.

일반적인 OLED 제작방식은 열증착법 (thermal evaporation)을 이용한다. 저분자 재료를 사용할 때 주로 사용되는 프로세스로서, 우수한 막질을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있으나 재료의 소모가 크고 공정

a. Corresponding author: dgmoon@sch.ac.kr

이 복잡하여 단가를 낮추기 힘든 단점을 가지고 있다. 게다가 기관의 크기가 커지게 되면 휘어버리는 특성으로 인해 대면적의 적용이 쉽지 않다. 반면에 고분자 재료를 이용하여 OLED를 만들 경우, 잉크젯(ink-jet)이나 스핀코터 (spin coater)를 통해 박막을 얻을 수 있는데, 이 공정들은 재료의 소모가 적고 공정이 단순하며 대면적 적용이 가능한 장점을 가지고 있다. 따라서 고분자를 이용한 OLED는 저가격화를 실현할 수 있는 공정으로 기대되어 진다.

본 논문에서는 플렉시블이 가능한 플라스틱 ITO 기판을 이용하여 청색 인광 도판트인 Bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl(2-carboxypyridyl)iridium(III) (FIrpic)을 도핑한 정공수송층 (hole transport layer) poly(9-vinylcarbazole) (PVK)를 스핀코팅으로, 전자수송층 (electron transport layer) 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole (TAZ)를 진공증착법으로 음극과 양극 사이에 적층하여 FIrpic의 농도에 따른 구동전압 및 전류효율을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 플라스틱 ITO기판은 지오마텍 (geomatec)사의 pes기판이고 두께는 125 nm, 면저항은 약 70 Ω/\square 이다. 플라스틱 기판이 공정 중에 휘어지는 것을 방지하기 위해 유리기판 위에 양면테이프를 플라스틱 기판을 고정시켜 실험을 진행하였다. 사진식각공정 (photo lithography process)을 이용하여 OLED의 ITO 패턴을 형성하였고, acetone과 methanol, deionized water 및 N_2 를 이용하여 플라스틱 기판을 세정하였다. 양극의 표면 세정 및 일함수를 높이기 위해 O_2 plasma treatment를 진행하였고 그 후, 유기박막을 적층시켰다. 고분자 재료인 PVK와 청색 인광 도판트인 FIrpic을 용매인 chlorobenzene에 첨가하고 스티러를 이용하여 정공수송층 (hole transport layer, HTL) 용액을 제작하였다. PVK는 HTL 재료로서 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) level 이 각각 5.5 eV, 2.04 eV이고, 삼중항 에너지는 2.50 eV이다 [5]. 따라서 HTL 재료의 역할 뿐만 아니라 ETL 재료로 사용이 가능하다. 이렇게 제작된 HTL용액은 스핀코터 (spin coater)를 이용하여 패턴닝된 플라스틱 ITO 기판 위에 HTL 박막을 형성하였다. 이후,

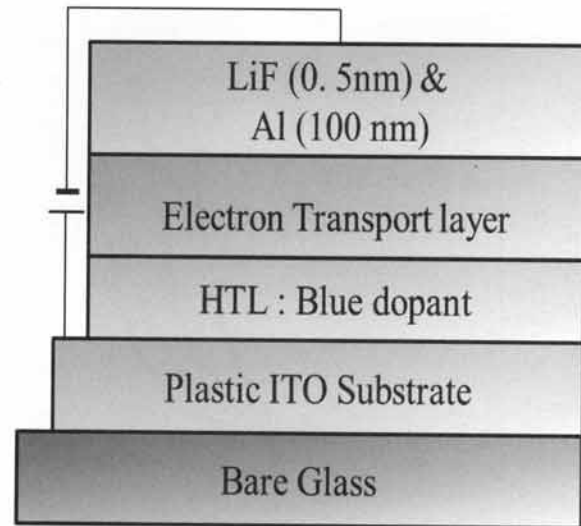


Fig. 1. Device structure of plastic OLED used in the experiment.

전자수송층 (electron transport layer, ETL) 및 음극은 10^{-6} torr의 분위기에서 진공증착을 실시하였다. ETL재료인 TAZ는 50 nm 증착하였고, 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 진공 증착하여 OLED 소자를 완성하였다. 완성된 OLED 소자의 구조는 그림 1에 표시하였다. 유기물 및 금속의 진공증착 속도는 0.1 nm/s의 속도를 유지시켰다. 이렇게 제작된 OLED소자는 CS-1000 spectroradiometer과 Keithley-2400 source meter 및 포토 다이오드를 이용하여 전류-전압-휘도 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 HTL인 PVK에 청색 인광 도판트인 FIrpic을 1~10 wt%까지 농도별로 도핑하여 제작한 소자의 전압에 따른 전류밀도 그래프를 나타내었다. 소자의 구조는 ITO/PVK : Ir(2-phq)₃ (60 nm, 1, 2, 5, 8, 10 wt%)/TAZ (50 nm)/LiF/Al이다. FIrpic의 농도가 높아질수록 전류밀도가 잘 흐르지 않는 것을 알 수 있는데 그 이유는 도판트에서의 캐리어 트랩핑 (carrier trapping)에 의한 현상으로 사료된다 [6].

그림 3은 이 실험에서 사용된 청색 도판트의 농도에 따른 소자의 EL spectrum이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 470 nm와 500 nm에서 피크가 발생하는 것을 볼 수 있다. 470 nm에서의 피크는 MLCT

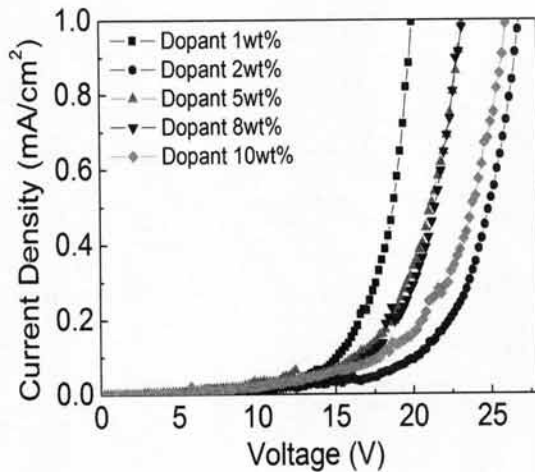


Fig. 2. Current density for the plastic OLEDs with different concentrations of FIrpic molecules doped into the PVK host layer.

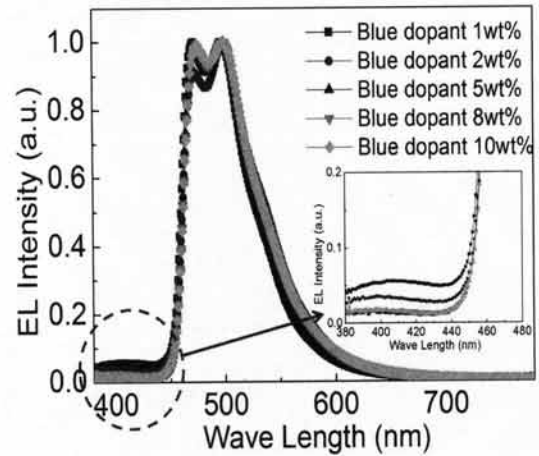


Fig. 3. EL spectra for the plastic OLEDs with different concentrations of FIrpic molecules doped into the PVK host layer.

(metal to ligand charge transfer)에 의한 발광이고, 500 nm에서의 피크는 $\pi-\pi^*$ 리간드에 의한 발광으로 알려져 있다 [7]. 400 nm에서의 피크도 관찰할 수 있는데, 이는 PVK가 발광에 기여한 것으로, PVK에서 발생된 여기자가 FIrpic으로 전달되지 않고 직접 천이되어 나타난 피크이다. FIrpic의 도핑농도가 높을수록 피크가 약해지는 것을 볼 수 있다. 삼중항 여기자를 이용한 호스트-게스트 시스템은 텍스터 에너지 전달 (dexter energy transfer)로, 도너에서 억셉터까지의 엑시톤 확산 거리가 2 nm 이하인 단거리 과정이다 [8]. 따라서 도핑농도가 낮으면 도너에서 억셉터까지의 에너지 전달이 제대로 이뤄지지 않기 때문에 PVK의 피크가 관찰될 수 있다. 반면에 도핑농도가 높으면 도너에서 억셉터까지의 에너지 전달이 잘 이뤄지기 때문에 PVK의 피크는 관찰되지 않는 것으로 추측할 수 있다. 또한 FIrpic의 삼중항 에너지는 2.64eV[9]로 PVK의 2.50 eV 보다 약 0.14 eV 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 게스트에서 호스트로의 에너지 전달이 가능하므로 PVK에서 발광이 가능할 것으로 판단된다.

그림 4는 이 실험에서 사용된 소자의 전류밀도에 따른 전류효율 특성을 나타낸 것이다. 청색 도판트 농도가 1 wt%일 때, 1 mA/m²의 전류밀도에서 8.51 cd/A의 전류효율을 보였다. 청색 도판트의 농도가 증가함에 따라 전류효율도 증가하고, 청색 도판트 농도

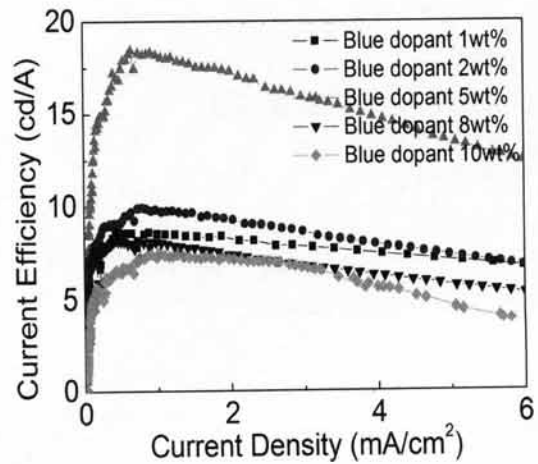


Fig. 4. Current efficiency for the plastic OLEDs with different concentrations of FIrpic molecules doped into the PVK host layer.

가 5 wt%일 때, 1 mA/cm²의 전류밀도에서 18.04 cd/A의 전류효율을 보였다. 하지만 더 높은 청색 도판트 농도에서는 전류효율이 감소하는 경향을 보였고, 청색 도판트 농도 10 wt%일 때, 1 mA/m²의 전류밀도에서 7.39 cd/A를 보였다. 이는 낮은 도판트 농도로 인해 삼중항 에너지 전달이 제대로 이뤄지지 않다가 도판트의 농도가 높아지게 되면 삼중항 에너

지가 PVK에서 FIrpic으로 전달되면서 전류효율이 높아지는 것을 알 수 있다. 도판트의 농도가 5 wt% 이상이 되면 전류효율이 다시 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이는 삼중항 삼중항 소멸 (triplet-triplet annihilation)에 의한 것으로 사료된다 [10]. 또한 높은 농도의 도판트에서 용매에 도판트가 제대로 용해되지 않았을 가능성도 있다. 이 결과에 대해서 현재 연구가 진행 중에 있다.

4. 결론

본 연구에서는 플라스틱 ITO기판을 이용하여 제작한 고분자 청색 OLED 소자의 발광특성을 조사하였다. EL spectrum에서는 FIrpic의 발광색인 470 nm와 500 nm에서 피크가 관찰되었다. 이로 인해 전자와 정공의 재결합이 HTL에서 이뤄지고 있으며 도너에서 억셉터로 에너지가 전달되고 있다고 추측할 수 있다. 효율적 측면에서는 청색 도판트의 농도가 높을수록 높은 전류효율을 보였고, 5 wt%의 농도일 때, 1 mA/cm²의 전류밀도에서 약 18.04 cd/A의 전류효율을 보였다. 유리기판에 동일 구조로 실험한 결과, 청색 도판트 2 wt%일 때, 약 6.13 cd/A로 플라스틱 기판을 사용하였을 때의 결과와 비교하였을 때, 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 플라스틱 기판을 이용한 고분자 청색 OLED는 비록 단순한 구조 및 공정으로 제작되었지만 높은 전류효율을 보인다. 따라서 플라스틱 기판을 이용하여 제작한 고분자 OLED는 저가격 플렉시블 디스플레이 및 조명으로서의 가능성을 보였다.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987).
- [2] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, 395, 151 (1998).
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152 (1997).
- [4] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. BreA das, M. LoE gdlund, and W. R. Salaneck, *Nature*, 397, 121 (1999).
- [5] F. C. Chen, S. C. Chang, G. He, S. M. Pyo, Y. Yang, M. Kurotaki, and J. Kido, *J. Polymer. Sci. B Polymer Phys.*, 41, 2681 (2003).
- [6] Andrei A. Shoustikov, Yujian You, and Mark E. Thompson *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 4, 3 (1998).
- [7] V. Maiorano, E. Perrone, S. Carallo, A. Biasco, P. P. Pompa, R. Cingolani, A. Croce, R. I. R. Blyth, and J. Thompson, *Synth Metals.*, 151, 147 (2005).
- [8] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 60, 422 (1999).
- [9] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082 (2001).
- [10] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 62, 967 (2000).