

발광층 내의 스페이서가 인광 OLED의 효율 및 발광 특성에 미치는 영향

서유석¹, 문대규^{1,a}

¹ 순천향대학교 신소재공학과

Effects of Spacer Inserted Inside the Emission Layer on the Efficiency and Emission Characteristics of Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes

Yu-Seok Seo¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a}

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

(Received March 14, 2014; Revised May 2, 2014; Accepted May 12, 2014)

Abstract: We have investigated the effects of spacer layer inserted between blue and red doped emission layers on the emission and efficiency characteristics of phosphorescent OLEDs. N,N'-di-carbazolyl-3,5-benzene (mCP) was used as a host layer. Iridium(III)bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolate (FIrpic) and tris(1-phenyl-isoquinolino-C²,N)iridium(III) [Ir(piq)₃] were used as blue and red dopants, respectively. The emission layer structure was mCP (1-x) nm/mCP:Ir(piq)₃ (5 nm, 10%)/mCP (x nm)/mCP:FIrpic (5 nm, 10%). The thickness of mCP spacer layer was varied from 0 to 15 nm. The emission from Ir(piq)₃ and the efficiency of the device were dominated by energy transfer from mCP host and FIrpic molecules, and by diffusion of mCP host triplet excitons.

Keywords: OLED, Phosphorescence, Spacer, Energy transfer, Diffusion

1. 서론

OLED (organic light-emitting diode)는 양극과 음극 사이에 놓여 있는 유기박막에서 정공과 전자가 재결합함에 의해 빛을 발광하는 소자로서, 1987년 C. W. Tang에 의해 응답 특성이 우수하며 시야각이 넓고 효율과 수명이 대폭 향상된 녹색 OLED가 보고된 이후로 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 특히 인광

OLED는 정공과 전자의 재결합에 의해 생성된 단일항 (singlet) 여기자 (exciton)와 삼중항 (triplet) 여기자를 모두 발광에 이용할 수 있어 높은 양자효율을 얻을 수 있기 때문에 각광 받고 있다 [2]. 인광 발광 재료로 Ir을 함유하고 있는 화합물이 주로 사용되고 있으며, 고효율의 인광 OLED를 얻기 위해 호스트에 도핑하는 구조가 주로 이용되고 있다 [3]. 호스트-도판트 구조의 인광 OLED에서, 인광 도판트로부터 빛의 생성은 도판트에서 전자와 정공이 재결합 또는 호스트에서 생성된 여기자의 에너지 전달에 의해 일어날 수 있다 [4-6]. 또한 백색 OLED와 같이 여러 종류의 인광 발광 재료가 단일층 또는 다층의 호스트에 도핑되어 있는 경우에는 도판트 간의 에너지 전달이

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

일어날 수 있다 [7]. 따라서 인광 OLED에서 호스트와 도판트 간의 에너지 전달과 도판트 간의 에너지 전달은 인광 OLED의 효율 및 발광 특성에 직접적인 영향을 미친다.

본 논문에서는 청색 인광 발광 재료인 iridium(III) bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolate (FIrpic)과 적색 인광 발광 재료인 tris(1-phenyl-isoquinolino-C^{2'},N)iridium(III) [Ir(piq)₃]를 호스트 재료인 N,N'-di-carbazolyl-3,5-benzene (mCP)에 도핑하였다. Ir(piq)₃가 도핑된 발광층과 FIrpic이 도핑된 발광층 사이에 도핑되지 않은 mCP 스페이서 층을 삽입함에 의해 호스트와 도판트, 적색 도판트와 청색 도판트 간의 에너지 전달 특성 특성을 조사하였다. 또한 mCP 스페이서 층의 두께를 변화시킴에 의해, mCP 스페이서가 발광 스펙트럼과 효율 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

OLED의 제작을 위하여 150 nm 두께의 ITO (indium-tin-oxide)가 코팅된 유리 기판을 이용하였다. ITO의 면저항 (sheet resistance)은 약 10 ohm/sq.이었다. 사진식각 (photolithography) 공정을 이용하여 OLED의 양극 ITO 패턴을 형성하였다.

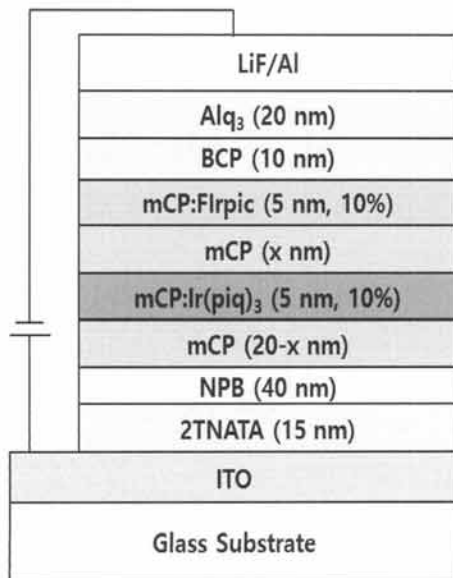


Fig. 1. Device structure of fabricated phosphorescent OLED.

ITO 패턴을 acetone, methanol, deionized water를 이용하여 세정한 후 10 W에서 3분 동안 산소 플라즈마 처리를 하여 ITO 표면을 세정하였다. ITO 패턴을 세정한 후 진공 증착을 이용하여 유기 박막 및 음극을 증착하였다. 정공주입층 (hole injection layer)으로 15 nm 두께의 4,4',4''-tris(2-naphthylphenylamino)tri-phenylamine (2TNATA)를 증착한 후, 정공수송층 (hole transport layer)으로 40 nm 두께의 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB)를 증착하였다.

발광층은 그림 1의 소자 구조에 나타낸 바와 같이 mCP (20-x nm)/mCP:Ir(piq)₃ (5 nm, 10%)/mCP (x nm)/ mCP:FIrpic (5 nm, 10%)의 구조가 되도록 형성하였다. 발광층의 두께는 30 nm로 고정시켰으며, 적색 인광 발광 재료인 Ir(piq)₃와 청색 인광 발광 재료인 FIrpic을 mCP 호스트에 각각 5 nm씩 도핑하였다. 도핑 농도는 10 wt.%였다. FIrpic 도핑층과 Ir(piq)₃ 도핑층 사이에 두께 x nm의 mCP 스페이서 층을 삽입하였으며, 20-x nm의 도핑하지 않은 mCP 층을 NPB와 Ir(piq)₃ 도핑층 사이에 놓아 발광층의 두께를 30 nm로 유지시켰다. 발광층을 형성한 후 정공저지층 (hole blocking layer)으로 10 nm 두께의 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthro-line (BCP)를 증착하고 전자수송층 (electron transport layer)으로 20 nm 두께의 tris - (8-hydroxy quinolino) aluminum(III) (Alq₃)를 형성하였다. 유기 박막을 증착한 후 0.5 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 순차적으로 진공 증착하여 OLED를 완성하였다. 유기 물과 금속 음극을 증착하기 위한 진공도는 약 10⁻⁶ Torr이었으며, 유기물 층과 금속 음극의 증착 속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 OLED는 전류밀도-전압-휘도, 효율 특성 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터와 포토다이오드를 이용하였으며, electroluminescence (EL) 스펙트럼 및 색좌표 측정을 위해 CS1000 spectroradiometer를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 mCP 스페이서 층의 두께를 달리하여 제작한 인광 OLED의 EL 스펙트럼을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/2TNATA (15 nm)/NPB (40 nm)/mCP (20-x)/mCP:Ir(piq)₃ (5 nm, 10%)/mCP (x nm)/mCP:FIrpic (5 nm, 10%)/BCP (10 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)이었다.

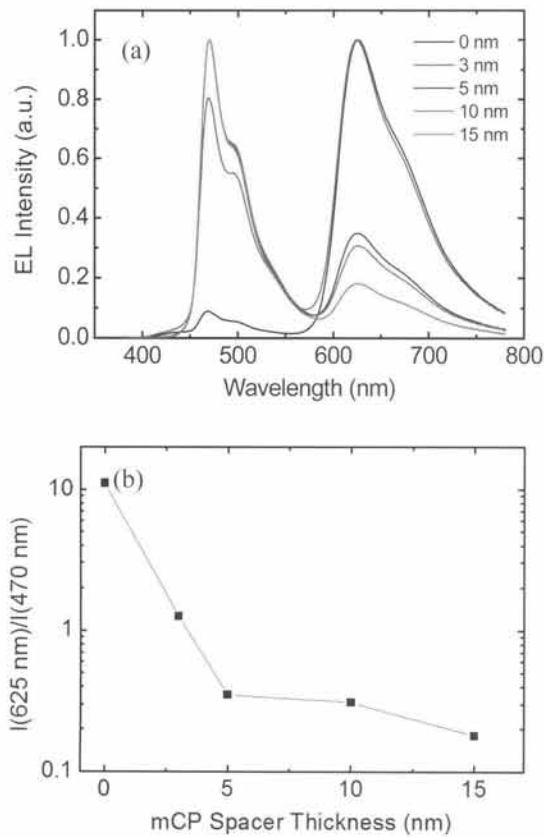


Fig. 2. (a) Electroluminescence spectra and (b) relative intensity ratio between Ir(piq)₃ and FIrpic emission peaks for the OLEDs with various thicknesses of mCP spacer layers.

mCP 호스트 층의 두께를 30 nm로 고정시키고, Ir(piq)₃ 도핑층과 FIrpic 도핑층 사이에 x nm 두께의 mCP 스페이서를 놓았다. mCP 스페이서의 두께는 0 nm에서 15 nm까지 변화시켰으며, EL 스펙트럼은 100 cd/m²의 휘도에서 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 470 nm, 500 nm와 625 nm에서의 EL 피크를 볼 수 있다. 470 nm의 피크는 FIrpic 분자의 삼중항 MLCT (metal to ligand charge transfer)에 의한 것이며, 500 nm에서의 피크는 FIrpic 분자의 π-π* 전이에 의한 것이다 [8]. 625 nm에서의 EL 피크는 적색 인광 발광 재료인 Ir(piq)₃에서의 삼중항 MLCT에 의한 것이다 [9]. mCP 스페이서의 두께가 0 nm일 경우 Ir(piq)₃에 의한 피크가 아주 강하게 나타나, 그림 2(b)의 Ir(piq)₃의 발광 피크인 625 nm에서의 EL 피크와 FIrpic의 발광 피크인 470 nm에서의 EL 피크의 비 [I(625 nm)/I(470 nm)]에서 보는 것처럼 FIrpic에

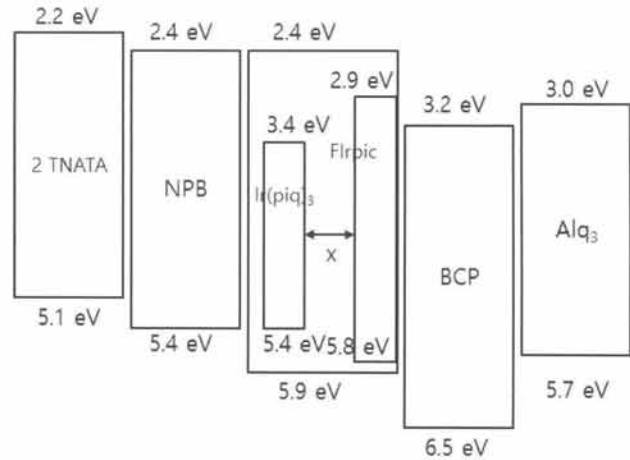


Fig. 3. Energy level diagram of the OLEDs with various thicknesses of mCP spacer layers.

대한 Ir(piq)₃ 피크의 상대 강도는 11.1을 나타내었다. 또한 420 nm 근처에서 약한 EL 피크가 나타나며 이는 mCP 호스트에 의한 발광에 해당한다 [10]. mCP 스페이서의 두께가 3 nm로 증가함에 따라 Ir(piq)₃ 피크는 급격히 감소하여 Ir(piq)₃ 피크의 상대 강도는 1.3을 나타내었다. 420 nm 근처의 mCP에 의한 발광 또한 볼 수 있다. mCP 스페이서의 두께가 5 nm로 증가하면 Ir(piq)₃ 피크의 상대 강도는 0.35를 나타내었으며 0 nm와 3 nm와 달리 mCP 호스트에 의한 420 nm 부근의 발광은 거의 없게 된다. mCP 스페이서의 두께를 10 nm, 15 nm로 증가시키면 Ir(piq)₃ 피크의 상대 강도는 약간 감소하여 mCP 스페이서의 두께가 15 nm일 경우 Ir(piq)₃ 피크의 상대 강도는 0.18을 나타내었다. 따라서 Ir(piq)₃에 의한 발광은 mCP 스페이서의 두께에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 그림 3의 에너지 준위에서 보는 것처럼 BCP의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 준위가 발광 호스트인 mCP보다 0.6 eV 크기 때문에 BCP는 정공저지층으로 작용하여 전자와 정공의 재결합은 발광층과 BCP 층의 계면에서 일어난다 [11]. 또한 mCP의 삼중항 에너지 준위는 2.9 eV로 [13], FIrpic의 삼중항 에너지인 2.62 eV보다 크기 때문에 [13], mCP 호스트에서 생성된 여기자의 에너지는 FIrpic으로 전달된다. Ir(piq)₃의 삼중항 에너지는 2.0 eV [9]로, mCP 호스트의 삼중항 에너지 준위보다 작기 때문에 mCP에서 생성된 여기자의 에너지는 Ir(piq)₃로도 전달될 수 있다.

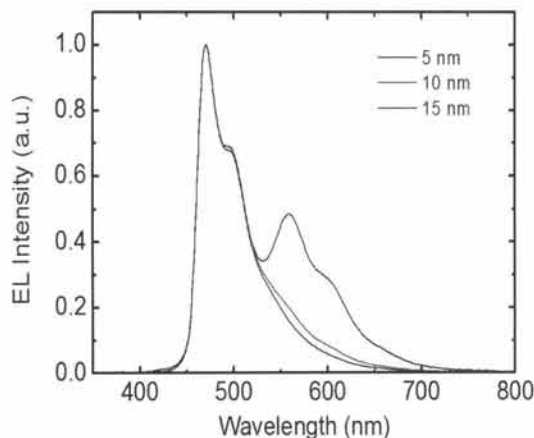


Fig. 4. Electroluminescence spectra for the OLEDs with various thicknesses of mCP spacer layers inserted between FIrpic and rubrene doped mCP host layers.

또한 FIrpic의 삼중항 에너지 준위가 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 보다 높기 때문에 FIrpic에서 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 로 에너지 전달이 일어날 수 있다. mCP 스페이서의 두께가 0 nm인 경우 FIrpic이 도핑된 층과 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 가 도핑된 층이 붙어 있기 때문에, mCP 호스트와 FIrpic으로부터 삼중항 에너지 준위가 가장 낮은 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 로 에너지 전달이 일어나 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 에서 강한 발광이 일어나는 것으로 판단된다. FIrpic 도핑층과 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 도핑층 사이에 두께 3 nm의 mCP 스페이서가 삽입되면 mCP의 삼중항 에너지가 FIrpic보다 크기 때문에 FIrpic으로부터 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 로의 에너지 전달이 쉽지 않아 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 에서의 발광은 주로 mCP 호스트로부터의 에너지 전달에 의해 일어나기 때문에 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 의 상대 발광 피크가 크게 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 mCP 스페이서의 두께가 얇아 FIrpic으로부터 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 로의 에너지 전달이 여전히 일어날 수 있다 [14]. mCP 스페이서의 두께가 5 nm가 되면 텍스터 또는 포스터 에너지 전달 반경보다 스페이서의 두께가 두꺼워서 FIrpic으로부터 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 의 에너지 전달이 원활하지 않기 때문에 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 에서의 발광은 주로 BCP와의 계면에서 형성된 mCP 호스트 여기자의 확산에 의해 일어나는 것으로 판단된다. mCP 스페이서의 두께가 증가할수록 확산 거리가 증가함에 의해 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 의 발광 피크가 약간 감소하는 것으로 판단된다. 이 경우 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 로부터의 발광은 BCP와의 계면에서 형성된 단일항과 삼중항 여기자의 확산에 의해 일어날 수 있으며 단일항 여기자

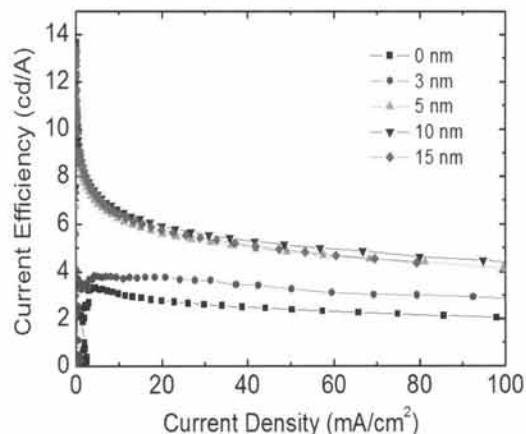


Fig. 5. Current efficiencies as a function of current density for OLEDs with various thicknesses of mCP spacer layers inserted between FIrpic and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped mCP host layers.

의 확산 거리보다 삼중항 여기자의 확산 거리가 길기 때문에 [15,16], $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 에서의 발광은 주로 삼중항 여기자의 확산에 의한 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 적색 인광 도판트인 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 를 형광 도판트인 rubrene으로 대체하여 EL 특성을 조사하였다.

그림 4에 rubrene을 도판트로 사용하고 FIrpic 도핑층과 rubrene 도핑층 사이에 놓인 mCP 스페이서의 두께를 변화시키며 제작한 OLED의 EL 스펙트럼을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/2TNATA (15 nm)/NPB (40 nm)/mCP (20-x)/mCP:rubrene (5 nm, 10 %)/mCP (x nm)/mCP:FIrpic (5 nm, 10%)/BCP (10 nm)/LiF (0.5)/Al (100 nm)이었다. FIrpic 도핑층과 rubrene 도핑층 사이에 놓인 mCP 스페이서의 두께를 5, 10, 15 nm로 변화시켰으며, EL 스펙트럼은 100 cd/m²의 휘도에서 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 560 nm에서 EL 피크를 볼 수 있으며 이는 형광 도판트인 rubrene의 단일항 여기자에 의한 발광 피크이다 [17]. mCP 스페이서의 두께가 5 nm일 경우 rubrene에 의한 발광 피크가 분명하게 나타나지만, 두께가 10 nm 이상이 되면 rubrene에 의한 피크는 거의 나타나지 않는다. Rubrene은 단일항 여기자에 의해 발광하는 형광 재료이므로, BCP와의 계면 영역 mCP 호스트에서 형성된 단일항 여기자의 확산 거리가 짧아 mCP 스페이서의 두께가 10, 15 nm일 경우에는 rubrene에서 발광 피크가 거의 관찰되지 않는다. 따라서 mCP 스페이서의 두께가 10, 15 nm일 경

우 그림 2(a)의 EL 피크에서 Ir(piq)₃에서의 발광은 단일항 여기자보다는 삼중항 여기자의 확산에 의한 것으로 판단된다.

그림 5에 mCP 스페이서 층의 두께를 달리하여 제작한 인광 OLED의 전류효율을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/2TNATA (15 nm)/NPB (40 nm)/mCP (20-x)/mCP:Ir(piq)₃ (5 nm, 10%)/mCP (x nm)/mCP:FIrpic (5 nm, 10%)/BCP (10 nm)/LiF (0.5)/Al (100 nm)이다. mCP 스페이서의 두께가 0, 3 nm일 경우 소자의 최대 전류효율은 3.2 cd/A와 3.8 cd/A를 나타내었다. 반면, mCP 스페이서의 두께가 5, 10, 15 nm 일 경우에는 소자의 최대 전류효율이 크게 증가하여 13.4, 13.7, 13.4 cd/A를 나타내었다. 발광층의 두께 및 도핑층의 두께를 고정시키고, 스페이서의 두께를 변화시켰으므로 전류효율 변화는 발광층 내에서 형성된 여기자의 에너지 전달 기구 변화로 인한 것으로 판단된다. 스페이서의 두께 변화에 따른 전류 효율 변화는 그림 2(a)의 EL 스펙트럼 변화와 같은 경향을 나타낸다. mCP 스페이서의 두께가 0, 3 nm일 경우에는 Ir(piq)₃에 발광 피크가 강하게 나타남과 동시에, 420 nm 부근에서 mCP 호스트로부터의 발광을 확인할 수 있다. mCP 호스트에서의 발광은 mCP에서 형성된 여기자의 에너지가 Ir(piq)₃로 충분히 전달되지 못하는 불완전 에너지 전달을 의미한다. 반면, 그림 2(a)의 EL 스펙트럼에서 보듯이 스페이서의 두께가 5 nm 이상에서는 mCP로 인한 발광이 거의 관찰되지 않는다. FIrpic 도핑층과 Ir(piq)₃ 도핑층이 붙어 있거나 두 층간의 스페이서 두께가 3 nm인 경우 FIrpic으로부터 Ir(piq)₃로 에너지 전달이 일어남과 동시에 mCP 호스트에서 도펀트로 불완전한 에너지 전달에 의해 호스트 발광이 나타므로, FIrpic에서 Ir(piq)₃로의 에너지 전달 과정이 전체 에너지 전달을 결정하는 것으로 판단된다. mCP 스페이서의 두께가 5 nm 이상이 되면 FIrpic에서 Ir(piq)₃로 에너지 전달이 일어나지 않게 되며, mCP 호스트에서 FIrpic으로의 에너지 전달과 mCP 호스트에서 Ir(piq)₃로의 삼중항 여기자 확산이 동시에 일어나기에 의해 전류 효율이 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 청색 인광 발광층인 FIrpic 도핑층과 적색 인광 발광층인 Ir(piq)₃ 도핑층 사이에 mCP 스페이서를 삽입하고, mCP 스페이서의 두께를 0, 3,

5, 10, 15 nm로 변화시키며 발광 특성과 효율 특성을 조사하였다. mCP 스페이서의 두께가 0, 3 nm일 경우 mCP 호스트와 FIrpic으로부터 삼중항 에너지 준위가 낮은 Ir(piq)₃로 에너지 전달이 일어남에 의해 적색 발광이 강하게 나타났으며, 3.2~3.8 cd/A의 낮은 전류효율을 나타내었다. mCP 스페이서의 두께가 5 nm 이상이 되면 삼중항 에너지 준위가 높은 mCP 스페이서가 FIrpic으로부터 Ir(piq)₃로의 에너지 전달을 막아 Ir(piq)₃에서의 발광은 mCP 호스트로부터 삼중항 여기자 확산에 의해 일어나며 13.4~13.7 cd/A의 최대 전류 효율을 나타내었다.

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] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4 (1999).
- [4] M. A. Baldo and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 62, 10985 (2000).
- [5] Y. S. Seo and D. G. Moon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 63, 305101 (2010).
- [6] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 3818 (2003).
- [7] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 16, 624 (2004).
- [8] V. Maiorano, E. Perrone, S. Carallo, A. Biasco, P. P. Pompa, R. Cingolani, A. Croce, R. I. R. Blyth, and J. Thompson, *Synth. Met.*, 151, 147 (2005).
- [9] T. Tsuzuki and S. Tokito, *Adv. Mater.*, 19, 276 (2007).
- [10] J. Lee, J. I. Lee, K. I. Song, S. J. Lee, and H. Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 133304 (2008).
- [11] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 442 (1999).
- [12] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2422 (2003).
- [13] 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).

- [14] R. S. Desphande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 888 (1999).
- [15] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 3610 (1989).
- [16] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 60, 14422 (1999).
- [17] G. Cheng, Y. Zhao, S. Liu, F. He, H. Zhang, and Y. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4457 (2004).