

최적화된 전자 수송층을 활용한 완전한 용액공정 기반 녹색 유기발광다이오드

한주원, 김용현^a

부경대학교 융합디스플레이공학과

Fully Solution-Processed Green Organic Light-Emitting Diodes Using the Optimized Electron Transport Layers

Joo Won Han and Yong Hyun Kim^a

Department of Display Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received May 10, 2018; Revised August 15, 2018; Accepted August 21, 2018)

Abstract: Solution-processed organic light-emitting diodes (OLEDs) have the advantages of low cost, fast fabrication, and large-area devices. However, most studies on solution-processed OLEDs have mainly focused on solution-processable hole transporting materials or emissive materials. Here, we report fully solution-processed green OLEDs including hole/electron transport layers and emissive layers. The electrical and optical properties of OLEDs based on solution-processed TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) as the electron transport layer were investigated with respect to the spin speed and the number of layers. The performance of OLEDs with solution-processed TPBi exhibits a power efficiency of 9.4 lm/W. We believe that the solution-processed electron transport layers can contribute to the development of efficient fully solution-processed multilayered OLEDs.

Keywords: Organic light-emitting diodes, Solution-process, Electron transport layers, Multilayer

1. 서 론

차세대 평판 디스플레이 및 조명으로 주목받고 있는 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 경량 박형이 가능하고, 플렉서블한 소자의 구현이 가능한 동시에 우수한 전력 효율, 넓은 시야각, 우수한 명암비와 색재현성의 장점을 가지고 있다 [1]. OLED는 진공 증착을 통해 저분자 기반 다층박막을 형성하는 방법과 습식공정을 이용해 고분자 기반 박막을 코팅하는 방법으로 구분할 수 있다. 현재 디스플레이나

조명용으로 상용화에 성공한 OLED 제품은 일반적으로 저분자 유기 물질을 기반으로 하는 진공 열 증착 방법을 통해 제작되고 있다 [2,3].

진공 열 증착 방법은 고효율과 높은 안정성을 가진 소자를 구현하는 데 가장 적합한 공정으로 여겨지고 있다. 그러나 진공 열 증착 공정은 값비싼 유기 재료의 소모가 심하고, 고가의 진공 장비가 필요하며, 복잡한 증착 공정 및 느린 공정 속도 때문에 OLED의 공정 비용을 상승시키는 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 스프인 코팅, 슬롯다이 코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 용액 공정으로 제작하는 OLED는 설비 투자 비용이 낮고, 대면적 소자의 제작이 쉽고 빠르게 가능한 공정상 이점을 가지고 있다. 또한, 용액공정 OLED는 진공 증착 방식 대비 유기 재료의 낭비를 줄일 수 있고, 유기재료의 직접 패터닝이 가능하여 대형화 및 고해상도의

a. Corresponding author; yhkim113@pknu.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구현이 용이한 장점이 있다. 그러나 용액 공정으로 제작한 OLED는 진공 열 증착 방법에 비해 낮은 효율을 가지고 있으므로 효율을 향상하기 위한 다양한 기술의 개발이 필요한 실정이다. 또한, 용액공정 기반 OLED는 홀 수송층과 발광층은 용액공정으로 코팅하며, 전자 수송층의 경우 진공증착으로 형성하는 기술이 일반적으로 사용되고 있다 [4,5].

본 연구에서는 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층을 모두 스�핀 코팅을 통해 코팅한 용액 공정 기반 OLED를 제작하였다. 전자 수송층으로 사용된 TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole))의 스�핀 코팅 속도 및 스�핀 코팅 횟수에 따른 소자의 전기적/광학적 특성을 연구하였다. 이 연구에서 진행된 용액공정 기반 전자 수송층에 관한 결과는 OLED 내 다층박막의 완전한 용액공정화에 기여할 수 있을 것이라 예상된다.

2. 실험 방법

본 연구에서 진행된 용액 공정 기반 OLED의 제작 과정은 다음과 같다. 소자의 양극으로 ITO (indium tin oxide) 투명전극을 사용하였고, 홀 수송층(hole transport layer)으로 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate), Al4083, Heraeus)를 UV-ozone 처리된 ITO 상에 1,500 rpm으로 스프인코팅 후 120°C에서 10분간 열처리하였다. 발광층(emissive layer)으로는 poly(9-vinylcarbazole) (PVK), 4'-bis-9-carbozyl biphenyl (CBP)를 호스트 물질로, (Tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III))(Ir(mppy)₃)를 도펀트 물질로 선택하여, 0.45:0.45:0.1의 비율로 chlorobenzene에 혼합하였다. 발광층 솔루션을 800 rpm으로 PEDOT:PSS 상에 스프인코팅하여 100°C에서 30분간 열처리하였다. 전자 수송층(Electron transport layer)으로 사용된 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi)는 methanol에 0.5 wt%의 농도로 혼합하였다. 전자 수송층 TPBi는 스프인 코팅 속도(1,500, 3,000, 6,000, 8,000 rpm) 또는 스프인 코팅 횟수(8,000 rpm, drop 1, 2, 3회)의 조건에 따라 발광층 상에 스프인 코팅하였다. TPBi를 drop 코팅 시 샘플을 회전시켜 놓은 상태에서 용액을 도포하였으며, 하부 TPBi층을 열처리 후 상부 TPBi를 drop 코팅하여 실험을 진행하였다. 열처리는 120°C의 온도에서 실행하였다. 기존의 실험 결과 100~120°C의 열처리 온도에서 소자의 최적효율이 나타났으며, 150°C 이

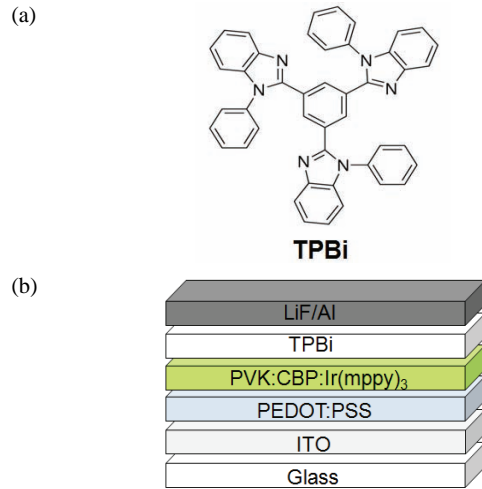


Fig. 1. (a) Chemical structures of TPBi used as electron transport layers and (b) structure of solution-processed OLEDs.

상의 열처리 온도에서는 소자의 특성이 현저히 떨어지는 것을 확인하였다. 전자 수송층의 상부에는 LiF/Al 음극을 진공 열 증착하였다. 전자 수송층 TPBi의 화학적 구조와 용액 공정으로 제작된 녹색 발광 OLED의 구조는 그림 1과 같으며, 제작된 OLED의 전류-전압-휘도(I-V-L) 특성은 소스미터(Keithley 2401)와 분광방사휘도계(CS-2000, Konica Minolta)를 통해 측정하였고, 스프인 코팅 조건에 따른 전자 수송층 TPBi 박막의 표면 형상 및 거칠기 정보는 atomic force microscope (AFM)을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 전자 수송층인 TPBi를 스프인 코팅 속도(1,500, 3,000, 6,000, 8,000 rpm)에 따라 제작한 OLED의 IVL 특성을 보여주고 있다. 1,500, 3,000, 8,000 rpm으로 스프인 코팅된 전자 수송층의 두께는 각각 22.0, 14.8, 5.4 nm로 나타났다. 1,500 rpm으로 코팅된 전자 수송층을 적용한 소자의 경우, 다른 소자와 비교했을 때 동일 전압 대비 낮은 전류 밀도 및 휘도를 보여주고 있으며, 6,000 rpm과 8,000 rpm으로 코팅된 전자 수송층을 가진 소자의 경우, 높은 전류 밀도 및 휘도를 보여주고 있다.

그림 2(b)와 (c)는 OLED의 휘도에 따른 전류 효율(current efficiency, CE) 및 전력 효율(power efficiency, PE)을 각각 보여준다. 전자 수송층을 1,500 rpm으로

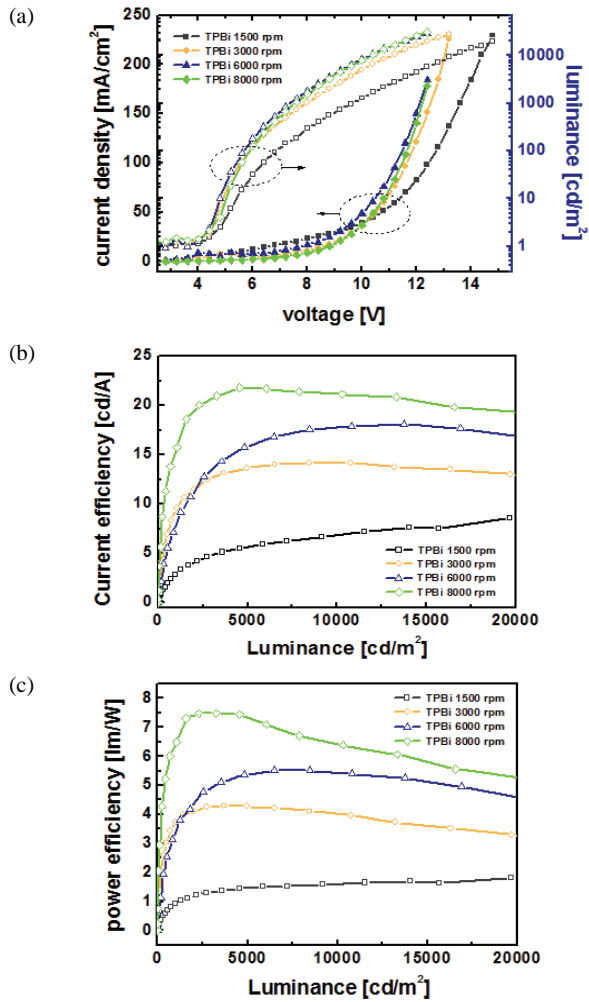


Fig. 2. (a) Current density-voltage-luminance curves and (b) current efficiencies, and (c) power efficiencies of OLED with respect to the spin-speed of electron transport layers.

코팅한 경우, 최대 CE와 PE가 각각 8.6 cd/A와 1.81 lm/W로 다른 소자 대비 가장 낮은 효율을 보였고, 8,000 rpm으로 코팅된 전자 수송층을 적용한 소자에서 21.8 cd/A와 7.48 lm/W로 가장 높은 CE와 PE가 관찰되었다. 3,000 rpm과 6,000 rpm의 전자 수송층으로 제작된 소자는 각각 14.2 cd/A (4.29 lm/W), 18.1 cd/A (5.51 lm/W)로, 8,000 rpm의 전자 수송층을 가진 소자 대비 상대적으로 낮은 값을 보여주었다. 이는 전자 수송층 TPBi의 두께가 얇을수록 소자의 전기적 특성 및 전류/전력 효율이 향상되는 것을 나타낸다.

그림 3은 전자 수송층을 스핀 코팅 횟수(8,000 rpm, 1~3회)에 따라 제작한 OLED의 특성을 보여주고 있다. 그림 2에서 실시된 8,000 rpm으로 코팅된 전자 수송층

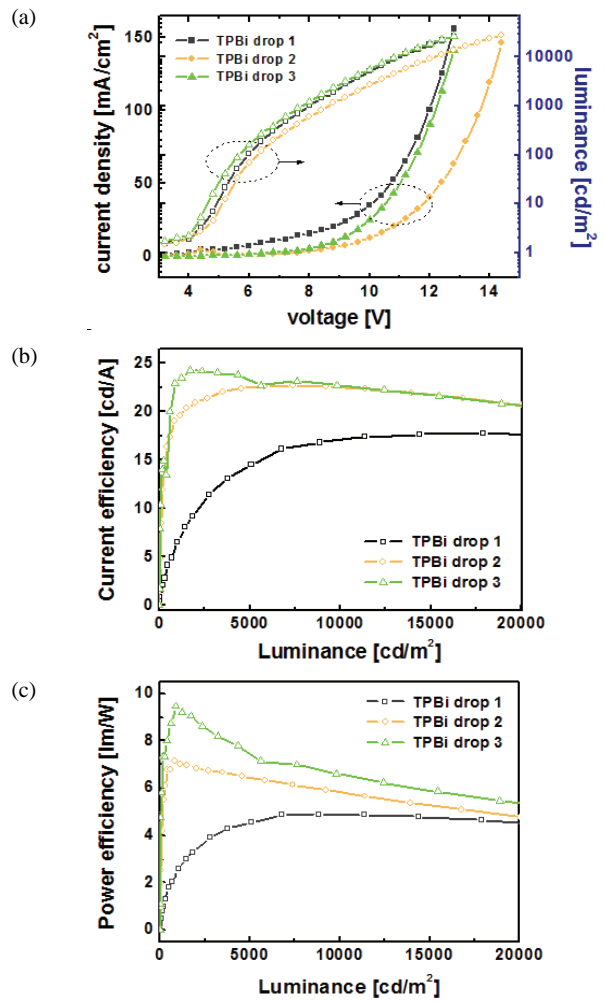


Fig. 3. (a) Current density-voltage-luminance curves and (b) current efficiencies, and (c) power efficiencies of OLED with respect to the number of drops of electron transport layers.

과 그림 3의 1회 코팅된 전자 수송층을 가진 레퍼런스 소자의 효율 특성이 다르게 관찰되었다. 이는 질소 분위기가 아닌 대기 중에서 소자가 제작되었기 때문에, 실험시의 온도, 습도와 같은 변수에 따라 소자의 특성이 영향을 받았기 때문으로 판단된다. 전자 수송층의 스핀 코팅 횟수를 1, 2, 3회 실시했을 시, 전자 수송층의 두께는 각각 5.4 nm, 13.9 nm, 25.2 nm로 확인됐다. 전자 수송층을 1, 2, 3회 코팅한 소자들은 각각 17.8 cd/A, 22.7 cd/A, 24.2 cd/A의 CE를 4.8 lm/W, 7.1 lm/W, 9.4 lm/W의 PE를 나타내었다. 8,000 rpm으로 2회 코팅된 전자 수송층을 가진 소자의 경우, 상대적으로 낮은 휘도를 보였지만, 동일 전압 대비 전류 밀도가 상대적으로 낮아서 전체적인 전력 효율은 1회 코팅된 전자 수송

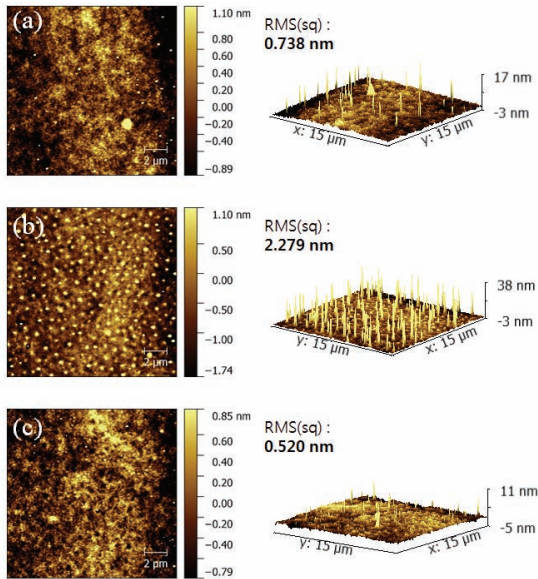


Fig. 4. AFM images for electron transport layers of the number of spin-coating. (a) drop 1, (b) drop 2, and (c) drop 3.

층을 가진 소자보다 높은 결과를 보여줬다.

그림 4는 AFM (atomic force microscope)으로 측정한 전자 수송층의 표면 형상 이미지이며, 스핀 코팅 횟수(8,000 rpm, 1~3회)에 따라 다른 형상을 보여주고 있다. 8,000 rpm의 스핀 코팅 속도로 1, 2, 3회 코팅한 전자 수송층의 RMS (root mean square) 거칠기는 각각 0.74 nm, 2.28 nm, 0.520 nm를 나타내었다. 코팅 횟수에 따른 표면 거칠기는 2회의 코팅에서 다소 증가하였으나, 3회 코팅한 전자 수송층은 다시 상당히 감소된 표면 거칠기를 보여주었다. 코팅 횟수에 따른 OLED 소자의 특성에서 (그림 3) 2회 스핀코팅된 전자 수송층의 경우, 다른 소자 대비 낮은 전류 밀도를 보여주고 있는데 이 결과는 전자 수송층의 상대적으로 거친 표면 거칠기에 따른 결과로 예상된다.

스핀 코팅 속도가 증가함에 따라 전자 수송층의 두께가 얇아질수록 소자의 효율은 향상되었지만, 스핀 코팅의 횟수가 감소하면 오히려 소자의 효율은 낮아지는 상반된 결과가 관찰되었다. 스핀 코팅 속도에 따른 TPBi의 표면 거칠기는 약 0.7 nm 정도의 RMS 값으로 큰 변화가 없는 것이 관찰되었다. 반면에 스핀 코팅의 횟수에 따라서 전자 수송층의 표면 특성 변화가 현저히 발생하며, 이는 소자의 효율에 영향을 끼치게 되는 결과를 관찰할 수 있었다. 전자 수송층의 코팅 속도 및 코팅 횟수에 따라 전자 수송층의 표면 특성뿐만 아니라, TPBi의 분자 결정성과 분자의 배향성, 분자 간의 상호작용성

과 같은 TPBi의 구조적인 변화가 TPBi의 전자 이동 특성에 영향을 줄 것으로 사료되며, 이러한 표면 특성 및 박막 내부 구조 변화가 소자에 끼치는 요인들은 추가 실험을 통해 밝혀내야 할 필요성이 있다. 3회 코팅된 전자 수송층이 적용된 소자는 전체적으로 고르게 도포된 전자 수송층의 표면 및 완화된 표면 거칠기로 인해 가장 높은 전력 효율을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 용액 공정으로 제작된 녹색 OLED의 전자 수송층인 TPBi의 스핀 코팅 속도 및 스핀 코팅 횟수에 따른 소자의 특성, 효율과 전자 수송층의 표면 특성에 대해 알아보았다. 전자 수송층의 두께가 얇아질수록 소자의 전기적 특성 및 전력 효율이 향상되었고, 8,000 rpm의 스핀 코팅 속도일 때 가장 높은 전력 효율이 관찰되었다. 또한, 전자 수송층을 8,000 rpm의 스핀 코팅 속도로 3회 스핀 코팅하였을 때, 고르게 도포된 표면과 표면의 거칠기 완화에 따라 더욱 향상된 전력 효율의 결과를 얻을 수 있었다. 전자수송층의 코팅 조건이 최적화된 녹색 OLED는 9.4 lm/W의 전력 효율이 관찰되었다. 이 결과는 향후 용액공정 기반 다층박막형 OLED의 개발에 기여할 수 있을 것이라 예상된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 신진연구지원사업(2016R1C1B2012490)의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

- [1] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, *Rev. Mod. Phys.*, **85**, 1245 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1245>]
- [2] M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **23**, 233 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201002636>]
- [3] L. Ying, C. L. Ho, H. Wu, Y. Cao, and W. Y. Wong, *Adv. Mater.*, **26**, 2459 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304784>]
- [4] K. S. Yook and J. Y. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 4218 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201306266>]
- [5] S. Ho, S. Liu, Y. Chen, and F. So, *J. Photonics Energy*, **5**, 057611 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057611>]