

새로운 청색의 인광 물질을 이용한 유기 발광 소자의 전기적 특성 및 수명에 대한 연구

박정현^{***} · 서지훈^{***} · 서지현^{***} · 한정욱^{***} · 임찬^{***}
한승훈^{****} · 이승희^{****} · 김영관^{*,**†}

홍익대학교 정보디스플레이공학과*, 유기소재 및 정보소자 센터**
건국대학교 화학과^{***}, 홍익대학교 화학시스템공학과^{****}
(2007년 1월 13일 접수 ; 2007년 2월 28일 채택)

The Characteristics of Organic Light-emitting Diodes With a New Blue Phosphorescent Material

J. H. Park^{***} · J. H. Seo^{***} · J. H. Seo^{***} · J. W. Han^{***} · C. Im^{***}
S. H. Han^{****} · S. H. Lee^{****} · Y. K. Kim^{*,**†}

*Department of Information Display, Hongik University, Seoul, 121-791, Korea

**Center for Organic Materials and Information Devices, Hongik University, Seoul, 121-791, Korea

***Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea

****Department of Chemical System Engineering, Hongik University, Chungnam, 339-701, Korea

(Received Jan. 13, 2007 ; Accepted Feb. 28, 2007)

Abstract : A new blue phosphorescent material for organic light emitting diodes (OLEDs), Iridium(III)bis[2-(4-fluoro-3-benzonitrile)-pyridinato-N,C2'] picolinate (FIrpic-CN), was synthesized and studied. We compared characteristics of FIrpic-CN and Bis(3,5-Difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium III (FIrpic) which has been used for blue dopant materials frequently. The devices structure were indium tin oxide (ITO) (1000 Å)/N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-(1,1'-phenyl)-4,4'-diamine (NPB) (500 Å)/4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) : FIrpic and FIrpic-CN (X wt%)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) (300 Å)/lithium quinolate (Liq) (20 Å)/Al (1000 Å). 15 wt% FIrpic-CN doped device exhibits a luminance of 1450 cd/m² at 12.4 V, luminous efficiency of 1.31 cd/A at 3.58 mA/cm², and Commission Internationale d'Eclairage (CIE_{x,y}) coordinates of (0.15, 0.12) at 12 V which shows a very deep blue emission. We also measured lifetime of devices and was presented definite difference between devices of FIrpic and FIrpic-CN. Device with FIrpic-CN as a dopant presented lower longevity due to chemical effect of CN ligand.

Keywords : Organic Light-emitting Diodes, Phosphorescent materials, Deep-blue emission, Lifetime

†주저자 : (e-mail: kimyk@wow.hongik.ac.kr)

1. 서론

1987년 코닥의 Tang이 Alq₃를 이용하여 두 개의 유기물 층으로 Organic Light-emitting Diodes (OLED)를 제작한 이후로 많은 연구가 진행되어 왔고 [1] 이는 OLED가 자발광의 Flat Panel Display (FPD)로서 광시야각, 고속 응답, 경량박형, 낮은 소비 전력의 장점을 갖고 있기 때문이다 [2-4]. OLED는 이러한 우수한 디스플레이 특성뿐만 아니라 소자 구조가 간단하여 제작이 용이하며 진정한 의미의 벽걸이형 TV의 구현이 가능하다고 할 수 있다. 또한, 유리기판 뿐만이 아니라 플라스틱 기판 등에서도 제작할 수 있어 종이처럼 얇고, 필요할 때 펼쳐 볼 수 있는 구부릴 수 있는 디스플레이에 가장 적합한 기술이라고 할 수 있다. 이처럼 OLED는 많은 장점을 가지고 있지만 순수한 색재현, 소자의 열화에 의한 수명 단축 등 아직도 해결해야 할 문제점이 많이 있다.

본 논문에서는 블루 인광 물질인 FIrpic의 유도체인 FIrpic-CN을 새롭게 합성하고 발광층의 guest 물질로 도핑하여 소자를 제작하였으며, 구동 전압에 따른 소자의 전계 발광 스펙트럼과 전류 밀도, 휘도 및 색좌표 특성, 그리고 전류 밀도에 따른 효율 및 소비전력 특성을 살펴보았다.

2. 실험

OLED를 제작하기 위하여 유리 기판 위에 indium tin oxide (ITO)가 코팅되어 있는 기판을 사용하였다. 이 기판은 30 Ω / square 의 면저항을 가지며 1000 Å 의 두께를 가지고 있다. 이 유리기판은 60 °C의 온도에서 아세톤 15분, 메틸알콜 15분, 2차 증류수 15 분 동안 초음파 세척 하였다. 초음파 세척 후 이소프로필 알코올에서 48 시간 동안 보관하였고 질소 건에 의해 건조시켰다. 건조된 유리 기판은 고른 ITO의 표면과 더 낮은 일함수의 값을 갖기 위하여 [5] 진공 증착기의 로딩 챔버로 장착된 후 2 × 10⁻² Torr 기압의 산소 상태에서 125 W 로 2 분 동안 플라즈마 처리를 하였다. 플라즈마 처리된 기판은 메인 챔버로 이동된 후 증착 되었다. 모든 유기 물질과 음극으로 사용된 알루미늄은 8 × 10⁻⁷ Torr 의 진공상태에서 열증착 하

였다. Fig. 1에 소자 구조의 밴드 다이어그램을 나타내었다. FIrpic 과 FIrpic-CN의 highest occupied molecular orbital (HOMO 호모)와 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO 루모)의 에너지 값은 Cyclic Voltammetry를 이용해 측정하였다. FIrpic의 호모 값은 5.7 eV, 루모 값은 2.5 eV 이고 FIrpic-CN의 호모 값은 0.1 eV 더 낮은 5.8 eV, 루모 값은 FIrpic의 값

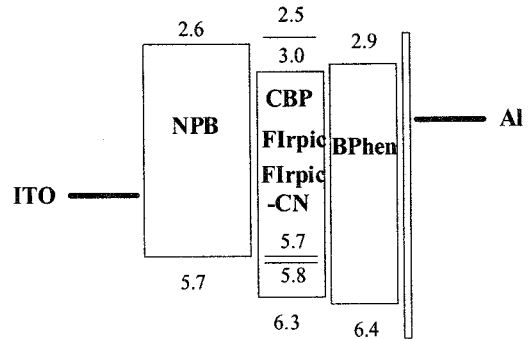


Fig. 1. The energy level diagram of the OLEDs.

과 동일하게 측정되었다. 나머지 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층과 양극과 음극으로 사용 되어진 물질들의 호모, 루모 값은 다음의 논문을 참조하였다 [6,7]. 소자 구조로는 먼저, 정공 주입층으로 500 Å 의 NPB를 증착시킨 후 청색 발광을 얻기 위해 발광층에는 형광의 호스트와 청색 인광의 게스트를 증착 시켰다. 호스트 물질로는 CBP를 사용하였고 게스트 물질로는 FIrpic과 FIrpic-CN을 사용하였으며 FIrpic은 15 wt%, FIrpic-CN은 각각 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% 증착 하였다. FIrpic의 15% wt%는 최적화 된 농도이다. 전자 수송 및 정공 저지층으로는 BPhen을 사용하였으며 300 Å 증착 하였다. 전자 주입층으로는 Liq를 0.1 Å/s 의 속도로 20 Å 증착하였고 음극으로는 반사율이 높고 일함수가 낮은 Al을 사용하였는데 유기물과의 좋은 계면 특성을 위하여 1 Å/s 의 증착 속도로 두께 100 Å 까지, 그리고 10 Å/s 의 증착 속도로 두께 1000 Å 까지 증착 하였다. Liq와 Al 을 제외한 다른 유기물들은 1 Å/s 의 속도로 증착 하였다. 유기물과 금속이 증착된 기판은 질소 상태의 글로브 박스에서 봉지과정을 거쳤다. 봉지 과정서 대기로부터의 습기 및 O₂

침투를 방지하기 위하여 흡습제인 barium-oxide 분말을 첨가하였다. 소자의 발광 영역은 3 mm × 3 mm 이며, 전계 발광 스펙트럼은 charge-coupled device (CCD) 카메라방식인 JBS International사의 IVL 2000으로 측정하였다. 소자의 구동 전압에 따른 전류밀도, 휘도, 색좌표와 전류밀도에 따른 효율과 소비 전력은 Keithley 236 소스미터와 Minolta사의 CS-100A 분광방사휘도계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 8 V 구동 전압에서의 청색 인광 물질인 FIrpic과 Firpic-CN을 발광층에 각각 15 wt% 도핑한 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. FIrpic이 도핑된 소자는 473 nm의 피크 값을 나타내고 Firpic-CN 이 도핑된 소자는 433 nm 의 피크 값을 나타내고 있다. Firpic-CN 이 발광층에 도핑된 소자의 전계 발광 스펙트럼이 FIrpic이 도핑된 소자보다 단파장의 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. Firpic-CN이 도핑된 소자가 더 단파장으로 관

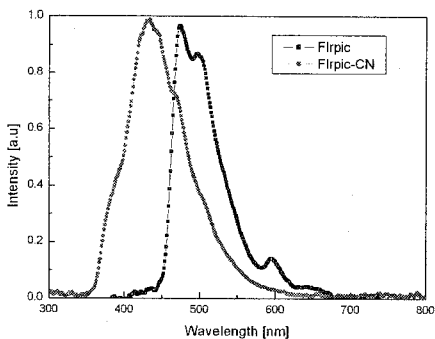


Fig. 2. Normalized EL spectra of the devices at 8 V which were FIrpic and FIrpic-CN doped 15 wt%, respectively.

측되는 이유는 FIrpic 분자의 Fluorine 보다 더 큰 전기 음성도를 갖는 CN이 FIrpic-CN의 리간드에 위치하게 되어 Fluorine 보다 더 많은 전자를 끌어 당기게 된다. 그리하여, 편재화 되어 있는 전자들을 비편재화 되게 하므로

FIrpic-CN이 단파장으로 관측되게 된다. Fig. 3에 FIrpic과 FIrpic-CN의 분자 구조를 나타내고 있다. 이로 인해 호모의 값이 더 낮게 관측되어 보다 큰 에너지 차이로 인한 큰 에너지를 갖게 되므로 FIrpic-CN의 발광 피크가 40 nm 더 단파장으로 이동한 값을 가지게 된다.

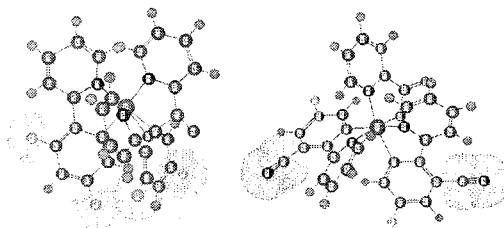


Fig. 3. Chemical structure of FIrpic and FIrpic-CN.

Fig. 4는 FIrpic-CN이 각각 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% 도핑된 소자의 전류 밀도에 따른 효율과 휘도의 변화를 나타낸 것이다. 5 wt% 도핑된 소자의 최대 효율은 전류 밀도가 4.93 mA/cm²일 때 0.94 cd/A를 나타내었고 10 wt% 도핑 소자는 3.55 mA/cm²일 때 1.29 cd/A를, 그리고 15 wt% 도핑된 소자는 전류 밀도가 3.58 mA/cm²일 때 1.31 cd/A의 최대 효율 값을 나타내었고 이 소자가 가장 큰 값의 효율 값을 나타내었다. 전류 밀도에 따른 휘도 또한 15 wt% 도핑된 소자가 300 mA/cm²일 때 1450 cd/cm²로 나머지 두 개의 소자보다 높은 휘도

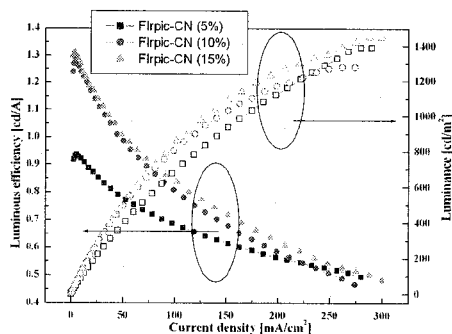


Fig. 4. Luminous efficiency and luminance of 5 wt%, 10 wt%, and 15 wt% FIrpic-CN doped devices as a function of current density.

를 나타내었고, 10 wt% 도핑된 소자는 290 mA/cm²일 때 1390 cd/cm², 5 wt% 도핑 소자는 274 mA/cm²일 때 1280 cd/cm²의 휘도를 나타내었다.

Fig. 5는 소자의 구동 전압에 따른 Commission Internationale d'Eclairage (CIE) 색좌표의 변화를 나타낸 것이다. Firpic-CN을 도판트로 갖는 소자가 FIrpic을 도판트로 갖는 소자 보다 훨씬 진한 청색의 CIE 색좌표를 나타내었다. Firpic-CN 5wt% 도핑된 소자는 가장 진한 청색으로 13 V에서 CIE 색좌표 (0.15, 0.10), 10 wt% 도핑된 소자는 13 V에서 CIE 색좌표 (0.16, 0.13), 15 wt% 도핑 소자는 (0.15, 0.12)의 CIE 색좌표를 나타내었지만 FIrpic을 15 wt% 도핑한 소자는 13 V에서 CIE 색좌표 (0.22, 0.39)로 진한 청색의 발광을 갖지 못하였다.

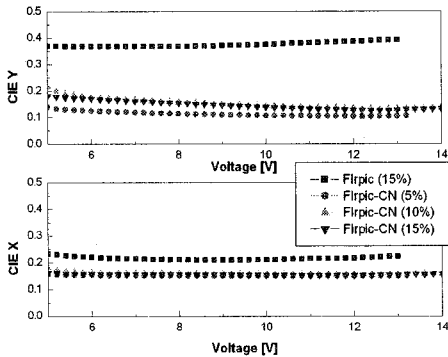


Fig. 5. The CIE coordinate on OLEDs operation bias different voltage.

Fig. 6은 소자의 수명을 나타내고 있으며 초기 휘도 600 cd/m²에서부터 시간의 흐름에 따른 휘도의 변화를 나타내고 있다. 5분 간격으로 휘도를 측정하였으며 FIrpic의 소자 수명은 75분 이지만 FIrpic-CN을 도판트로 사용한 소자는 모두 5분 이내의 아주 짧은 소자 수명을 나타내었다. 이것은 FIrpic을 도판트로 사용한 소자는 같은 600 cd/m²의 휘도를 나타내기 위해서 FIrpic-CN을 도판트로 사용한 소자보다 더 적은 전류밀도를 나타내기 때문에, T-T annihilation (농도 소강 현상)의 영향을 덜 받기 때문이다.

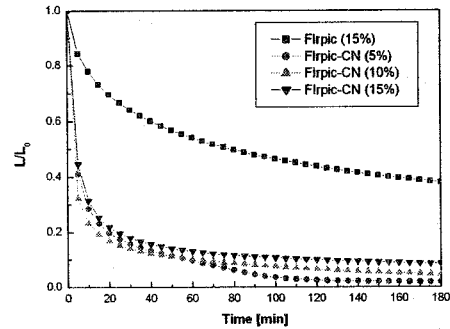


Fig. 6. The lifetime of OLEDs at 600 cd/m² of luminance.

4. 결론

본 연구에서는 FIrpic과 진한 청색 인광 물질인 FIrpic-CN을 도판트로 사용하여 진한 청색의 유기 발광 소자를 제작하였고, 이의 전기적 특성 및 발광 특성을 조사하였다. FIrpic-CN은 FIrpic보다 큰 에너지 차이를 갖기 때문에 진한 청색의 유기 발광 소자를 제작할 수 있었고 전계 발광 스펙트럼의 파장은 433 nm, 그리고 13 V에서 CIE 색좌표 (0.15, 0.10)의 값을 얻을 수 있었다. 이러한 진한 청색의 유기 발광 소자를 이용하여 풀 컬러 디스플레이의 소비 전력을 크게 낮출 수 있을 것이라 기대할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-D00161)

참고문헌

1. C. W. Tang, and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
2. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995).

3. H. K. Lee, J. H. Seo, J. H. Kim, J. R. Koo, K. H. Lee, S. S. Yoon, and Y. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1052 (2006).
4. S. Y. Kim, H. Y. Shim, J. H. Seo, and Y. K. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **49**, 1247 (2006).
5. M. Y. Yang, S. H. Youn, Y. C. Kim, and Y. K. Kim, A Study on the Improved OLEDs Performance Using the Oxygen Plasma Treatment, *Pro. of KOCS Int. Sym.* **P-19** (2005).
6. C. Adachi, R. Kwong, and S. R. Forrest, *Organic Electronics*, **2**, 37 (2001).
7. M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 094506 (2006).
8. Y. J. Tung, T. Ngo, M. Hack, J. Brown, N. Koide, Y. Nagara, Y. Kato, and H. Ito, A High Efficiency Phosphorescent White OLED for LCD Backlight and Display Applications, *SID Int. Symp. Digest Tech Papers*, **48** (2004).