

RESEARCH

발광층 호스트 구조에 따른 용액공정 기반 저분자 유기 발광 다이오드의 소자 거동

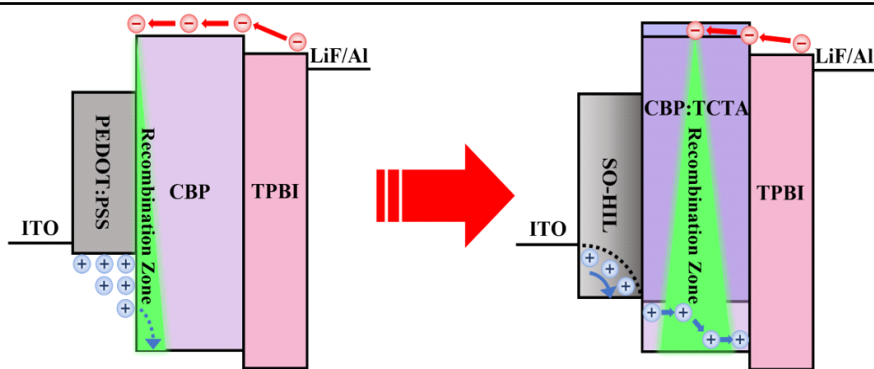
우주윤[†], 이중헌[†], 한태희^{*}

한양대학교 신소재공학부

Characterizing Solution-Processed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes Depending on Host Composition of Emitting Layer

Joo Yoon Woo[†], Jung Hun Lee[†], Tae-Hee Han^{*}

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea



ABSTRACT

A method for achieving efficient and stable solution-processed small-molecule organic light-emitting diodes (OLEDs) is presented by utilizing a combination of a multifunctional hole injection layer (HIL) and a mixed-host emitting layer (EML). The polymeric HIL facilitates efficient hole injection into the solution-processed EML and blocks electrons from the EML through self-organization of polymer chains in the HIL. In addition to the multifunctional HIL, the optimized mixed-host EML, composed of electron and hole transporting host materials, along with phosphorescent dopant, enables efficient energy transfer, balanced charge transport, and efficient charge carrier recombination in the device. As a result, it improves luminance ($\sim 14,000$ cd/m²), luminous efficiency (~ 55 cd/A), and operational lifetime (~ 180 minutes under constant current emitting initial luminance of 1,000 cd/m², equivalent to approximately 150 hours at an initial luminance of 100 cd/m²). Notably, this device architecture does not include an additional hole transporting/electron blocking layer. This is because the introduction of a mixed-host composition widens the recombination zone in the EML, effectively preventing triplet-triplet excitons/triplet-polaron annihilation caused by charge carriers and excitons accumulated at the narrow heterointerfaces in OLEDs.

Key Words: Organic light-emitting diode, Solution process, Mixed host emitting layer, Hole injection layer

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Correspondence: taeheehan@hanyang.ac.kr



1. 서론

유기 발광 다이오드(OLED)는 소형의 정보 표시 장치에서부터 대면적의 디스플레이 패널에 이르기까지 다양한 크기의 디스플레이 장치로 활용이 가능하며 조명 분야에서도 응용 가능한 기술로, 최근에는 다양한 폼팩터(form factor)가 구현 가능하여 다양한 지능형 디스플레이에 활용 가능하다는 장점이 있어 차세대 광전자 소자로 각광받고 있다[1-9].

OLED는 일반적으로 증착 공정을 통해 제작되며, 정공 주입 및 전자 주입과 같은 역할을 하는 다양한 기능성 층을 가지는 다층형 구조로 제작된다[10-11]. 그러나 이러한 증착 과정은 각각의 픽셀을 구분하기 위해 파인 메탈 마스크(fine metal mask, FMM)를 사용하는데 이러한 방식은 증착 과정에서 많은 양의 재료의 손실이 있으며, 대면적에 FMM을 도입할 경우 마스크의 차등적인 열팽창과 같은 한계점으로 인해 대면적화에 적용에 어려움이 있다[12]. 이러한 증착 과정과 달리, 용액공정을 도입하면 꼭 필요한 부분에만 픽셀을 만들 수 있기에 재료의 낭비를 막을 수 있어 약 25%의 재료비 절감이 가능하다는 점에서 경제성이 높고 [13], 대면적화가 가능하다는 장점을 갖는다[11]. 이러한 장점으로 인해 증착 공정에서의 용액공정으로의 전환은 차세대 디스플레이 기술에 중요한 전환이다[14-18]. 그러나 이런 용액공정을 도입한 OLED 소자의 경우 진공 증착 소자에 비해 아직은 낮은 발광 효율을 가지고 있으며, 특히 소자 작동 수명에 관한 연구가 많이 이루어지지 않고 있다[13]. 또한 증착 공정을 이용하는 OLED에 비해 액체를 사용하는 용액공정의 경우 상부층의 제작 과정에서 하부층이 영향을 쉽게 받을 수 있어 증착 공정에 비해 다층 구조를 만들기 어렵다는 단점을 갖는다[4,9-21]. 이로 인하여 단순 구조로 소자를 제작할 경우, 정공 수송층(hole transporting layer, HTL) 또는 전자 차단층(electron blocking layer, EBL)

의 사용을 생략하기에 전하 주입 및 수송이 잘 이루어지지 않음과 동시에 전자의 효과적인 차단이 이루어지지 않고, 정공 주입층(hole injection layer, HIL)과 발광층(emitting layer, EML)의 계면에서 엑시톤의 소멸을 야기하는 문제가 있다[10,22]. 이로 인한 소자 내의 전하 균형이 잘 맞지 않으면 소자의 EML 내부에 전하와 엑시톤이 축적되고, 이에 따라 triplet-triplet annihilation(TTA) 또는 triplet-polaron annihilation(TPA) 현상의 가속화를 야기하여 소자의 효율 및 고휘도에서의 안정성 감소의 원인이 될 수 있다[23].

본 연구에서는 다기능성 HIL과 혼합 호스트(mixed host) EML의 조합을 사용하여 EML로의 정공 주입을 수월하게 하여 전하 균형을 이루고, 이를 통해 소자 내부의 TTA와 TPA와 같은 엑시톤의 소멸을 효과적으로 방지하여 효율적이고 안정적인 용액공정 OLED를 구현하는 방법을 제시한다.

2. 연구방법

2.1. Materials

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)(AI4083)은 CLEVIOS-Heraeus사에서 구매하였으며, tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA), 4,4'-bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl(CBP), 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)(TPBI)는 Organic Semiconductor Materials (OSM)사, bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato) iridium(III)(Ir(ppy)₂(acac)은 Nichem Fine Technology사에서 구매하였다. Tetrahydrofuran(THF)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하였다.

2.2. Device Fabrication

패턴화된 indium-tin-oxide(ITO) 기판은 acetone과 isopropyl alcohol에 각각 15분씩 순차적으로 초음파세



척(sonication)을 진행하였다. 세척된 ITO 기판을 완전 건조한 후, 20분간 ultra-violet-ozone 표면 처리한다.

본 연구에 사용된 다기능성 고분자 HIL은 PEDOT과 perfluorinated polymeric acid를 1:38.1 질량비로 혼합하여 사용하였으며, 혼합 용액을 4,500 rpm에서 스핀 코팅한 후, 150°C에서 30분간 열처리하였다. HIL이 코팅된 ITO 기판을 질소(N₂) 가스로 채워진 글러브 박스로 옮겨 EML을 4,000 rpm으로 스핀 코팅한다. EML은 호스트(TCTA, CBP, TPBI)와 도펀트(Ir(ppy)₂acac)를 1:0.15의 질량비로 THF에 0.3 wt%로 희석하였고, 스핀 코팅 시 여과(polytetrafluoroethylene, PTFE, filter)하여 사용한다. 이후 해당 소자를 고 진공(5.0×10⁻⁷ torr 이하)에서 TPBI(50 nm)와 LiF(1 nm), Al(100 nm)를 차례로 열 증착하였다.

2.3. Characterization

전류-전압-휘도(current-voltage-luminance, I-V-L) 특성 및 전계발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼은 source-measurement 장치(Keithley 2400)와 포토다이오드(SM05PD1A), 분광계(avaspec-uls2048cl-evo)를 사용하여 측정하였다. 소자의 수명 특성 분석은 OLED Lifetime Tester(MCScience M600 Plus)을 통해 측정하였다. 전기 용량-전압(capacitance-voltage, C-V) 특성 측정을 위해 electrochemical impedance spectroscopy (Biologic SP-300)을 사용하였으며, 모든 소자들은 어두운 환경에서 1,000 Hz의 일정한 진동수로 0 V에서 9 V까지 전압을 가해주었다. 광발광(photoluminescence, PL) 특성은 Fluorescence lifetime spectrometer(Picoquant FluoTime 300)을 통해 측정되었고, Ultra Violet-visible spectra는 Uv-vis Spectroscopy(Jasco V-730)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

용액공정을 OLED에 도입할 경우 상부의 용액층이

하부 용액층의 용해 및 혼용이 일어날 수 있어 기존의 증착공정 OLED와 동일한 다층구조를 차용하기 어렵다는 한계를 가진다[24-25]. 이에 하나의 층이 다수의 기능성층이 갖는 기능을 종합적으로 갖는 다기능성 층을 이용한 단순구조의 도입이 중요하다[10]. 특히 HTL이나 EBL이 생략됨으로 인해 재결합 영역이 전극과 가까이 형성되는데 이는 많은 엑시톤의 소광을 야기하기 때문에 고효율, 장수명의 OLED 소자의 구현이 어렵다[10].

일반적으로 가장 많이 사용하는 HIL 고분자인 PEDOT:PSS는 비효율적인 정공 주입, 낮은 전자 차단 및 HIL과 EML의 계면에서의 엑시톤의 소광으로 인해 단순구조의 용액공정 OLED에서 심각한 효율 감소와 낮은 소자 수명을 야기한다[26-27]. 이에 기존에 사용하던 단순 정공 주입의 역할만 하는 고분자 HIL에 과불화 고분자 산(perfluorinated polymeric acid)을 도입하여 두 고분자 체인간의 표면 에너지 차이를 이용한 분자적 자기 조립을 유도하면, 표면 에너지 차이로 인하여 박막의 하부와 표면의 고분자 체인의 조성 차이가 유도되고, 높은 이온화 에너지를 갖는 불화 고분자 산이 계면에 위치해 표면의 일함수와 표면에 형성되는 절연체 막의 조성을 조절 가능하다[10,28-29]. 특히 기존에 사용하는 PEDOT:PSS의 경우 약 5.0~5.2 eV 정도의 낮은 이온화 퍼텐셜 에너지를 가지기 때문에 전하 주입 장벽이 크게 형성되지만 불화 고분자 산을 사용한 자가조립형 HIL(self-organized HIL, SO-HIL)을 도입하면 HIL표면의 이온화 퍼텐셜 에너지를 증가시켜 전하주입장벽을 낮추고, EML으로의 정공 주입을 원활하게 한다[10,29]. 높은 표면 일함수를 갖는 HIL은 깊은 highest occupied molecular orbital(HOMO)에너지 준위의 EML에 효율적인 정공 주입이 가능하며, 절연체 성질의 표면 불화 고분자들은 효과적으로 엑시톤의 소광과 전자를 차단한다[10-11]. 또한, 이러한 표면 조성을 조절한 HIL은 EML으로의 ITO 전극의 인



덤과 주석과 같은 금속원자 확산을 막아 소자의 안정성을 높이는데 기여한다[28,29].

단순구조 OLED에서의 EML의 구조는 소자의 효율 및 안정성을 크게 좌우한다[30]. 높은 삼중항 에너지 레벨을 갖는 호스트를 만족하기 위해 일반적으로 밴드 갭이 큰 소재를 사용하는 인광 OLED는 EML과 인접한 층들 간의 에너지 차이에 의해 큰 주입 장벽이 형성되어 구동 전압이 상승해 낮은 발광 효율을 보인다 [30]. 또한, EML 내부의 국소적인 전자-정공 재결합 영역과 공간 전하 축적에 의한 TTA 및 TPA의 영향으로 고휘도에서의 소자의 수명 감소 및 큰 발광 효율의 roll-off 현상이 크게 발생한다[10]. 이에, 호스트 소재의 선택이 소자의 전반적인 성능을 좌우할 수 있어 소자의 구조와 에너지 레벨과 각 호스트 소재의 정공 및 전자 이동도 등을 고려하여 소재를 선택하는 것이 중요하다[30]. Fig. 1은 이 논문에서 사용된 호스트 소재의 분자 구조와 에너지 레벨을 보여준다. 일반적으로

사용되는 단극성 호스트 소재 중, TCTA는 전자 이동도에 비하여 정공 이동도가 높은(정공 이동도 $\mu_{h_TCTA}=3\times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 전자 이동도 $\mu_{n_TCTA}=10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)[31] 정공 수송 호스트 소재이며, TPBI는 정공 이동도보다 전자 이동도가 높은($\mu_{n_TPBI}=3.3\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [32] 전자 수송 호스트 소재이다. 이러한 단극성 호스트 소재들과 다르게 CBP의 경우에는 전자와 정공 수송이($\mu_{h_CBP}=[2\times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{n_CBP}=[3\times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$][31] 둘 다 높은 양극성 호스트 소재이지만 CBP의 경우 TCTA에 비해 깊은 HOMO 에너지 레벨 (-6.1 eV)(TCTA HOMO 에너지 레벨: -5.7 eV)[32]을 지니고 있어 단순 PEDOT:PSS를 사용한 HIL과의 정공 주입 에너지 장벽의 크기가 약 1.0 eV로 매우 크기 때문에 CBP 호스트로의 정공 주입이 효율적이지 못한 단점이 있다(Fig. 1). 특히 단순구조를 채택한 OLED는 HTL의 부재로 인해 EML으로의 정공 수송이 수월하지 못한 단점이 있는데, 이러한 큰 에너지 장

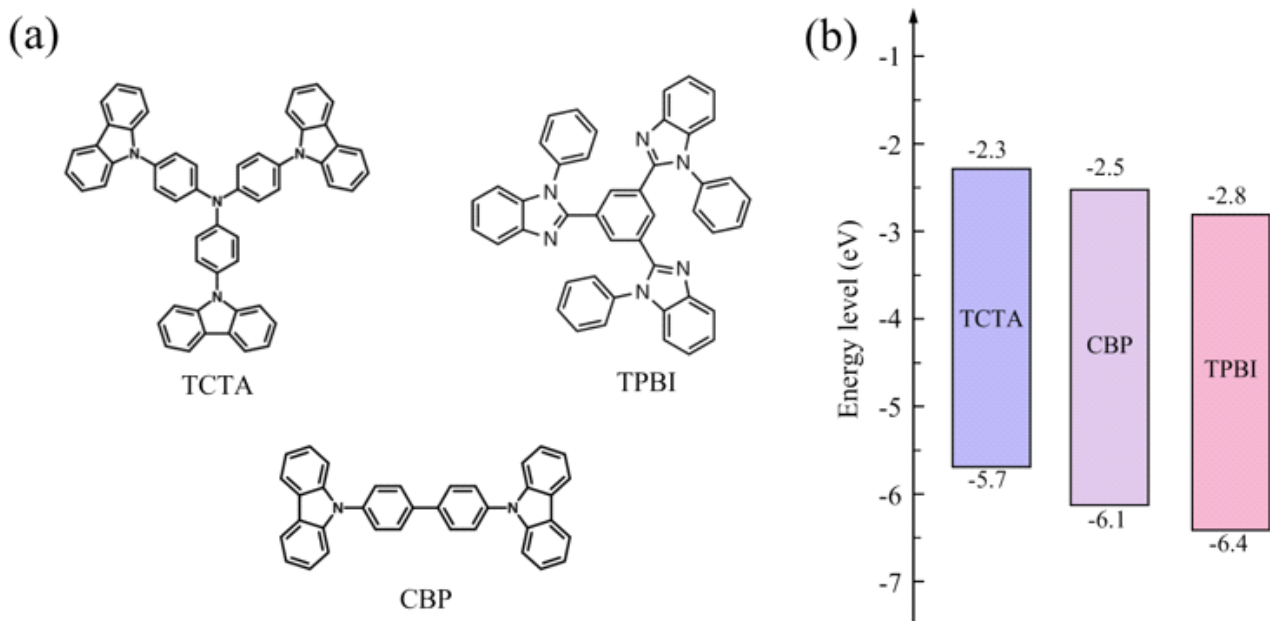


Fig. 1. (a) Chemical structures of the organic compound semiconductors used in this work as host materials in solution-processed OLEDs and (b) schematic energy level diagram for the host materials.



벽으로 인한 비효율적인 전하 주입의 문제를 해소하고 소자 내부의 캐리어 불균형을 완화하기 위해 본 연구에서는 여러 호스트를 혼합하여 사용하는 mixed host EML을 도입하였다. 특히, 단극성 호스트로는 재료의 고유한 전하 이동도의 차이로 인해 EML 내부의 전하 불균형을 초래하지만, 정공 이동도가 높은 호스트와 전자 이동도가 높은 호스트를 함께 사용하는 mixed host EML의 경우 EML 내부의 전하 균형 향상이 가능하다[30].

2개 이상의 호스트 소재를 혼합하여 사용할 경우 전자 공여체와 수용체 사이의 들뜬 상태에서 전하 이동에 의해 여기된 전하 이동 복합체에서 엑시플렉스(exciplex)를 형성하기도 한다[13]. 이러한 exciplex의 형성은 mixed host EML의 PL 특성을 통해 알 수 있다(Fig. 2). 정공 이동도가 높은 TCTA에 전자 이동도가 좋은 TPBI를 혼합하여 사용한 EML의 경우에 이러한 exciplex를 형성하는데, 이는 mixed host EML의 PL 스펙트럼의 피크 파장이 기존의 TCTA(390 nm)와 TPBI

(379 nm) 각각의 발광 피크에 비해 장파장(437 nm)으로 이동한 것으로 확인이 가능하다(Fig. 2(a)). 반면 CBP(PL 피크 파장: 377 nm)에 TCTA(PL 피크 파장: 390 nm)를 함께 사용한 mixed host박막의 경우 CBP:TCTA mixed host EML과 각각의 호스트 EML의 PL 피크에 큰 이동이 없어 exciplex를 형성하지 않음을 확인하였다(Fig. 2(b)). 즉, CBP:TCTA mixed host EML 박막은 밴드갭이 큰 CBP(3.6 eV)에서 상대적으로 밴드갭이 작은 TCTA(3.4 eV)로의 에너지 전이가 일어나기 때문에 PL 스펙트럼의 피크 파장(390 nm)이 TCTA의 PL 스펙트럼의 피크 파장(390 nm)과 동일하게 나타났다. 이러한 exciplex를 형성하는 mixed host EML 박막과 exciplex를 형성하지 않는 mixed host EML 모두 15 wt%의 녹색 인광 도펀트 ($\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$)를 도입하였을 때 도펀트로의 에너지 전이가 원활하게 일어나기에 520 nm 파장에서의 PL 스펙트럼을 보인다(Fig. 2). 이러한 호스트 구성에 따른 EML 내부의 전하 균형에 의한 효과를 확인하기 위해 ITO/SO-HIL/mixed

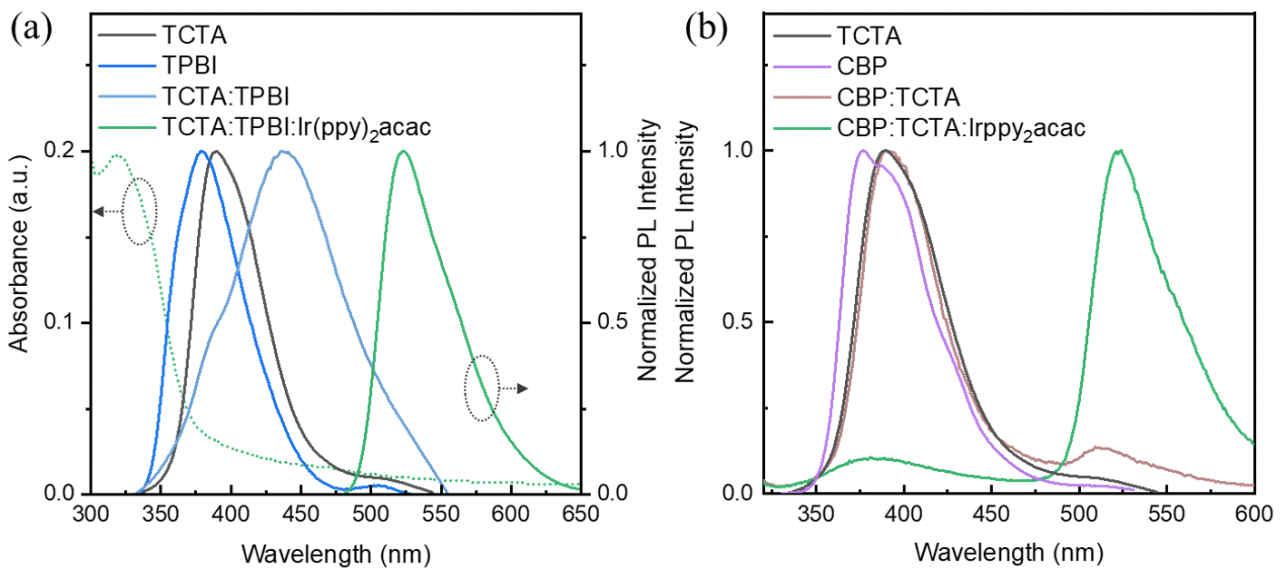


Fig. 2. Absorption and photoluminescence spectra of host, dopant, and exciplexes obtained in solution-processed thin films. (a) TCTA, TPBI, TCTA:TPBI and TCTA:TPBI:Irppy₂(acac), (b) TCTA, CBP, CBP: TCTA and CBP:TCTA: Irppy₂(acac).



host EML/TPBI/LiF/Al의 단순 구조를 갖는 용액공정 OLED 소자를 제작하였다. HOMO 에너지 레벨이 매우 깊고(-6.4 eV), 매우 낮은 정공 이동도를 갖는 TPBI를 단일 호스트 소재로 사용하는 용액공정 OLED의 경우에는 매우 큰 정공 주입 에너지 장벽(>1.2 eV)과 EML 내부에서의 매우 낮은 정공 수송으로 인하여 TCTA 단일 소자에 비해 전체적 전류밀도와 발광이 매우 낮은 특성을 보였으며(Fig. 3(a)), 비효율적 정공 주입으로 인한 소자 내부의 전자-정공의 불균형에 의해 소자 효율(~10 cd/A)이 TCTA 단일 호스트 소자(~42 cd/A)에 비해 매우 낮음을 확인하였다(Fig. 3(b)). 그에 반하여 정공 수송 호스트와 전자 수송 호스트를 사용하는 TCTA:TPBI mixed host EML을 사용하는 용액공정 OLED의 경우에는 TPBI 소자에 비하여 TCTA로의 정공 주입과 TCTA를 통한 EML 내부에서의 정공 수송이 크게 개선되어 TPBI 소자에 비하여 높은 발광 특성(최대 휘도: ~8,500 cd/m²)과 발광 효율(~36 cd/A)을 보였다. TPBI 단일 호스트 소자의 경우에는 TCTA 소자에 비하여 red shift된 EL 스펙트럼을 보이며, 이는 소자 내의 재결합 영역이 TPBI의 낮은 정공 주입 및 수송에 의하여 TCTA를 사용하는 소자에 비하여 HIL쪽에 가깝게 형성되어 EML 내부에서의 전극과 재결합 영역의 거리가 변하게 되고, 이에 따라

소자 내부의 약한 미세 공진 구조의 변화에 의한 것으로 해석된다(Fig. 3(c))[10].

CBP를 단독 호스트로 사용한 경우에는 TCTA에 비해 깊은 HOMO 에너지 레벨로 인하여 정공 주입 장벽이 커져 전류 밀도와 발광 휘도가 감소한다(Fig. 4(a)). 하지만 CBP:TCTA mixed host EML을 사용하는 용액공정 OLED의 경우에는 전자 이동도가 높으며($3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 깊은 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지 레벨(~-2.5 eV)을 갖는 CBP를 포함함으로써 인하여 CBP:TCTA EML 내부로의 전자 주입과 수송을 향상시킨다. 또한, CBP 단일 호스트 소자에 비해 CBP:TCTA mixed host에 포함된 TCTA는 낮은 HOMO 에너지 레벨(~-5.7 eV)과 그로 인하여 낮은 정공 주입 에너지 장벽을 통해 전류 밀도와 휘도가 향상됨을 알 수 있다(Fig. 4(a)). 결과적으로 CBP:TCTA의 mixed host EML을 사용하는 소자 내부의 전하 균형이 향상되고, TCTA(42 cd/A)와 CBP(45 cd/A)의 단일 호스트 소자보다 더 높은 발광 효율(55 cd/A)과 더 낮은 발광 효율의 roll-off를 보이게 된다(Fig. 4(a), Fig. 4(b) 및 Table 1). 이러한 CBP:TCTA mixed host에서의 향상된 정공 주입 특성 및 개선된 전하 균형 특성은 용액공정 OLED의 C-V 특성 분석을 통해 입증되었다(Fig. 4(c)). CBP 단일 호스트 소자에 비해 CBP:

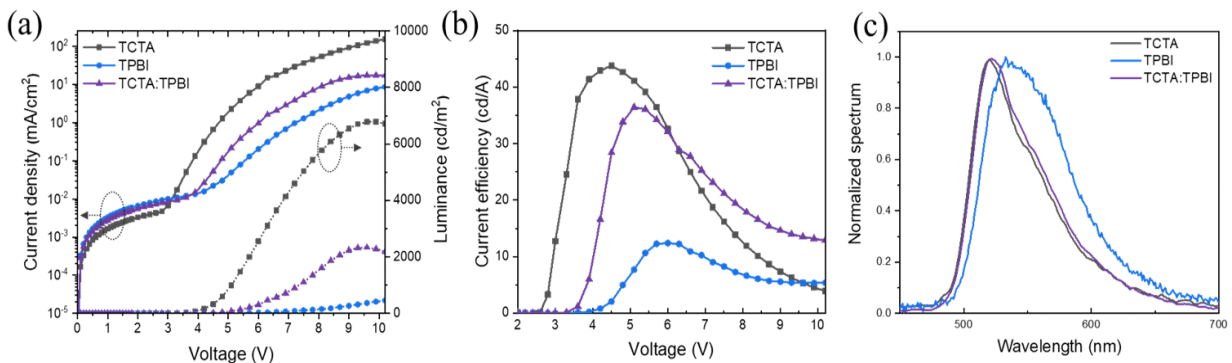


Fig. 3. Current-voltage-luminance characteristics of solution-processed OLEDs according to host composition of EML. (a) Current density-voltage and luminance-voltage, (b) current efficiency-voltage characteristics, (c) normalized EL spectra of the solution-processed OLEDs.

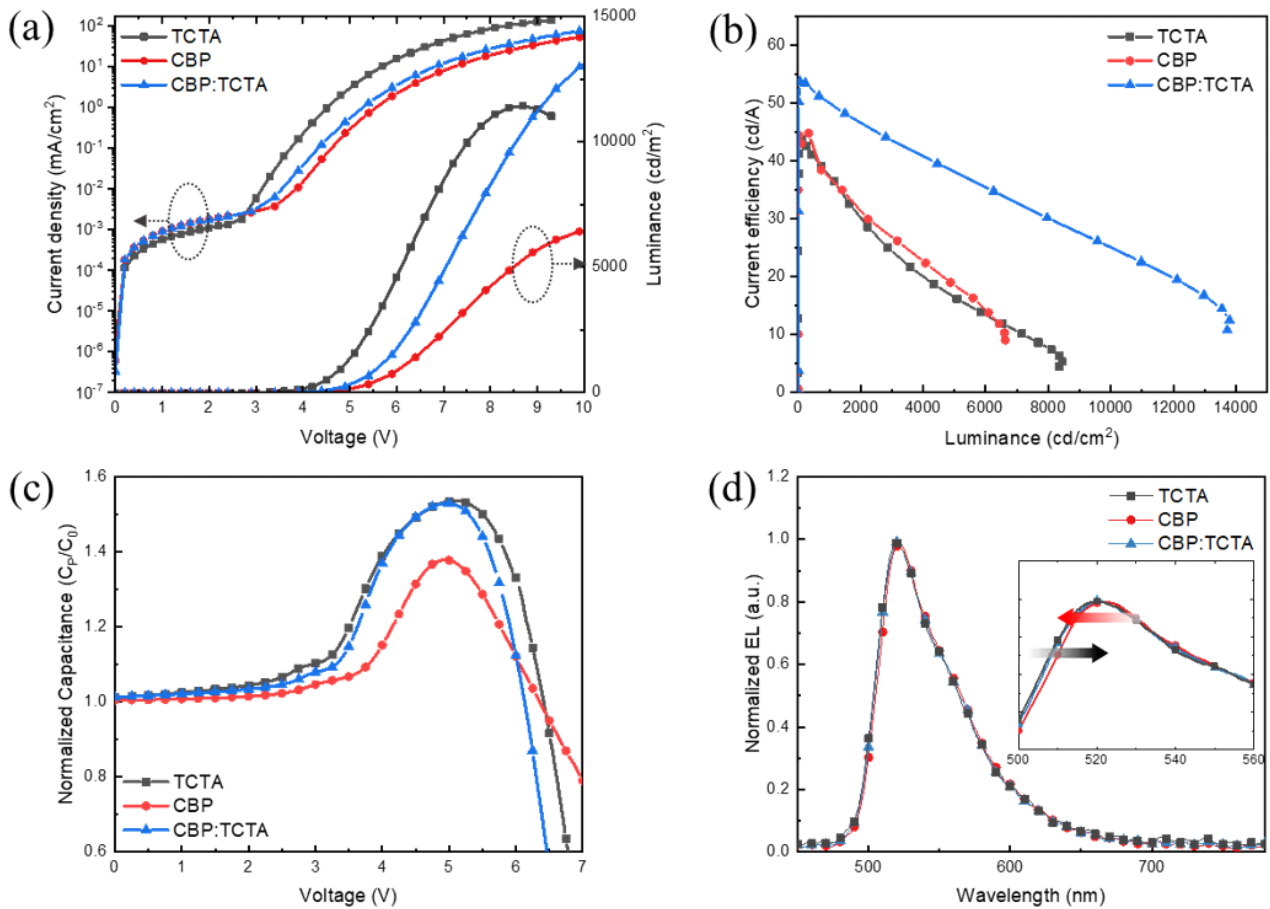


Fig. 4. Current-voltage-luminance characteristics of solution-processed OLEDs according to host composition of EML. (a) Current density-voltage and luminance-voltage, (b) current efficiency-luminance, (c) capacitance-voltage characteristics, (d) normalized EL spectra of the solution-processed OLEDs.

Table 1. Current efficiencies (CEs) and their roll-off characteristics of solution-processed OLEDs according to host composition of EML

	CE_{max}	$CE_{@1000 \text{ nit}}$	$CE_{@5000 \text{ nit}}$
TCTA	100% (43.8 cd/A)	85.4% (37.4 cd/A)	37.7% (16.5 cd/A)
CBP	100% (44.5 cd/A)	82.9% (36.9 cd/A)	41.6% (18.5 cd/A)
CBP:TCTA	100% (53.7 cd/A)	94.2% (50.6 cd/A)	71.1% (38.2 cd/A)

TCTA mixed host에서의 더 효율적인 정공 주입 특성은 더 낮은 문턱 전압($V_{th} \sim 3.5$ V)에서의 전기 용량의 증가를 통해 확인 가능하며, TCTA에 비하여 향상된

전하 균형과 효율적인 전하재결합 특성은 더 낮은 최대 전기 용량과 전기 용량의 피크 이후 더 빠르게 감소하는 전기 용량 특성을 통하여 확인되었다(Fig.



4(c)). 앞선 TPBI 단일 호스트 EML 소자에서와 마찬가지로 이러한 재결합 영역의 이동은 EL 스펙트럼의 파장 이동을 통해 간접적으로 확인 가능하다[10]. TCTA의 도입으로 인해 정공 주입이 향상되고, CBP의 도입으로 인하여 전자주입과 수송이 향상된 CBP:TCTA mixed host EML은 재결합 영역이 EML 중앙에 넓게 형성되며, 이는 CBP소자에 비해 EL 피크의 단파장으로의 이동을 유도한다(Fig. 4(d)).

이처럼 전하 이동도가 다른 호스트 소재의 조성 조절을 통한 EML의 전하 균형 조절은 EML 내부의 재결합 영역의 위치와 넓이를 변화시켜 결과적으로 소자의 안정성에도 영향을 준다. 소자의 정공 주입 및 수송을 어렵게 하는 TPBI의 도입은 소자 내부의 전하 균형을 안 좋게 하고, 재결합 영역의 위치를 HIL 계면에 가까이 이동시킨다. 이는 주입되지 못한 정공이 계면에 축적되게 하여 공간 전하의 축적을 야기한다. 이러한 공간 전하가 polaron, bipolaron과 같은 대전 입자를 형성하여 비발광성 재결합을 유도하여 소자의 특성을 저하하고, 작동 안정성을 낮춘다[30]. 이로 인하여 TPBI 단일 호스트 소자는 1,000 cd/m²의 초기 휘도를 갖는 동일 전류밀도 하에서의 작동 안정성 시험에서 10분 정도의 매우 낮은 반감 수명을 보였다(Fig. 5(a)). 반면 CBP:TCTA mixed host소자는 CBP 단일 호스트에 비하여 소자 전반의 정공 주입을 개선시켜 소자의 정공-전자 균형을 향상시킨다. 또한 CBP:TCTA mixed host EML의 사용으로 넓어진 재결합 영역으로 인해 EML과 HIL 이중 계면에서의 표면 엑시톤 소멸 현상과 TTA, TPP 등이 억제되어 소자의 작동 안정성이 크게 증가하였다(Fig. 5(a)). 1,000 cd/m²의 초기 휘도에서 약 180분의 반감 작동 수명(LT₅₀)을 보였으며, lifetime scaling rule, $L_0^n \times LT_{50} = \text{constant}$ (L₀: 초기 휘도, n=1.7 가속 인자)[33-34]를 통하여 100 cd/m²의 초기 휘도에서의 작동 수명을 환산해보면 약 150 시간의 작동 수명에 해당한다.

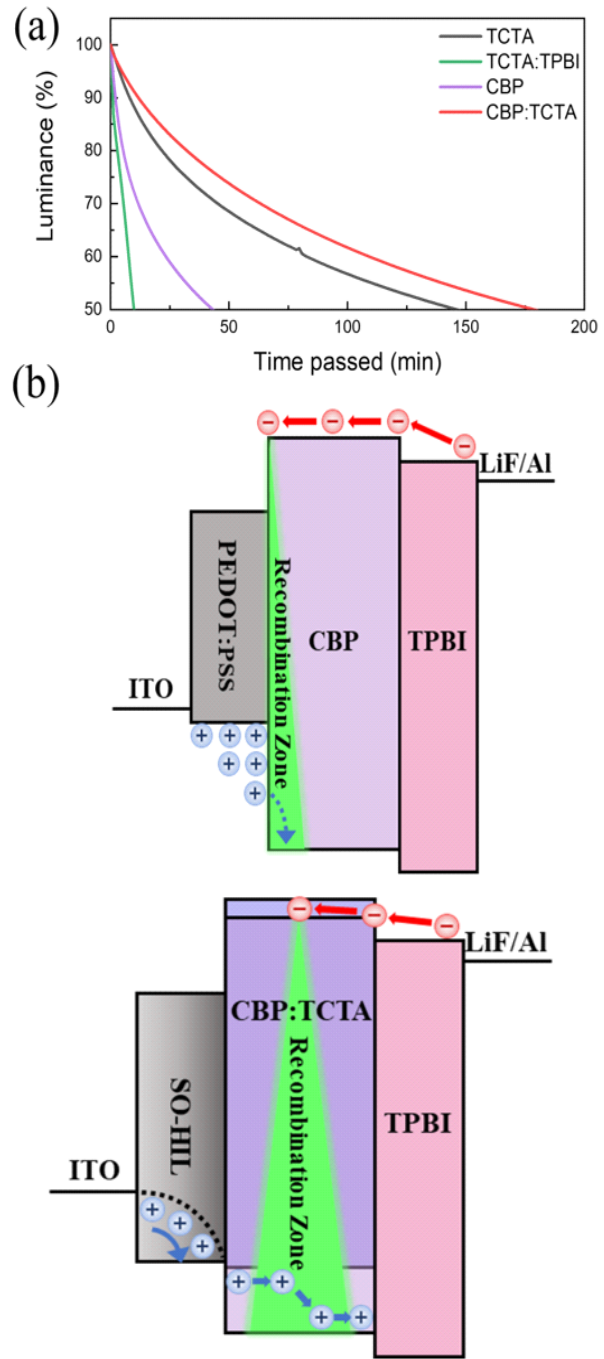


Fig. 5. Operational half lifetime of (a) TCTA, TCTA:TPBI, CBP and CBP:TCTA mixed host system. (b) Scheme of recombination zone in CBP mixed host system.



4. 결론

본 연구에서는 자기조립형 고분자 정공주입층을 도입하여 단순구조 용액공정 OLED를 구현하였으며, 호스트 조성의 조절을 통해 소자 내의 재결합 영역 위치를 조정하여 소자의 효율 및 안정성을 크게 향상시켰다. 이러한 다기능성 HIL은 EML의 큰 에너지 주입 장벽을 감소시켜 정공 주입을 효율적으로 개선하고, 공간전하 생성을 방지하여 그로 인한 소자 특성을 향상시키고 및 안정성을 개선하는 역할을 하였다. 또한 mixed host를 도입하여 EML의 에너지 주입 장벽 조정 및 내부 전하 수송의 조절을 통한 전하 균형 개선은 기존의 계면 부근에 좁게 형성되는 발광성 재결합 영역을 EML 내부에 넓게 형성시켜 전하/엑시톤 축적에 의한 TTA나 TPA와 같은 엑시톤 손실을 방지하여 효율 및 안정성을 크게 향상시켰다(Fig. 5(b)). 이러한 전략적인 HIL 및 mixed host구조의 도입은 기존의 단일 호스트 OLED 소자에 비하여 발광 효율의 증가, 발광 효율의 roll-off 특성의 감소, 소자의 작동 안정성의 효과적인 개선을 보여주었다(~ 55 cd/A, LT_{50} : ~ 150 h at 100 cd/m²).

본 연구를 통해 용액공정 OLED의 정공 주입 특성과 EML 박막 내부에서의 전하 균형은 소자의 효율과 안정성에 큰 영향을 미치는 인자임을 입증하였으며, 다기능성 HIL의 개발과 최적화된 전하 균형 수송이 가능한 mixed host EML의 개발은 용액공정 OLED의 실질적 응용을 가능케하는 효과적인 전략이 될 것이다.

기호설명

OLED: Organic light emitting diode
FMM: Fine metal mask
HTL: Hole transporting layer
EBL: Electron blocking layer
HIL: Hole injection layer

EML: Emitting layer
TTA: Triplet-triplet annihilation
TPA: Triplet-polaron annihilation
PEDOT:PSS: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)
TCTA: Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine
CBP: 4,4'-Bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl
TPBI: 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)
Ir(ppy)₂(acac): Bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III)
EL: Electroluminescence
C-V: Capacitance-voltage
PL: Photoluminescence
SO-HIL: Self-organized hole injection layer
HOMO: Highest occupied molecular orbital
LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

JYW, and JHL contributed equally to this work. THH designed the study and analyzed most of the experimental results. JYW, JHL conducted most of device fabrication, and analyses. All authors discussed the results and contributed to the paper.

Funding

This work was supported by LG Display under LGD-Hanyang university Incubation Program (C202 2004357).

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.



REFERENCES

- [1] Park, D.; Kim, Y.; Park, Y. Hyperrealism in Full Ultra High-Definition 8K Display. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 2019, 50, 1138.
- [2] Swayamprabha, S. S.; Dubey, D. K.; Shahnawaz.; Yadav, R. A. K.; Nagar, M. R.; Sharma, A. et al. Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Sci.* 2021, 8, 2002254.
- [3] Shahnawaz, S.; Swayamprabha, S. S.; Nagar, M. R.; Yadav, R. A. K.; Gull, S.; Dubey, D. K. et al. Hole-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Diodes: An Overview. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7, 7144.
- [4] Wang, S.; Zhang, H.; Zhang, B.; Xie, Z.; Wong, W. Towards High-Power-Efficiency Solution-Processed OLEDs: Material and Device Perspectives. *Mater. Sci. Eng. R* 2020, 140, 100547.
- [5] Chen, H.; Lee, J.; Lin, B.; Chen, S.; Wu, S. T. Liquid Crystal Display and Organic Light-Emitting Diode Display: Present Status and Future Perspectives. *Light: Sci. Appl.* 2018, 7, 17168.
- [6] Dubey, D. K.; Sahoo, S.; Wang, C.; Jou, J. Solution Process Feasible Highly Efficient White Organic Light Emitting Diode. *Org. Electron.* 2019, 69, 232.
- [7] Zou, S. J.; Shen, Y.; Xie, F. M.; Chen, J. De; Li, Y. Q.; Tang, J. X. Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes: Toward Smart Lighting and Displays. *Mater. Chem. Front.* 2020, 4, 788.
- [8] Hsiang, E.; Yang, Z.; Yang, Q.; Lan, Y.; Wu, S. Prospects and Challenges of Mini-LED, OLED, and Micro-LED Displays. *J. Soc. Inf. Disp.* 2021, 29, 446.
- [9] Yin, Y.; Ali, M. U.; Xie, W.; Yang, H.; Meng, H. Evolution of White Organic Light-Emitting Devices: From Academic Research to Lighting and Display Applications. *Mater. Chem. Front.* 2019, 3, 970.
- [10] Han, T. H.; Choi, M. R.; Woo, S. H.; Min, S. Y.; Lee, C. L.; Lee, T. W. Molecularly Controlled Interfacial Layer Strategy toward Highly Efficient Simple-Structured Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* 2012, 24, 1487.
- [11] Han, T. H.; Choi, M. R.; Jeon, C. W.; Kim, Y. H.; Kwon, S. K.; Lee, T. W. Ultrahigh-Efficiency Solution-Processed Simplified Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes Sing Universal Host Materials. *Sci. Adv.* 2016, 2, e1601428.
- [12] Monkman, A. Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 14, 20463.
- [13] Woo, J. Y.; Park, M. H.; Jeong, S. H.; Kim, Y. H.; Kim, B. J.; Lee, T. W. et al. Advances in Solution-Processed OLEDs and Their Prospects for Use in Displays. *Adv. Mater.* 2023, 2207454.
- [14] Song, H. H.; Yang, J. Advances in Quantum Dot Printing Techniques for Light-Emitting Diode Applications. *J. Flex. Print. Electron.* 2022, 1, 45.
- [15] Jung, H.; Lee, W.; Kang, J. Recent Progress in Printing Conductive Materials for Stretchable Electronics. *J. Flex. Print. Electron.* 2022, 1, 137.
- [16] Yang, T. Y. Roll-to-Roll Fabrication of Perovskite Solar Cells Using Gravure Printing Technology. *J. Flex. Print. Electron.* 2022, 1, 65.
- [17] Jo, Y.; Jeong, S. Development of Highly Conductive Cu Conductors Using Cu Nanoparticle/Flake Inks and Instantaneous Laser Sintering Process. *J. Flex. Print. Electron.* 2022, 1, 119.



- [18] Kang, H.; Nam, Y. The Effect of Electrostatic Force between the Nanoparticles and the Substrate on the Uniform Assembly of Inkjet-Printed Nanoparticles. *J. Flex. Print. Electron.* 2022, 1, 79.
- [19] Singh, M.; Haverinen, H. M.; Dhagat, P.; Jabbour, G. E. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Adv. Mater.* 2010, 22, 673.
- [20] Pu, Y. J.; Chiba, T.; Ideta, K.; Takahashi, S.; Aizawa, N.; Hikichi, T. Fabrication of Organic Light-Emitting Devices Comprising Stacked Light-Emitting Units by Solution-Based Processes. *Adv. Mater.* 2015, 27, 1327.
- [21] Aizawa, N.; Pu, Y. J.; Watanabe, M.; Chiba, T.; Ideta, K.; Toyota, N. et al. Solution-Processed Multilayer Small-Molecule Light-Emitting Devices with High-Efficiency White-Light Emission. *Nat. Commun.* 2014, 5, 5756.
- [22] Adach, C.; Nagai, K.; Tamoto, N. Molecular Design of Hole Transport Materials for Obtaining High Durability Inorganic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 2679-2681.
- [23] Kim, Y. H.; Han, T. H.; Lee, C. Kim, Y. H.; Yang, Y.; Lee, T. W. Molecular-Scale Strategies to Achieve High Efficiency and Low Efficiency Roll-off in Simplified Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 2005292.
- [24] Ohisa, S.; Pu, Y. J.; Yamada, N. L.; Matsuba, G.; Kido, J. Inhibition of Solution-Processed 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylene-Hexacarbonitrile Crystallization by Mixing Additives for Hole Injection Layers in Organic Light-Emitting Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 20779.
- [25] Ohisa, S.; Matsuba, G.; Yamada, N. L.; Pu, Y.; Sasabe, H.; Kido, J. Operation Behaviors of Interconnecting-Layers in Solution-Processed Tandem Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater. Interfaces* 2014, 1, 1400097.
- [26] Dijken, A. V.; Perro, A.; Meulenkaamp, E. A.; Brunner, K. The Influence of a PEDOT:PSS Layer on The Efficiency of a Polymer Light-Emitting Diode. *Org. Electron.* 2003, 4, 131.
- [27] Kim, J. S.; Friend, R. H.; Grizzi, I.; Burroughes, J. H. Spin-Cast Thin Semiconducting Polymer Interlayer for Improving Device Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 023506.
- [28] Han, T. H.; Lee, Y.; Choi, M. R.; Woo, S. H.; Bae, S. H.; Hong, B. H. et al. Extremely Efficient Flexible Organic Light-Emitting Diodes with Modified Graphene Anode. *Nat. Photonics* 6, 2012, 105.
- [29] Han, T. H.; Song, W.; Lee, T. W. Elucidating the Crucial Role of Hole Injection Layer in Degradation of Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 3117.
- [30] Han, T. H.; Kim, Y. H.; Kim, M. H.; Song, W.; Lee, T. W. Synergetic Influences of Mixed-Host Emitting Layer Structures and Hole Injection Layers on Efficiency and Lifetime of Simplified Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016, 8, 6152.
- [31] Xiang, C.; Koo, W.; So, F.; Sasabe, H.; Kido, J. A Systematic Study on Efficiency Enhancements in Phosphorescent Green, Red and Blue Microcavity Organic Light Emitting Devices. *Light: Sci. Appl.* 2013, 2, e74.



- [31] Yadav, R. A. K.; Dubey, D. K.; Chen, S. Z.; Liang, T. W.; Jou, J. H. Role of Molecular Orbital Energy Levels in OLED Performance. *Sci. Rep.* 2020, 10, 1.
- [32] Samaeifar, F.; Aziz, H. Role of Guest Materials in the Lower Stability of Solution-Coated Versus Vacuum-Deposited Phosphorescent OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 8199.
- [33] Lee, J. H.; Chen, C. H.; Lee, P. H.; Lin, H. Y.; Leung, M. K.; Chiu, T. L. et al. Blue Organic Light-Emitting Diodes: Current Status, Challenges, and Future Outlook. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7, 5874.