

형광염료 도핑이 적색 유기 발광 소자의 효율에 미치는 영향

Influence of Fluorescent Dye Doping on Efficiency of Red Organic Light-emitting Diodes

이정구*, 임기조**

한국과학기술정보연구원*, 충북대학교**

Jeong-Gu Lee(jglee@kisti.re.kr)*, Kee-Joe Lim(kjlim@chungbuk.ac.kr)**

요약

유기 발광 다이오드(Organic light-emitting diode, OLED)는 저전력 구동, 자체발광, 넓은 시야각, 우수한 고해상도, 풀 칼라, 높은 재현성, 빠른 응답속도, 간편한 제조 공정 등의 장점을 가지고 있으나, 고성능 디스플레이로서 실용화하기 위해서는 아직도 해결되어야 할 과제가 많다. 소자의 저소비전력, 제조공정의 안정성, 대형 기관기술, 봉지 기술, 소자의 수명, 풀 컬러화를 위한 적색, 청색, 발광 소자의 고휘도 등이 시급하다. 무엇보다 중요한 것은 유기 발광 소자의 효율을 향상시키는 것이 상용화를 위한 키(key)이다. 이를 위해서 유기 발광 소자의 구조 개선과 새로운 유기 물질 적용을 통해 구동전압을 낮춤으로써 효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 유기 발광 소자의 효율을 향상시킬 목적으로 ITO/TPD/Znq2+DCJTb/Znq2/Al의 구조와 ITO/CuPc/NPB/Alq3+DCJTb/Alq3/Al의 구조를 가지는 소자의 발광 층에 형광염료를 도포한 적색 발광 소자를 제작하고, 그 전기적 및 광학적 특성을 평가하였다.

■ 중심어 : | 적색 유기 발광 소자 | 형광염료 도핑 | 효율 |

Abstract

An organic light-emitting diode(OLED) has advantages of low power driving, self light-emitting, wide viewing angle, excellent high resolution, full color, high reproduction, fast response speed, simple manufacturing process, or the like. However, there are still a number of challenges to get over in order to put it to practical use as a high performance display. First of all, the most important thing is to improve the efficiency of the OLED element in order to commercialize it. To this end, its efficiency can be improved by lowering the driving voltage through the improvement of structure of the OLED element and the application of new organic substance.

Therefore, in this study, we have manufactured a red OLED element by applying fluorescent dyes to the emitting layer of the element having the structure of ITO/TPD/ Znq2+DCJTb /Znq2/Al and the structure of ITO/CuPc/NPB/ Alq3+DCJTb/Alq3/Al, in order to light-emitting various colors or improve the brightness and the efficiency, and then we have evaluated its electrical and optical characteristics.

■ keyword : | OLED | Fluorescent Dye Doping | Efficiency |

I. 서론

정보표시 기술에 있어서 브라운관 형태의 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT)은 무거운 중량, 큰 부피, 많은 소비 전력 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 개발된 장치가 액정표시장치(Liquid Crystal Display: LCD)이다. 액정표시장치는 가볍고 전력소모가 적으며 CRT에 비해 훨씬 얇게 만들 수 있는 장점이 있어 현재 평판 디스플레이 시장의 대부분을 차지하고 있다. 하지만 LCD는 자체 발광형이 아니므로 별도의 광원을 필요로 하고, 시야각과 응답속도, 대조비(contrast) 등의 측면에서 한계가 있다[1].

따라서 LCD의 한계를 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이 기술이 전 세계적으로 활발히 연구 중이며, 그 중의 하나가 바로 유기 발광 소자이다. 유기 발광 소자의 장점으로는 저전력 구동, 자체발광, 넓은 시야각, 우수한 고해상도, 풀 칼라, 높은 재현성, 빠른 응답속도, 간편한 제조 공정 등의 장점을 가지고 있다[2].

유기 발광 소자는 계속 발전해 가고 있지만 상용화에는 부족한 부분이 있으며, 발광 소자의 문제점은 인가 전압이 높아질수록 색 좌표의 이동이 생긴다는 것과 시간이 지남에 따라 각각의 색에서 휘도와 효율이 변하여 발광색의 균형이 무너진다는 것이다[3-6]. 그러므로 인가전압의 변화와 시간의 경과에 따라 안정된 동작을 할 수 있는 고 효율 유기 발광 소자의 개발이 중요하다. 고 효율의 유기 발광 소자 개발을 위해 무엇보다 발광 소자의 각층의 에너지 대 구조를 고려한 구조개선을 통해 구동전압을 낮춤으로써 전력효율을 높이고, 소모전력을 낮추며, 수명을 증가시킬 수 있어 많은 연구자들이 유기 발광 소자의 효율을 향상시킬 목적으로 다양한 노력을 시도하고 있다.

유기 발광 소자의 각 층의 에너지 대 구조 개선을 통해 발광 효율을 높이는 방법으로는 전자 주입을 촉진하기 위하여 발광물질의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위와 음극 금속의 페르미 준위를 고려한 전자 주입시 전위 장벽을 낮출 수 있는 에너지 대 구조를 가진 전자 주입층 삽입방법, 정공 주입을 촉진시키기 위하여 양극 금속의 페르미 에너지 준위와 발

광 층의 HOMO(highest unoccupied molecular orbital) 준위를 고려하여 정공 주입시 전위장벽을 낮출 수 있는 에너지대 구조를 가진 정공 주입층 삽입방법, 발광 층으로 호스트(host)와 도펀트(guest)를 사용하는 도핑시스템 구성방법 등이 있다.

본 연구에서는 유기 발광 소자의 효율을 향상시킬 목적으로 발광 층으로 호스트와 도펀트를 사용하는 도핑시스템을 구성하여 형광염료 도펀트에 따른 효율 향상 특성을 위해 ITO /TPD/Znq₂+DCJTb/Znq₂/Al의 구조와 ITO/CuPc/ NPB/Alq₃+DCJTb/Alq₃/Al의 구조를 가지는 소자의 발광층(EML)에 형광 염료를 도포한 적색 발광 소자를 제작하고 그 전기적 및 광학적인 특성을 평가하였다.

II. 실험 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 ITO glass의 경우 20 Ω/□의 면저항을 기판으로 사용하였으며, short-circuit가 형성되는 것을 방지하기 위해 ITO를 식각하였고, 에칭을 위해서 3 M 테프론 테이프 #5480으로 기판 처리를 하였다.

ITO기판의 에칭 방법은 36.3 %의 염산과 63 %의 질산과 물을 정해진 비율로 비이커에 담아 핫플레이트에서 가열해 60 ℃가 되면 테이핑된 시편을 넣어 1분간 에칭하였다. 시편을 꺼내어 테이프를 벗긴 후 기판을 초음파 세척기로 세척하였다. 기판의 세척은 유기 발광 소자를 제작하기 위한 기본 공정으로 이물질 및 흡집이 남지 않도록 세심한 주의가 필요하다. 세척에 사용되는 용매는 아세톤(acetone), 메탄올(methy alcohol)이며, 이 순서대로 초음파 세척기를 이용하여 각 10분씩 세척을 하였다. 다음 용매로 넘어가는 중간 과정마다 3차 증류수로 5분간 세척하여 기판에 남아있는 용매나 이물질을 최대한 제거하였다.

세척된 기판에 질소 층을 이용하여 기판 표면에 남아 있는 용매나 이물질을 날려 보내고 오븐에 넣어 120 ℃에서 1시간 이상 건조하여 기판위에 남아 있는 용매 및

수분을 제거하였다. 준비된 기판 위에 증착시킬 유기 물질로써 정공 수송층으로 TPD를 사용하였고, Znq_2 +DCJTB를 발광 층의 도펀트로, Znq_2 를 발광 층으로 사용하였다. 또한 적색 유기 발광 소자의 효율 및 색순도를 향상시킬 목적으로 정공 주입층 물질로 CuPc를 사용하였고, 정공 수송층 물질로 NPB를 사용하였으며, 발광층 도펀트로 Alq_3 +DCJTB를, 발광층 물질로 Alq_3 를 사용하여 소자의 시편을 제작하였다. [그림 1]은 실험에 이용된 유기 화합물이다.

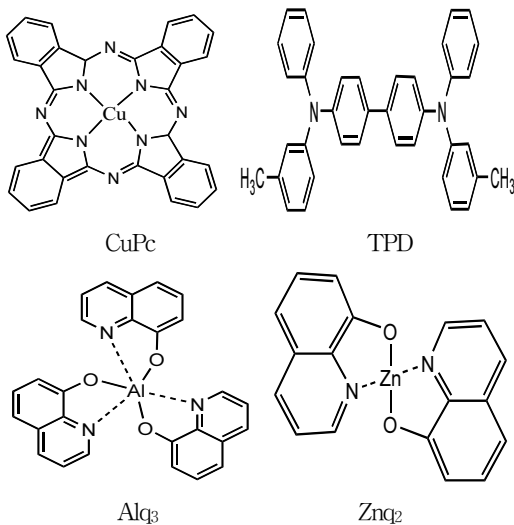


그림 1. 실험에 이용된 유기 화합물

2. EL 소자 제작

본 실험을 위해서는 진공 열 증착 방법을 사용하여 소자를 제작하였다. 진공 열 증착 방법은 주로 저분자 유기물로 박막을 증착하여 진공을 깨지 않은 채 소자 구조에 따라 순서대로 이루어졌으며, 도핑의 경우 호스트 물질과 도펀트 물질은 동시 증착으로 이루어진다. 증착시 진공도는 2×10^{-6} Torr ~ 5×10^{-6} Torr의 조건이 되었을 때 전류를 흘려주어 가열에 의해 기판에 박막을 형성하였다.

이때 유기물의 경우 2~4 Å/s, 음극으로 사용한 Al은 4~10 Å/s로 유기물과 동일한 진공범위에서 200 nm의 두께로 증착하였으며, 소자의 발광면적은 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 이다. 박막 두께나 증착 속도는 Thickness Monitor를 이용하

여 측정하였다.

Znq_2 +DCJTB 도핑에 의한 유기 발광 소자의 효율을 측정하기 위해 Device A는 ITO/TPD(60nm)/ Znq_2 (60nm)/Al(200nm), Device B는 ITO/TPD(60nm)/ Znq_2 +DCJTB(60nm)/Al(200nm), Device C는 ITO/TPD(60nm)/ Znq_2 +DCJTB(30nm)/ Znq_2 (30nm)/Al(200nm)과 같이 3가지 조건을 갖는 적색 유기 발광 소자의 시편을 다층구조로 제작하여 전기적 및 광학적 특성을 분석하였다.

또한 Alq_3 +DCJTB 도핑에 의한 유기 발광 소자의 효율을 측정하기 위해 Device A는 ITO/CuPc(10nm)/NPB(40nm)/ Alq_3 +DCJTB(1wt%)30nm/Al(120nm), Device B는 ITO/CuPc(10nm)/NPB(40nm)/ Alq_3 +DCJTB(3wt%)30nm/Al(120nm)와 같이 2가지 조건을 갖는 적색 유기 발광 소자의 시편을 다층구조로 제작하였고, 이에 따른 전기적 및 광학적 특성을 분석하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. Znq_2 +DCJTB 도핑에 의한 유기 발광 소자의 효율

[그림 2]는 Znq_2 발광 소자의 EL 스펙트럼과 DCJTB 도핑에 의한 적색 발광의 EL 스펙트럼을 나타낸다.

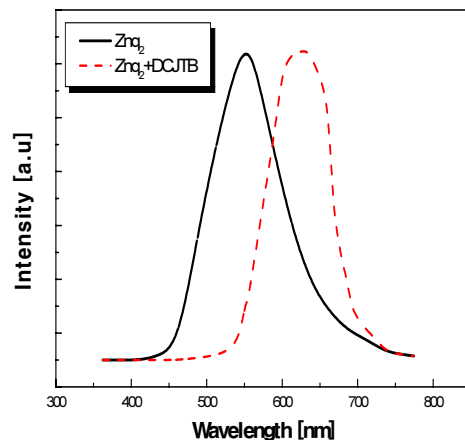


그림 2. 발광 유기물에 따른 소자의 EL 스펙트럼

Znq₂ 만을 발광 층으로 사용한 소자는 Znq₂의 PL 스펙트럼 피크 535 nm에 유사한 550 nm의 피크를 가지지만, DCJTb를 도핑하게 되면 EL 스펙트럼은 장파장 쪽으로 이동하여 630 nm를 갖는 적색의 발광특성을 보이게 된다.

[그림 3]은 인가전압에 따른 소자의 전류밀도를 나타내었다.

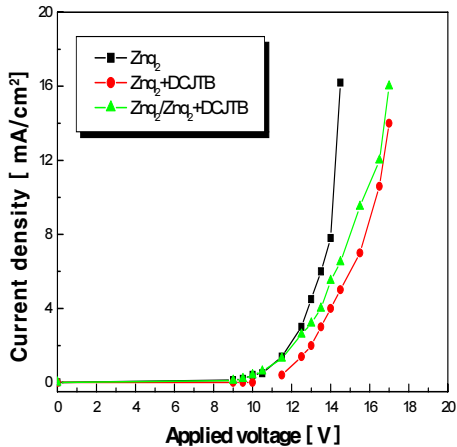


그림 3. 인가전압에 따른 소자의 전류밀도

DCJTb가 도핑된 소자는 도핑하지 않은 소자에 비해서 전류가 흐르기 어렵다. 이것은 DCJTb 분자가 Znq₂ 중에서 캐리어 트랩으로서 작용하는 것을 의미한다[7]. 그러나 DCJTb를 도핑하고, Znq₂의 전자 수송 층을 삽입한 소자는 미도포 소자에 좀 더 가까운 경향을 보이게 된다. Znq₂ 층은 전자 수송 층으로서 작용하면서 터널효과에 의해 전자를 Znq₂+ DCJTb의 발광층 계면으로 이동시키는 것이다[8].

[그림 4]는 실험에 사용한 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타낸 것이다. DCJTb를 적색 염료로써 도핑 했을 때는 Znq₂를 발광 층으로 사용한 소자에 비해 휘도가 낮아진다.

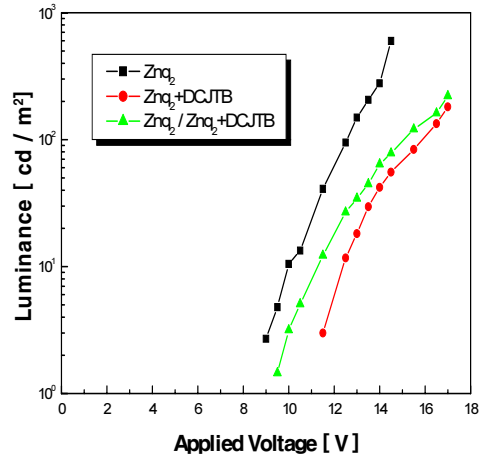


그림 4. 인가전압에 따른 도핑된 소자의 휘도특성

[그림 5]는 Znq₂를 발광 층으로 사용한 소자와 DCJTb를 도핑한 소자, Znq₂ 전자 수송 층을 삽입한 소자의 전압에 따른 EL 효율특성이다.

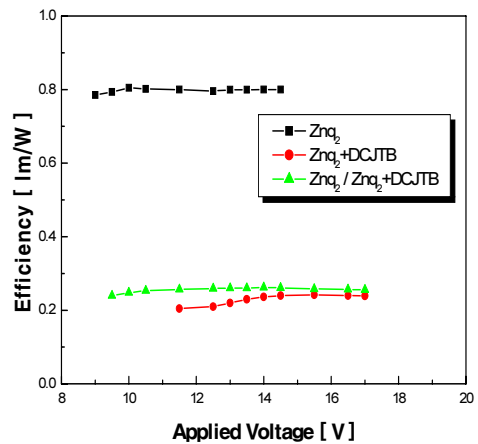


그림 5. 인가전압에 따른 소자의 효율 특성

Znq₂ 발광 층에 2 wt%의 DCJTb를 도핑함으로써 적색의 유기 발광 소자를 제작하였을 때, 최대효율은 인가전압이 15.5 V일 때, 0.242 lm/W였다. 여기에 전자 수송층 Znq₂를 삽입하였을 때는 13.5 V에서 0.262 lm/W

의 최대효율 특성을 보이고 있다. 이처럼 적색의 발광 소자를 얻기 위한 DCJTb의 도핑에서 전자 수송 층을 삽입하게 되면 적색 소자의 효율을 보상할 수 있다.

2. Alq₃+DCJTb 도핑에 의한 유기 발광 소자의 효율

[그림 6]은 Alq₃에 DCJTb를 각각 1 wt%와 3 wt%를 도핑한 소자의 인가전압에 따른 전류밀도를 나타내었다.

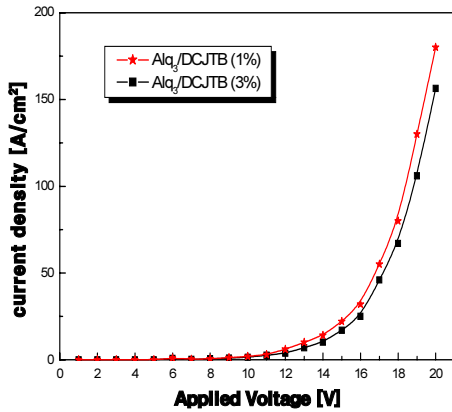


그림 6. 인가전압에 따른 도핑된 소자의 전류밀도

DCJTb가 Alq₃에 1 wt% 도핑된 소자는 3 wt% 도핑된 소자보다 일정 인가 전압에서 전류밀도가 더 높게 나타났다. 이것은 1 wt% 일 때 도핑한 DCJTb가 양자 효율이 높게 나타났기 때문이다. 반면, DCJTb 도핑 비율이 3 wt%일 때가 1 wt%일 때 보다 더 좋은 적색 순도를 나타냈지만, DCJTb의 농도 소광 작용에 의해 전류밀도가 더 낮게 나타났다[9]. 또한 소자에 흘리는 전류의 양을 증가시키면 짧은 파장 쪽으로 색변화가 일어나는 경향이 있다. 여기서 Alq₃ 층은 전자 수송 층으로서 작용하면서 터널효과에 의해 전자를 Alq₃+DCJTb의 발광층 계면으로 이동시킨다.

[그림 7]은 Alq₃에 DCJTb를 각각 1 wt%, 3 wt%를 도핑한 소자의 인가전압에 따른 휘도 특성을 나타낸 것이다. DCJTb의 doping rate가 1 wt% 일 때 최대 19 V에서 930 cd/m²이고, 3 wt% 일 때 최대 19 V에서 690

cd/m²로 측정되었다. 이는 DCJTb의 doping rate가 1 wt% 일 때 농도 소광이 적게 일어나서 휘도가 더 큰 값을 가지게 된 것으로 사료된다. 또한, 전류밀도가 계속 증가해도 20 V 이상에서는 휘도가 포화되는 상태가 된다. 이것은 농도 소광 현상에 의해 전자가 포획되어 전자의 흐름을 감소시키는 경향이 있기 때문이다.

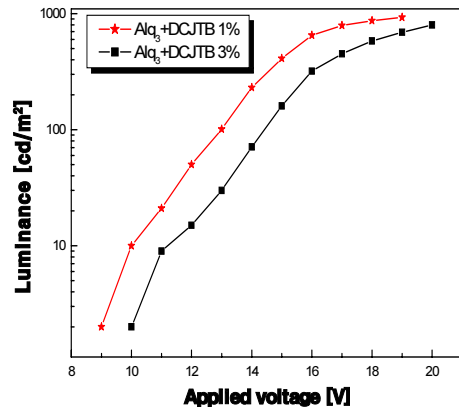


그림 7. 인가전압에 따른 도핑된 소자의 휘도특성

[그림 8]은 인가전압에 대한 소자의 효율 특성을 나타낸 것이다.

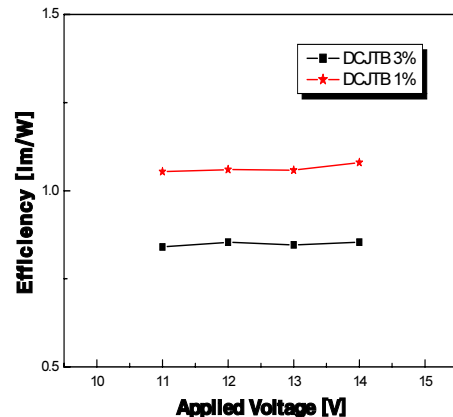


그림 8. 인가전압에 따른 도핑된 소자의 효율 특성

DCJTb를 1 wt% 도핑한 소자의 효율은 11 V 인가전압에서 1.07 lm/W였고, DCJTb를 3 wt% 도핑한 소자

의 효율은 0.86 lm/W로써 DCJTb를 1 wt% 도핑한 소자의 효율이 더 높게 나타났다. 이는 DCJTb를 Alq₃에 1 wt% 도핑된 소자가 3 wt% 도핑된 소자보다 일정 전압에서 휘도가 더 높았기 때문이다.

IV. 결론

유기 발광 소자에 있어서 저전압 구동과 높은 발광 효율을 향상시킬 목적으로 발광 층에 형광염료를 도포한 적색 발광 소자를 제작하고 그 전기적 및 광학적인 특성을 평가하고 분석하였다.

발광층과 음극층 사이에 Znq₂와 Alq₃를 각각 삽입하고, 형광염료인 DCJTb를 도펀트 재료로 사용하였을 때 DCJTb의 흡수 파장은 약 530 nm에서 최대를 보였다. 이것은 Znq₂의 발광 스펙트럼의 최대값과 거의 일치한다. DCJTb의 PL 발광 스펙트럼의 최대값은 630 nm부근에서 나타났다. Znq₂ 발광 층에 2 wt%의 DCJTb를 도핑하여 적색 유기 발광 소자를 제작하였을 때 최대 효율은 인가전압이 15.5 V에서 0.242 lm/W였다. 여기에 전자 수송층 Znq₂를 삽입하였을 때는 13.5 V에서 0.262 lm/W의 최대 효율 특성을 보였다.

또한 Alq₃ 발광 층에 1 wt%의 DCJTb를 도핑하였을 경우 전류밀도가 가장 높았다. 3 wt%의 DCJTb를 도핑하였을 경우는 색 순도는 높게 나타났지만 DCJTb의 농도 소광 작용에 의해 전류밀도가 더 낮게 나타났다. 이를 볼 때 도펀트 재료를 사용하여 발광할 때 doping rate를 적절하게 맞추어야 농도 소광을 줄이면서 좋은 색순도와 더 향상된 효율을 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 향후 연구과제는 고효율의 OLED 소자 제작을 위해 전극에 의한 효율 개선, 층 구조에 의한 효율 개선, 인광 물질을 이용하여 발광 중심에 도핑하는 방법을 적용하고자 한다.

참고 문헌

- [1] H. Yuji, S. Takeshi, F. Hiroyuki, N. Yoshitaka, T. Hisakazu, and S. Kenichi, *Appl. Phys. Lett.* pp.3338-3342, 1997.
- [2] D. C. Shin, *Informaiton Display*, Vol.5, No.4, p.13, 2005.
- [3] F. Jing, L. Feng, G. Wenbao, and L. Shiyong, "White Light Emission from Exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum as Chromaticity-tuning Layer," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.78, No.25, p.3947, 2001.
- [4] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright White Organic Light-emitting Diode," *Appl. Phys. Lett.* Vol.79, No.25, pp.4234-4236, 2001.
- [5] Z. Liu, and N. Helena, "White Organic Light-emitting Diode Emitting from Both Hole and Electron Transport Layers," *Synthetic Metals*, Vol.111, p.47, 2000.
- [6] J. Y. Cho, S. J. Choi, S. B. Yoon, H. S. Oh, "A study on the Luminous Properties of the White-light-emitting Organic Led with Two-wave Length using DPVBi/Alq₃; Rubrene Structure," *J of KIEEME*, Vol.16, No.7, pp.616-617, 2003.
- [7] H. G. Kim, T. Mori, T. Mizutani, and D. C. Lee, "Electro-luminescent Properties of Organic Light-emitting Diode Doped with Squarylium Dye," *IEE Japan*, Vol.188, No.4, p.223, 1998.
- [8] P. Martin, Charlese, and Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Science Publications, pp.1194-1199.
- [9] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* Vol.69, p.2959, 1996.

저 자 소 개

이 정 구(Jeong-Gu Lee)

정회원



- 1991년 2월 : 충북대학교 전기공학
학과(공학석사)
- 2006년 2월 : 충북대학교 전기공학
학과(공학박사)
- 2001년 1월 ~ 현재 : 한국과학기술
정보연구원 선임연구원

<관심분야> : OLED, Flexible Display

임 기 조(Kee-Joe Lim)

정회원



- 1979년 2월 : 한양대학교 전기공학
학과(공학석사)
- 1986년 2월 : 한양대학교 전기공학
학과(공학박사)
- 1981년 3월 ~ 현재 : 충북대학
교 전기전자컴퓨터공학부 교수

<관심분야> : 압전세라믹, 절연진단, Display