

도판트를 이용한 적색 유기 발광 다이오드의 제작 및 특성 연구

이 한 성*
시립인천전문대학

Fabrication and Characterization of Red Organic Light-Emitting Diodes Using Red Fluorescent Material

Han-Seong Lee
Incheon City Collge

Abstract - 본 연구에서 새로 합성한 적색 도판트 Red-1을 Physical vapor Deposition (PVD) 법을 이용하여 다층구조의 유기 발광 다이오드를 제작하였다. 적층된 유기물 층으로 정공주입층은 4,4',4"-tri [2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine(2-TNATA) 정공 수송층으로 4-bis[N-(1-naphthyl-N-phenyl-amino)biphenyl] (NPB)를 사용하였으며, 전자 수송층은 tris(8-quinolinolato)-aluminum(Alq₃), 발광층에서의 host 재료로 사용한 물질은 Alq₃, 4,4'-N-N'-dicarbazole-biphenyl (CBP), 게스트재료는 Red-1, 정공 지지층으로 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP), 전자 주입층으로는 lithium-quinolate (LiQ)를 사용하여 보다 향상된 전기적, 발광 특성을 보이는 소자를 제작하였다. 전하를 주입하는 전극으로 일함수가 큰 투명전극인 ITO (indium-tin-oxide)를 양전극으로, Al을 음전극으로 사용하였다. 그리하여, 발광층 내에서의 host재료 Alq₃와 CBP와의 energy transfer의 관점에서 그 특성을 연구하였다.

Keywords : organic light-emitting diodes, red fluorescent material, energy transfer

1. 서 론

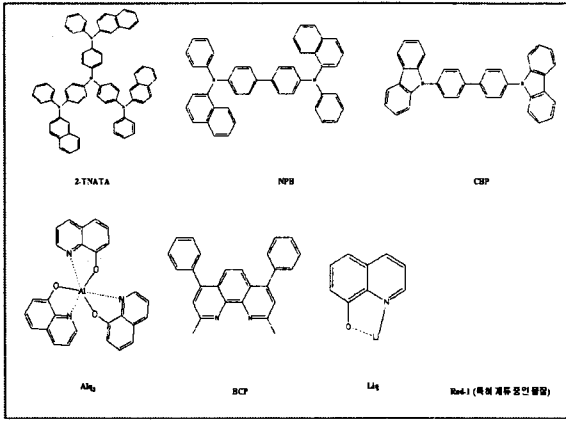
21세기에 들어서 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 이에 따라 정보를 언제 어디서나 주고 받을 수 있어야 하는 필요성에 따라 정보표시장치는 기존의 CRT (Cathode Ray Tube) 디스플레이로부터 평판 디스플레이 (Flat Panel Display)로 비중이 점차 옮겨가고 있는 추세이다. 그 중 액정 디스플레이 (LCD: Liquid Crystal Display)는 가볍고 전력소모가 작은 장점이 있어 평판 디스플레이로서 현재 가장 많이 사용되고 있으며 앞으로도 상당기간 수요 측면에서 강세를 유지할 것으로 예측된다. 그러나 LCD는 자체 발광소자가 아니라 수광 소자이며 밝기, contrast, 시야각, 그리고 대면적화 등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판 디스플레이를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발하게 전개되고 있다. 이러한 새로운 평판 디스플레이 중의 하나가 유기

전기 발광 소자 (Organic Light-Emitting Diodes) 디스플레이로서 저전압구동, 자기발광, 경량박형, 광시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점 때문에 최근에 그 실용화에 박차를 가하고 있다. OLED의 특성은 1965년 Pope에 의한 안트라센 (anthracene) 단결정 (single crystal)에 고전압을 인가하여 발광하는 연구를 통해 발견되었다 [1,2]. 1980년대 후반 Kodak사의 Tang과 Van Slyke에 의해 양전극 (anode)과 음전극 (cathode)의 사이에 정공 수송층 (HTL: hole transport layer)과 발광층 (EML: emitting layer) 및 전자 수송층 (ETL: electron transport layer)의 적층형 소자 구조가 개발됨으로써 발광 효율을 약 1.5 lm/W로 향상시켰으며, 10 V이하에서 1,000 cd/m²에 가까운 휘도의 소자를 구현하였다 [3,4]. 그 후, 이를 기초로 한 활발한 연구가 지속적으로 진행되어 발광 휘도와 소자 수명 및 효율 면에서 괄목할 만한 성능 향상을 보였다. 그러나 아직까지 고효율, 긴 수명을 가지는 발광 재료, 전하 수송 재료, 정공 블로킹 재료, 그리고 기타 정공 주입 재료의 개발, 유기박막 성막 방법의 개선, 봉지방법의 기술개발, 구동회로의 개발 등 개선해야 할 과제가 많이 남아있다.

본 연구에서는 새로 합성된 적색 도판트인 Red-1을 이용하여 유기 발광 다이오드(Organic light-emitting diodes: OLED)를 제작하여 각각의 전기적 및 광학적 특성을 연구하였다.

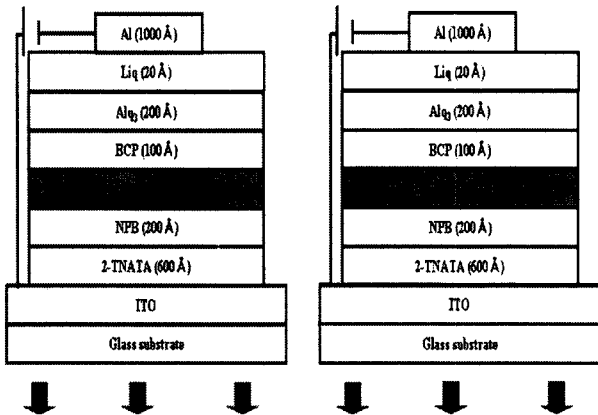
2. 실험 방법

Fig. 1은 이번 실험에서 쓰인 유기 물질들을 나타낸 것이다. 새로운 도판트 Red-1은 특히 계류 중인 물질로 Fig. 1에서 생략하였다. OLED소자는 투명전극인 ITO가 양극으로 증착되어있는 유리기판을 이용하였으며, 유기물을 증착하기 전에 acetone, methanol, diluted water, isopropyl alcohol에 각 15분씩 초음파 세척을 진행하였다. 세척된 기판을 고진공 증착 장비에 설치하여 8×10^{-7} [Torr] 이상의 진공도에서 유기물 및 금속을 증착하였다.



<Fig. 1> Chemical structures of various organic compounds.

Fig. 2는 이 실험에서 제작하여 측정 한 OLED 소자의 다층 박막 구조를 나타낸 것이다.

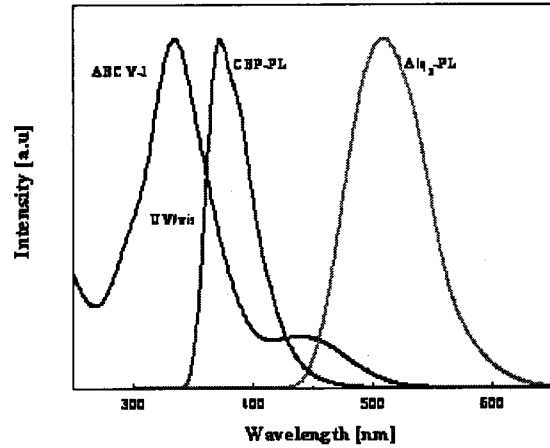


<Fig. 2> The device structures of OLEDs in this study.

정공 주입층은 60 nm의 2-TNATA를 사용하였고, 정공 수송층은 20 nm의 NPB를 사용하였다. 발광층의 호스트로는 각각 Alq₃와 CBP를 사용하여 최적화된 Red-1의 도핑 농도로 30 nm의 두께로 발광층을 증착하였다. 전자 수송층은 20 nm의 Alq₃를 사용하였으며, 전자주입층은 2 nm의 Liq를 증착하였고 음극으로 일반적으로 널리 사용되는 금속인 Al을 100 nm로 증착하였다. 증착속도는 Liq를 제외한 유기물은 1 Å/s으로 Liq는 0.1 Å/s의 속도로, Al은 10 Å/s의 속도로 증착하였다. 또한 Red-1의 광학적 특성을 분석하기 위하여 호스트물질과 Red-1을 chloroform에 녹인 용액을 제작하였다. 본 실험의 측정은 다음과 같은 장비를 이용하여 진행하였다. UV/vis. 흡광도는 HP 8452A를 사용하여 측정하였고, LS50B과 Keithley 238을 이용하여 물질의 광발광 특성 및 소자의 전기 발광 특성을 관측하였다. 또한 전류밀도, 휘도, 효율은 Keithley 238와 chroma meter CS-100A를 통하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 도판트인 Red-1의 흡수 파장과 각 host들의 발광 파장을 비교해 놓은 것이다. 가장 이상적인 도핑은 도판트의 흡수 파장과 host의 발광 파장이 서로 중첩을 하는 것이다.



<Fig. 3> UV/vis. absorption spectrum of Red-1 and PL spectra of Alq₃ and CBP.

Fig. 3과 같이 중첩되는 면적을 식 1의 trivial radiative energy transfer 공식을 통해 호스트 재료로 쓰인 Alq₃와 CBP가 Red-1의 흡수파장과 중첩되는 면적을 구하였다. CBP는 15.74, Alq₃는 2.9로 CBP가 Alq₃에 비해 약 5배 정도 중첩이 더 이루어졌고 이 면적으로부터 간접적으로 물질의 효율 및 energy transfer의 여부를 예측 할 수 있었다.

$$P_{r.t.} \propto \frac{(A)l}{\theta_E} \int_0^\infty F_D(V)\epsilon_A(V)dv$$

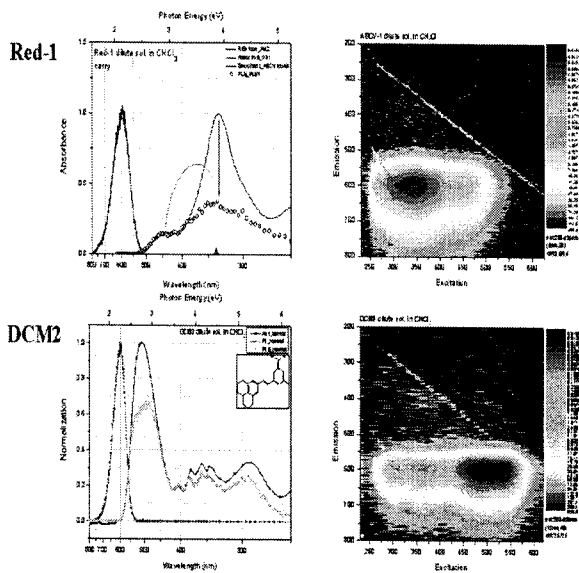
[A] : # of acceptor molecules in the path of the emitted photon

l : path length

θ_E : quantum efficiency of emission by donor

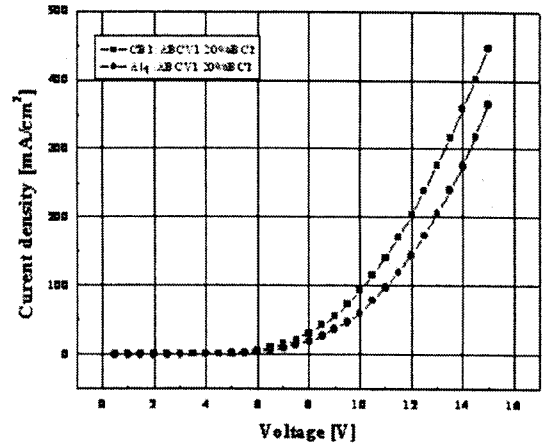
Fig. 4는 Red-1과 참고 물질로써의 DCM2의 photoluminescence excitation (PLE)와 그 mapping을 나타낸 것이다. 각각의 PL mapping은 230-620 nm까지 각각 5 nm씩의 간격을 주어서 excitation 시켰을 때의 PL 변화를 등고선 형태로 나타낸 그림이다. Red-1과 DCM2 모두 600 nm 근처에서 PL 값을 나타내고 있고 PL 파장의 특별한 변화는 없다. 그러나 DCM2의 경우 장파장으로 excitation 시켰을 때 PL의 intensity가 세지고 Red-1의 경우 excitation 값이 400 nm이하의 단파장 일 때 PL의 크기가 더 세다는 것을 알 수 있다. 일반적인 red 도판트로 사용하고 있는 DCM2의 경우 UV/vis. 흡수와

PL이 적절한 증첩을 이루고 있으며, UV/vis. 흡수율 density of state로 따져 볼 때도 S1 state 라고 할 수 있는 부분의 밀도가 크기 때문에 좋은 효율을 낼 수 있을 것이라 예측된다. 또한 PLE와 흡수파장을 비교해 볼 때 LUMO부분에서 0.35 정도의 charge transfer 에 의한 어떠한 손실이 비교적 적다고 판단된다. Red-1의 경우 UV/vis. 흡수파장을 살펴보면 state들이 가장 많은 부분이 PL과 너무 멀리 떨어져 있어서 증첩이 적어지므로 효율이 좋지 않을 것이라고 예상할 수 있다. 또한 PLE를 UV의 장파장에 normalization 시킬 경우 state들의 밀도가 큰 부분에서 0.65 정도의 손실이 있으므로 역시 효율이 좋지 않을 것으로 판단된다. 따라서 density of state 측면에서도 Red-1의 효율이 좋지 않을 것이라 예측된다.



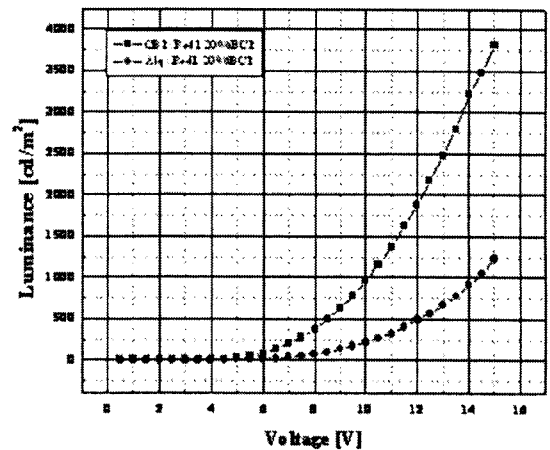
<Fig. 4> UV/vis. absorption versus PL spectra and Photoluminescence mapping of Red-1 and DCM2.

Fig. 5는 Red-1을 Alq₃와 CBP에 도핑하여 제작된 소자의 전류 밀도와 전압의 관계를 나타내었다. 15 V에서 Alq₃와 CBP를 host로 한 소자의 전류 밀도는 450 mA/cm², 380 mA/cm²이었으며, CBP를 host로 한 소자의 전류 밀도가 큰 것을 확인 할 수 있다. 이는 앞에서 언급했던 CBP의 광발광 스펙트럼이 Red-1의 UV/vis 흡광도 스펙트럼과 증첩을 더 많이 하고 있기 때문이며, 그만큼 더 많은 캐리어들이 여기자를 형성하고 이를 도판트인 Red-1에 그 에너지를 전달해 주기 때문으로 판단된다.



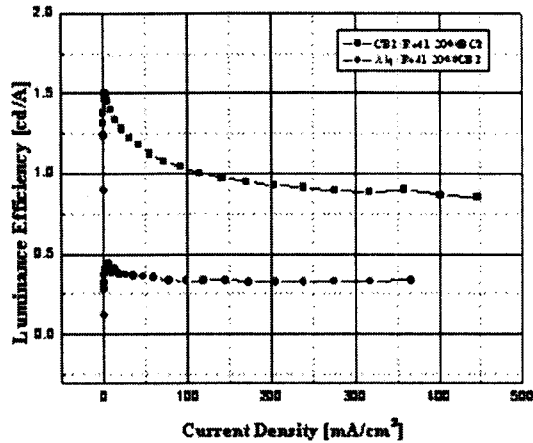
<Fig. 5> characteristics of current density (J) versus voltage (V) on the devices.

Fig. 6은 소자의 전압에 따른 휘도의 관계를 나타낸 것이다. 15 V에서 Alq₃와 CBP를 host로 한 소자의 휘도는 약 4000 cd/m², 1300 cd/m²이었으며, CBP를 host로 한 소자가 약 4배 정도 휘도가 큰 것을 확인할 수 있었고, 따라서 host 물질로서 CBP가 Alq₃에 비해 좋다고 할 수 있다.



<Fig. 6> characteristics of luminance (L) versus voltage (V) on the devices.

Fig. 7은 제작된 소자의 전류 밀도에 따른 효율을 나타내었다. 앞의 절에서와 마찬가지로 Alq₃에 비해 CBP를 host로 사용 했을 때 효율이 전류 밀도가 100 mA/cm²일 때, 1.0 cd/A, 0.3 cd/A이었으며, CBP가 역시 호스트로써 소자의 효율이 우수함을 알 수 있다.



<Fig. 7> characteristics of current density (J) versus luminance efficiency (LE) on the devices.

4. 결 론

본 연구에서는 발광층으로 새롭게 합성한 도판트인 Red-1을 사용하였고, 그 특성을 전기적, 광학적으로 조사하였다. 새로운 도판트인 Red-1의 발광 특성을 확인하기 위하여 UV/vis. 흡광도와 PL 발광 특성을 조사하였으며, 무엇보다도 도핑에서의 가장 이상적인 발광은 게스트의 흡수와 host의 발광이 잘 중첩이 되어야 한다. 본 연구에 사용된 host와 게스트간의 흡수 발광 중첩은 Alq₃보다 CBP가 월등히 중첩이 많이 되는 것을 알 수 있다. 즉 간접적으로 소자 제작 전에 CBP가 host로서의 적당하며 효율이 더 좋다는 것을 알 수 있으며, PLE를 통해 energy transfer를 정확히 알 수 있었다. Alq₃와 CBP는 가시광선 영역에서 발광하는 빛을 흡수하지 않고 특히 Alq₃보다는 CBP가 guest의 흡수영역과 많이 중첩이 되어 energy transfer가 잘 일어나 보다 좋은 효율을 얻을 수 있었으며, 풀 칼라(full color) OLED 소자에 적용할 수 있는 장점을 지니고 할 수 있겠다.

본 연구는 시립 인천전문대학 교내 연구비 지원에 의한 논문임

[참 고 문 헌]

- [1] C. W. Tang, 'An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices', *SID 96 DIGEST*, (1996).
- [2] Yuji Hamada, Takeshi Sano, et. al. 'Organic light-emitting diode using 3-or 5-hydroxyflavone-metal complexes', *Appl. Phys. Lett.*, 71 (23), December (1997).

- [3] J. Kido, G. Harada, K. Nagai, *Kobunshi Ronbunshu*, 52 pp. 216-221 (1995).
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 65 pp. 3610-3618 (1989).