

論文2000-37TE-5-1

Sq가 도핑된 Alq3 유기 박막의 발광 특성 (The Electroluminescence Properties of Sq-doped Alq3 Organic Thin Films)

朴鍾官*, 金亨權**, 金鍾擇***, 陸宰豪****

(Jong-Kwan Park, Hyeong-Gweon Kim, Jong-Taek Kim, and Jae-Ho Yuk)

요 약

고순도 적색 발광을 얻기 위하여 진공증착법으로 스쿠아릴륨 색소(Sq)를 첨부한 알루미늄퀴놀린착체(Alq3)를 발광층으로 사용하는 유기발광소자를 제작하였으며, 소자의 발광특성 및 전기적 특성을 조사하였다. 스쿠아릴륨의 발광 피크 파장은 670nm이고 발광강도가 절반이 되는 파장 폭은 30nm이었다. 스쿠아릴륨의 적색발광은 도핑 농도가 15mol% 이상에서 고순도 적색 발광특성이 관측되었지만, EL효율은 10^{-2} lm/W 이하이고 휘도는 0.21cd/m^2 , 0.1cd/m^2 정도로 매우 낮았다. 스쿠아릴륨 분자가 Alq3 분자 내에 트랩 된다고 하더라도 도핑농도가 5mol% 이상인 경우에 캐리어 드래프트로 작용한다.

Abstract

We prepared organic light-emitting-diodes (LEDs) with a squarylium(Sq)-doped aluminum quinoline(Alq3) emission layer by the vapor deposition method. We discussed their electroluminescence(EL) and electrical properties. The EL from Sq had a peak wavelength of 670nm and a half-width of 30nm. Only the EL from Sq(purely red) could be observed at the doping concentration of over 15mol%, but the luminance were low (0.21cd/m^2 , 0.1cd/m^2) and EL efficiency was under the 10^{-2}lm/W . Although Sq molecules seemed to act as trap site in Alq3 molecules, they acted as carrier drafts site at doping concentration of over 5mol%.

I. 서 론

유기 EL(organic electroluminescence)은 유기물(저분자 또는 고분자) 박막에 음극과 양극을 통하여 주입

* 正會員, 柳韓大學 情報通信科

(Dept. of Information Communication Eng., Yuhan College)

** 正會員, BES Co. Ltd.

*** 正會員, 仁荷大學 電氣科

(Dept. of Electrical Eng., Inha University)

**** 正會員, 柳韓大學 電氣科

(Dept. of Electrical Eng., Yuhan College)

※ 본 연구는 1999년도 유한대학 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

接受日字:2000年 8月23日, 수정완료일:2000年 11月21日

된 전자와 정공이 재결합하여 여기자(Exciton)를 형성하고 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1963년 Pope등에 의해 안트라센(anthracene)의 단결정에서 처음 발견되었다.^[1] 1987년에 Eastman Kodak사의 Tang등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq3와 TPD라는 이중층 단분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광소자를 제작한 이후로 단분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 노력이 본격적으로 시작되었으며, 1990년에는 영국 Cambridge 대학에서 PPV라는 고분자물질을 발광체로 사용한 박막소자로부터 EL 특성을 발견하여 고분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 연구가 시작되었다.

유기 EL소자는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르고 휘도가 뛰어나며, 낮은 직류구동 전압, 박막형태 가능, 발광의 균일성, 용이한 패턴 형

성, 높은 발광효율 등의 이점으로 인해 디스플레이 디바이스뿐만 아니라 다양한 분야에의 응용이 되고 있다. 그러나 유기EL소자에 있어서 캐리어 주입(carrier injection)과 운송과정(transporting process) 및 발광기구(EL mechanism)의 규명 등, 아직 미흡한 부분도 많고, 특히 유기EL소자의 내구성의 향상이 중요시되고 있다. 소자의 열화 원인은 정공 운송층의 결정화와 전극의 산화, 주열에 의한 유기박막의 파괴 등으로 생각되어지고 있으며, 그 외에도 연속구동 시에 소자 내에 누적하는 공간전하(space charge)에 의한 휘도의 저하 등이 문제점으로 나타나고 있다.^[2,3]

한편 2층 구조의 계면에서 생성된 여기자(exciton)가 음극 측으로 확산한 후 게스트 재료(guest material)에 에너지 이동을 일으켜 게스트 재료에 의해 발광이 된다는 Tang의 여기자 확산모델(exciton diffusion model)과 여기자가 발광층(emission layer) 속에 랜덤하게 생성되어, 그 여기자가 게스트 재료의 준위에 트랩된 게스트재료의 발광이 된다는 트랩 모델이 있지만 아직 명확한 기구해석은 없는 상태이다.^[1,4,5]

본 연구에서는 정공운송층(hole transporting layer)과 발광층(emission layer)으로 이루어지는 이층형 유기EL소자를 제작하고 발광층에 색소를 도핑하여 그 발광특성을 조사하는 한편 유기EL소자에 있어서 캐리어 주입과 운송과정 및 발광기구의 규명을 조사함으로써 유기발광소자의 성능 향상 및 응용 확대를 목표로 연구하였다.

II. 실험방법

1. 시료의 작성

실험에 사용한 정공운송층 재료와 발광층 재료로는 각각 방향족 디아민유도체(TPD ; N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine)와 알루미늄퀴놀린 착체(Alq3 : tris(8-hydroxyquinolin) aluminum)를 사용하였다. 적색발광을 위해 발광층에 도핑하는 게스트 재료로서 스쿼이릴늄 색소(Sq : bis[1-methyl-3, 3'-dimethyl-2-indorindyl methyl] squaraine)를 발광층의 주재료인 Alq3와 함께 진공증착 하였다.^[5,6]

그림 1은 사용된 재료의 분자구조를 나타내고 있으며, 제작된 LED의 구조는 그림 2와 같다.

소자는 할로겐램프의 복사열을 이용하는 진공증착법

에 의해 다원 증착하여 제조하였다. 글라스 위에 30Ω/□의 저항율을 갖는 ITO(indium-tin-oxide)를 전자빔 증착법에 의해 형성한 기판을 사용하였으며, 그 기판 위에 TPD와 Alq3를 온도 컨트롤러와 수정진동자막두께 측정장치를 이용하여 각각 0.2nm/sec의 속도로 증착 하였다. Sq색소의 도핑은 소자 구조에 따라서 Alq3와 진공 증착 하였다. 음극금속으로서는 Al을 사용하였으며, 이때 상, 하부의 전극 면적은 모두 2×2mm²로 하였다.

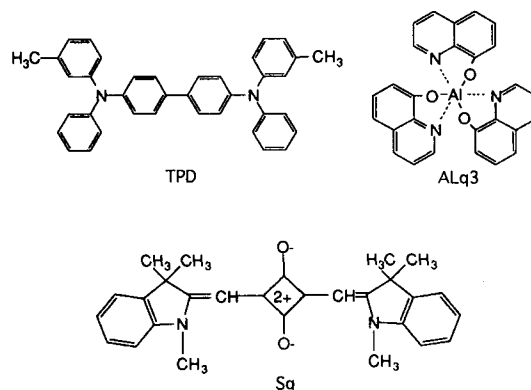


그림 1. 시료의 분자구조

Fig. 1. The chemical structures of used materials.

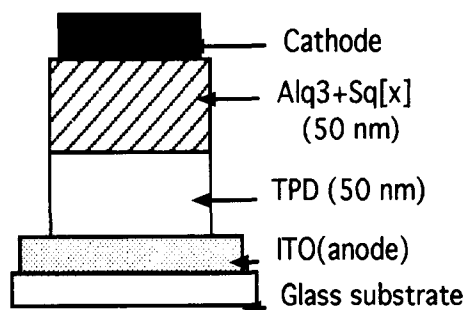


그림 2. 시편의 구조

Fig. 2. The structure of Organic LED devices.

2. 측정방법

전류-전압-휘도 특성은 전원내장형 측정장치(Keithley, model 238)와 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정 시스템은 PC와 SMU를 GP-IB 인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 PC와 연결하여 전류, 전압 그리고 휘도를 동시에 측정하였다. 인가 전압의 전압 상승률은 0.5V/0.5sec 이었다.

전기발광스펙트럼의 측정에는 멀티광검출기(HAMA-

MATSU, PMA-10)를 이용하였다. 측정 시스템은 분광기와 멀티채널검출기를 일체화한 분광기헤드(M4197)와 콘트롤러(C4196)로 구성하였다. 조작은 PC의 키보드로 행하였으며, 전압 및 전류의 인가는 SMU를 수동으로 조절하였다. 모든 측정은 진공 중에서 행하였다.

흡수스펙트럼은 분광광도계(HITACHI, U-3000)를 이용하였으며, 형광스펙트럼은 분광형광광도계(JISCO, FP-777)를 이용하였다.

III. 실험결과

그림 3은 일정전류를 인가할 때 Alq3중에 Sq을 도핑한 ITO/TPD(50nm)Alq3+Sq[x](50nm)/Al의 파장에 대한 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도핑 되지 않은 시료는 510nm 부근에서 피크파장을 갖는 녹색발광을 나타내었고, Sq가 도핑된 시료는 510nm 부근의 녹색발광과 670nm 부근의 적색발광을 나타내었다. 510nm 부근의 EL은 Alq3에 의한 발광이고, 670nm 부근의 EL은 Sq에 의한 발광이다. Sq의 도핑 농도가 증가하면 510 nm의 EL은 감소하였다. 적색발광의 피크 파장은 660 nm(5mol%), 675 nm(15mol%), 680 nm(25mol%)로 장파장으로 이동한다. Sq의 EL 스펙트럼의 반치폭(half-width)은 약 30 nm이다. 이는 Sq의 농도 증가에 따른 농도소광에 의해 발광효율이 저하하면서 에너지가 높은 EL성분이 감소하는데 원인이 있다. 완전한 적색을 얻기 위해서는 15mol% 이상 Sq를 도핑할 필요가 있다.

그림 4는 ITO/TPD(50nm)/Alq3+Sq[x](50nm)/Al의 인가전압에 대한 전류밀도특성을 나타내었다. Sq의 도

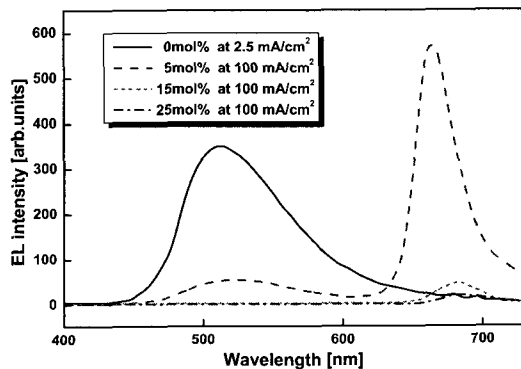


그림 3. Sq 도핑농도에 따른 EL 스펙트라
Fig. 3. The Sq-doping concentration dependence of the EL spectra for organic Sq-doped LEDs.

핑 농도가 5mol%까지는 전류는 거의 흐르지 않지만 농도가 그 이상이 되면 도핑 농도의 증가와 더불어 전류가 증가함을 알 수 있다. 이는 Sq 분자가 낮은 도핑 농도에서는 Alq3중에서 캐리어드래프트로 작용하는 것을 보여준다. 도핑량이 높게 되면 Alq3와 Sq의 혼성막에 가깝다. Sq의 에너지준위가 증가하면 캐리어가 Alq3의 에너지 레벨로 주입되지 않고 Sq 사이의 준위로 천이가 일어나는 것으로 고찰되었다. 결국 Sq의 연속 스펙트럼을 통해 캐리어는 발광층의 양극 측에서 음극으로 이동하였다.

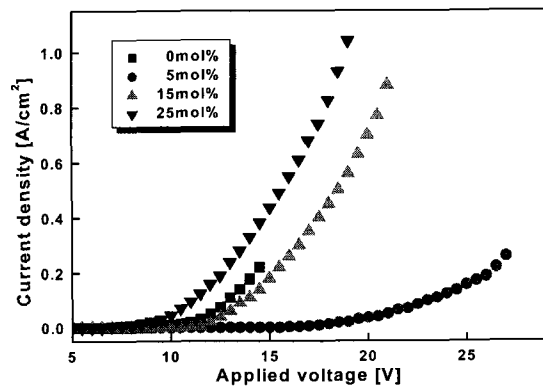


그림 4. Sq 도핑농도에 따른 전압-전류밀도 특성
Fig. 4. The Sq-doping concentration dependence of the current density vs. applied voltage characteristics.

그림 5는 시료의 도핑 농도에 따라 전류밀도에 대한 휘도 특성을 나타낸 것이다. 도핑 농도에 따라 휘도는 감소하였다. 100mA/cm²의 전류밀도에서 도핑 농도 0mol%, 5mol%, 15mol%, 25mol%에서 각각의 휘도는 103cd/m², 25cd/m², 0.21cd/m², 0.1cd/m²를 나타내었다. 도핑 되지 않은 시료와 도핑율이 작은 시료는 적색의 Alq3의 EL 성분이 주가 되므로, 적색이 높게 나타나는 시료와 도핑율이 높은 시료와는 직접 비교는 할 수 없었다.

휘도는 인간이 감지하는 광 강도에 의한 파장 555nm를 최대치 1로 하는 표준비시감도에 의해 교정되기 때문에 발광 스펙트럼을 다른 광 강도와 직접 비교하는 것은 적당하지 않다. 따라서 EL 스펙트럼의 면적을 광량자수로 환산한 것을 EL 강도로 하여 그림 6에 나타내었다. 전류밀도 대 휘도에서 미도핑 시료와 도핑 시료간의 휘도 차는 약 3승 정도의 차가 발생하였다. 그러나 EL 강도에서는 2승 정도의 차가 발생함으로써

휘도가 본래의 EL 강도를 정확히 반영할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

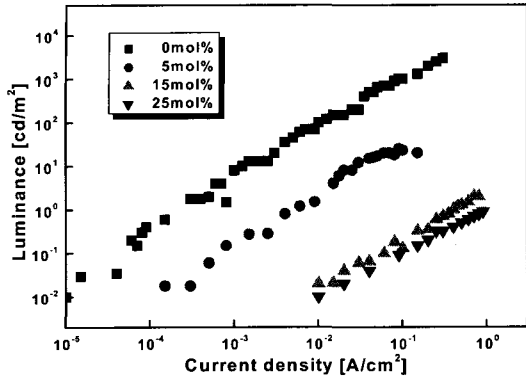


그림 5. Sq 도핑농도에 따른 전류밀도-휘도 특성
Fig. 5. The Sq-doping concentration dependence of the luminance vs. current density characteristics.

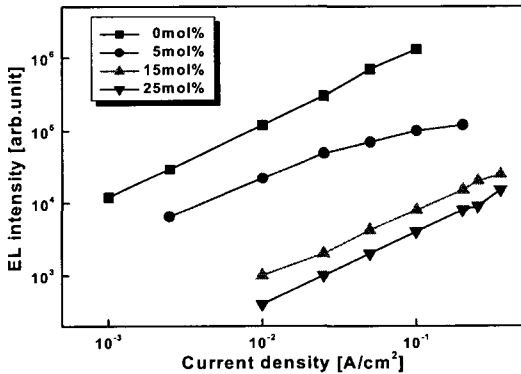


그림 6. Sq 도핑농도에 따른 전류밀도-EL강도 특성
Fig. 6. The Sq-doping concentration dependence of the EL intensity vs. current density characteristics.

그림 7은 전류밀도에 따른 효율을 나타낸 것이다. EL효율은 미도핑 시료가 0.23~0.41lm/W, 도핑 시료는 10-2lm/W 이하이다. EL효율은 휘도에 비례하기 때문에 순도가 높은 적색에서는 고농도 도핑 시료의 EL 효율은 낮아서 실용적이지 못하다. 이를 개선하기 위해서는 전자 주입과 정공 주입을 증가시켜서 구동전류 및 전압을 감소시켜야 한다. 정공 주입의 증가는 ITO전극을 TPD층간에 TPD보다 이온화 포텐셜이 낮은 정공 주입층을 삽입하면 가능하다.^[7] 또한 전자 주입의 증가는 일함수가 낮은 금속을 이용한다. 최근에는 LiF와 같은 무기재료를 음극 금속과 유기층의 계

면에 증착하여 전자 주입을 증가시킨다.^[8]

그림 8은 상기 결과에 대해서 0.1cd/m²에서 도핑농도에 따른 효율을 나타내는데, 도핑농도의 증가에 따라 EL효율은 감소하였다. 이는 분산된 Sq의 분자간 거리가 가까워짐에 따라 밴드갭이 분산되어 재결합 확률이 낮아져 발광이 줄어드는 농도소광 때문에 EL효율이 낮아졌음을 알 수 있다. 그림 9, 10은 도핑농도에 따른 전류밀도 및 전압과의 관계를 나타내고 있다. 도핑농도의 증가에 따라 전류는 증가하지만 전압은 5mol% 이상에서는 감소하였다. Sq 색소의 도핑량이 증가함에 따라서 초기 발광에 필요한 인가전류나 전압이 증가하는 것은 재결합 확률이 낮아져 발광하는 캐리어의 수가 적어져 더 많은 캐리어가 필요하게 된다는 것을 의미한다.

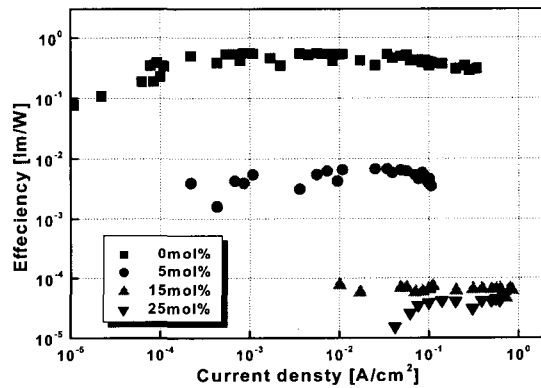


그림 7. Sq 도핑농도에 따른 전류밀도-EL효율 특성
Fig. 7. The Sq-doping concentration dependence of the EL efficiency vs. current density characteristics.

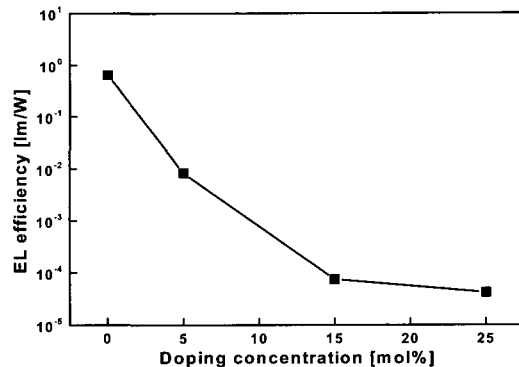


그림 8. 휘도 0.1cd/m²에서의 도핑농도-EL효율 특성
Fig. 8. The Sq-doping concentration dependence of the EL efficiency at 0.1 cd/m².

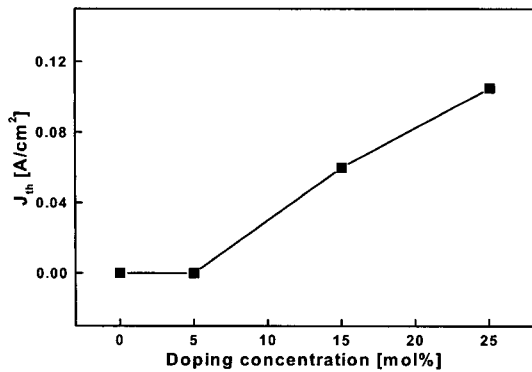


그림 9. 휘도 0.1cd/m²에서의 도핑농도-전류밀도 특성
Fig. 9. The Sq-doping concentration dependence of the current density at 0.1cd/m².

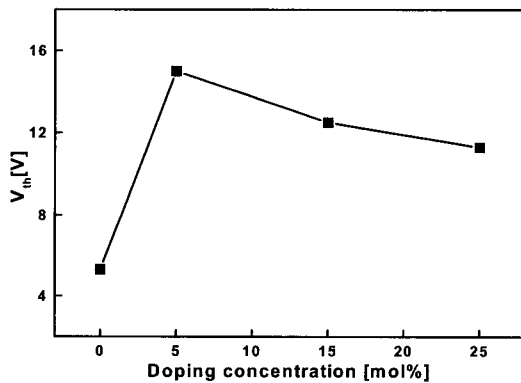


그림 10. 휘도 0.1cd/m²에서의 도핑농도-전압 특성
Fig. 10. The Sq-doping concentration dependence of the threshold applied voltage at 0.1cd/m².

IV. 결론

본 연구에서는 순도 높은 적색발광을 얻기 위하여 전공 운송층으로 방향족 디아민유도체(TPD), 발광층으로 스쿠아릴늄(Sq)을 Alq3에 도핑시킨 2층형 유기 LED를 진공증착법에 의해 제조하여 도핑 농도에 따른 발광특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고순도 적색발광을 얻기 위해서는 15mol% 이상의 Sq를 도핑할 필요가 있다.
- 2) Sq 도핑농도가 작은 경우에는 전류는 미소하지만 15mol% 이상에서는 Sq가 캐리어 드리프트로 작용하여 큰 전류값을 얻었다.
- 3) 색소를 미도핑한 시료와 도핑한 시료간의 휘도차는 3승 정도이지만 EL강도의 차이는 2승 정도로 휘도가 EL강도를 정확히 반영한다고는 할 수 없다.
- 4) 색소를 도핑한 시료의 EL효율은 10⁻²lm/W 이하

이었다.

고순도 적색 발광특성을 얻기 위해서는 15mol% 이상의 Sq를 도핑할 필요가 있지만, 휘도가 감소하는 경향이 있다. 이를 개선시키기 위해서 정공주입층, 정공 차단층, 전자주입층 등을 구성하여 캐리어 주입을 증가시켜 구동 전류, 전압을 감소시킬 필요성이 있다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pope, H.P. Kallmann and P. Magnante, "Electroluminescence in organic crystal", J. Chem. Phys., 38, pp. 2042-2043, 1963.
- [2] C. W. Tang, and S.A. Vanslyke, "Organic electroluminescence diodes", Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- [3] C.W. Tang, S.A. Vanslyke and C.H. Chen., "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., vol. 65, pp. 3610-3616, 1989.
- [4] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic electroluminescent device with a three-layer structure", Jpn. J. Appl. Phys. vol. 27, pp. L713-L715, 1988.
- [5] K.Y. Law, "Squaraine Chemistry", J. Phys. Chem., vol. 91, pp. 5184-5192, 1987.
- [6] T. Mori, K. Miyachi and T. Mizutani, "A study of the electroluminescence process of an organic electroluminescence diode with an Alq3 emission layer using a dye-doping method", J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 28, pp. 1461-1467, 1995.
- [7] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inaba, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawai, and K. Imai: "Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino) trisphenyl-amine, as a hole transport material", Appl. Phys. Lett., 65, pp. 807-812, 1994.
- [8] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason: "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., 70, pp. 152-160, 1997.

저 자 소 개



朴 鍾 官(正會員)

1964년 4월 15일생. 1987년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 유한대학 정보통신과 조교수. 관심분야 : 광통신소자, 반도체소자, 디스플레이소자



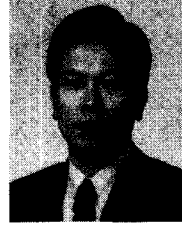
金 亨 權(正會員)

1966년 3월 4일생. 1992년 인하대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1997~1998년 일본 나고야 대학 post-doc 및 강사. 현재 BES Co. Ltd. 연구원. 관심분야 : EL디스플레이소자, 광·습도센서



金 鍾 擇(正會員)

1965년 9월 15일생. 1989년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기공학과 공학석사. 2001년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1991~1998년 대성전기(주) 전임연구원. 1999~2000년 日本 山口大學校 연구원. 1998~현재 (주)아크로센스 상임이사



陸 宰 豪(正會員)

1962년 6월 5일생. 1985년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 유한대학 전기과 조교수. 관심분야 : 센서소자, 전기응용