

적색 도펀트가 도핑된 발광층을 갖는 유기발광다이오드에서의 컬러 시프트 메커니즘 연구

이호년¹, 오태식^{2*}

¹순천향대학교 공과대학 전자정보공학과

²선문대학교 공과대학 정보디스플레이학과

Study on Color Shifting Mechanism for Organic Light Emitting Diode with Red Dopant-doped Emitting Layer

Ho-Nyeon Lee¹ and Tae-Sik Oh^{2*}

¹Dept. of Display and Electronic Information Engineering, Soonchunhyang University

²Dept. of Information Display, Sun Moon University

요약 컬러 시프트 현상은 다양한 색상을 생성하는 유기발광다이오드 소자에 있어서 발광 색상의 순도를 저하시키는 주요 원인으로 작용되어지고 있다. 본 연구에 적용한 유기발광다이오드 소자의 기본 구조는 ITO/ α -NPD/Alq₃:DCJTb [wt%]/Alq₃/Mg:Ag로 구성되어지며, 컬러 시프트가 일어나는 메커니즘을 규명하기 위하여 유기발광다이오드 소자 내에서의 전기광학적 특성 요인들을 수치 해석하였다. 또한 DCJTb [wt%]의 도핑 농도 비율을 변화시켜 가면서 컬러 시프트의 원인을 조사하였다. 그 결과, 발광층과 정공 수송층의 경계면에서 발생되어지는 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들 그리고 게스트에 트랩된 정공들과 자유 전자들에 의한 재결합율의 변화가 컬러 시프트 현상의 주요 요인들 중의 하나임을 확인하였다.

Abstract The Color shift phenomenon is becoming a major degradation factor of the emitting color purity in the organic emitting diodes which is generating a plurality of colors. In this study, the basic structure of organic light emitting diode device is comprised of ITO/ α -NPD/Alq₃:DCJTb [wt%]/Alq₃/Mg:Ag, we have carry out numerical simulation of the electric-optical characteristics in organic light emitting diode device to estimate the mechanism of color shift phenomenon. We have investigated the causes of the color shift through the change of DCJTb doping concentration ratio. As the result, we have confirmed that the changes of the recombination rate which generated by trapped electrons and holes is one of the major factors for the color shift phenomenon.

key words : White organic light emitting diodes(WOLEDs), Color shift, Recombination rate

1. 서론

유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 자발광형 소자(emissive device)이면서 넓은 색재현범위(wide color gamut)와 고속응답시간(fast response time) 특성을 갖고 있으며 낮은 구동전압(low operating voltage)과 저소비전력(low power consumption)으로 구동되어지기 때문에 다른 평판디스플레이(flat panel display, FPD) 소자들보다도 선명한 동영상상을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 친환

경적인 디스플레이 소자이다. 따라서 1999년에 PMOLED (passive matrix OLED)가 개발되어지면서 MP3, 핸드폰 등의 휴대용 기기들에 경쟁적으로 적용되어 단색(monochrome)의 영상을 구현하였다. 2007년말부터는 2인치급 AMOLED (active matrix OLED)가 본격적으로 양산라인에서 생산되어지면서 유니쿼터스(ubiquitous) 시대를 선도하고 있는 스마트폰, MP4, 디지털 카메라 등과 같은 다양한 모바일(mobile) 기기들에서 선명한 풀컬러(full color) 동영상상을 구현하고 있다. 뿐만 아니라 11 인치급이 개발되어 소형

*교신저자 : 오태식(ots99@sunmoon.ac.kr)

접수일 11년 07월 27일

수정일 11년 09월 14일

게재확정일 11년 10월 06일

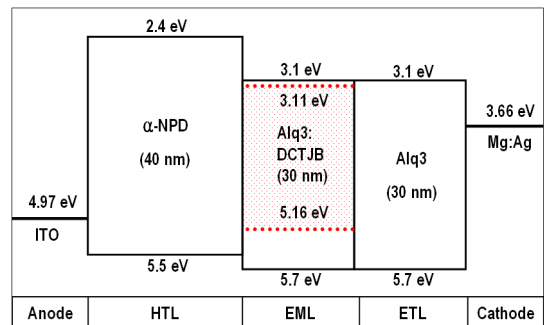
TV 제품에도 적용이 검토되고 있고 중대형의 TV용이나 모니터용 OLED 소자의 연구개발도 활발히 진행되고 있다.

차세대 대화면 디스플레이용 OLED 소자에서 풀컬러를 구현하기 위한 여러 가지 방식들이 제안되어져 있다. 그 중에서 가장 이상적인 풀컬러화 방식은 현재 시판되고 있는 스마트폰용 OLED 소자에 적용되고 있는 3색 분별 도포 방식[1,2]이라 할 수 있으며, 이는 red, green, blue에 해당하는 각각의 단위화소(sub pixel)들을 독립적으로 형성시키는 방식이다. 그러나 이 방식은 구조가 복잡하고 3가지의 유기 발광재료를 안정적으로 최적화시켜야 하기 때문에 아직까지 대화면 구조에서 요구되는 발광 효율 특성과 수명과 같은 신뢰성 특성 확보를 위한 연구개발이 진행되고 있는 실정이다. 그래서 blue 단색 OLED 소자에 컬러 변환 매질(color changing medium, CCM)을 설치하고 청색 광을 투과시켜 컬러를 재현하는 방식[3-5]과 white 단색 OLED(WOLED) 소자에 컬러 필터(color Filter, C/F)를 설치하고 백색광을 투과시켜 컬러를 재현하는 보다 간단한 제조 방식[6,7]들이 관련 개발자들의 관심을 끌고 있다. 특히 WOLED를 이용하는 C/F 방식은 활발히 개발되어 점차 고효율화되어져 왔다. 최근에는 이러한 WOLED 소자 기술을 조명 소자(lighting devices)에도 적용하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이처럼 WOLED 소자 기술은 차세대 디스플레이용 소자로서 뿐만 아니라 조명용 소자로서도 폭넓게 응용할 수 있는 주요 기술이다. 그러나 디스플레이용이나 조명용 OLED소자에서 요구되는 WOLED의 특성은 다소 다르다. WOLED가 디스플레이용 소자로 사용되기 위해서는 높은 발광 효율과 낮은 구동전압 특성 이외에 넓은 색재현 범위를 구현하기 위해서는 red, green, blue에 해당하는 피크 파장(peak wavelength)이 전체 발광 스펙트럼(electro-luminescence spectrum) 분포 내에 모두 구현되어져야만 한다. 반면에 WOLED가 조명용으로 사용되기 위해서는 고휘도, 장수명, 고효율, 저비용 생산 뿐만 아니라 태양광과 유사한 높은 연색지수(Color Rendering Index)를 구현하는 것이 필수적이므로 넓은 파장 영역대의 스펙트럼 분포특성을 나타내어야만 한다.

그래서 WOLED를 구현하기 위한 방법으로 red, green, blue 3가지 색상의 발광층을 형성하는 방식과 blue와 yellow 계열의 2가지 발광층을 적층하여 white를 구현하는 적층형 WOLED가 가장 일반적으로 검토되어지고 있다[8-12]. 그 중에서 3가지 발광층을 형성하는 WOLED 소자의 경우는 방출되는 white로부터 red, green, blue 각각의 파장 추출 효율이 높기 때문에 디스플레이용으로의 응용에 적합하다. 반면에 2가지 발광층을 이용하는 WOLED 소자는 조명용으로는 활용 가능하지만 백라이

트(backlight) 또는 C/F를 적용하는 디스플레이용 대면적 WOLED로 적용하는 경우는 green 계열의 빛을 추출하기 어려운 문제가 있다. 또 다른 방법으로는 상기와 같이 각각의 컬러에 대하여 발광층을 독립적으로 구성하지 않고 여러 색상의 발광 물질들이 혼합된 하나의 발광층을 이용하여 white를 구현하는 방식도 있다[13]. 이 방법으로는 blue 발광이 가능한 호스트(host)와 yellow 계열의 도펀트(dopant)를 도핑하여 호스트에 의한 blue와 도펀트에 의한 yellow의 보색을 이용하는 방법이 알려져 있으며, 하나의 호스트 물질 내에 blue와 yellow의 도펀트를 모두 도핑하는 단순한 구조들도 보고되었다. 그러나 이러한 구조들은 저비용 생산이 가능한 장점이 있지만 아직까지는 발광 효율이 낮고 소자 구조나 구동 조건의 변동에 따라 색순도가 달라지는 문제점을 개선시키기 위한 연구 개발이 계속 진행되고 있는 실정이다.

본 논문에서는 상기의 WOLED 소자 구조에서 공통적인 문제점으로 거론되고 있는 색순도 문제의 원인을 규명해 보기 위해서 WOLED 구조 내에서의 컬러 시프트 메커니즘(color shift mechanism)을 수치 해석적으로 검토하였다. 이를 위한 OLED 소자 구조로는 잘 알려져 있는 ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb[wt%](30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag를 채택하여 이를 그림 1에 나타내었다.



[그림 1] 본 논문에 적용한 OLED 소자의 모델링 구조도
[Fig. 1] Schematic modeling structure of OLED device with red dopant-doped emitting layer.

상기의 OLED 소자 구조의 발광층은 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 정도의 고진공 분위기에서 호스트 물질인 Alq₃ (tris(8-hydroxy quinolino)aluminium, 분자식: C₂₇H₁₈AlN₃O₃, 분자량: 459.43 g/mol)를 열 증착(thermal evaporation)하면서 동시에 DCJTb(4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran, 분자식: C₃₀H₃₅N₃O, 분자량: 453.63 g/mol)의 적색 형광(red fluorescent) 도펀트를 게스트(guest) 물질로서 열 증착시켜 형성시킨다. 이때 목표로 하는 발광층의 박막 두께와 면적 그리고 도펀트의 중

량비[wt%]를 고려하여 Alq₃와 DCJTb의 열 증착 속도를 각각 설정한다. 그러나 유기물은 그 재료 자체의 특성 때문에 상기와 같은 제조과정에서의 증착 온도나 증착 속도 등의 공정 조건에 따라서 전하의 드리프트 이동도(drift mobility)와 같은 전기적인 특성요인이 쉽게 달라져 버리는 문제점들이 있다[14,15]. 따라서 host-guest system 구조가 적용된 소자의 실험에서 재현성이 우수한 전기광학적인 실험결과를 획득하는 것은 현실적으로 어렵다. 특히 WOLED 소자에서의 컬러 시프트 메커니즘과 같은 미묘한 현상을 분석하기 위해서는 제조공정 조건에 영향을 받지 않는 전산 시뮬레이션에 의한 수치 해석을 통해서 전기광학적인 특성을 확인하고 그 동작 메커니즘을 분석하여 정확히 이해하는 것은 매우 중요한 과정이라고 할 수 있다.

본 논문에서는 참고문헌[16-18]에 언급되어 있는 Alq₃:DCJTb [wt%]의 도핑량들을 참고로 하여 6가지 종류의 OLED 소자 구조를 모델링하여 이에 대한 전기광학적인 특성을 상용의 시뮬레이션 프로그램인 SimOLED (ver.3.4)로 수치 해석하여 컬러 시프트 현상의 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험 방법

유기 화합물 박막층 내에서 전하의 거동을 수치 해석하는데 필요한 지배방정식들은 여러 연구자들에 의해 잘 알려져 있고[19-24] 또한 ASPAS[17,18]나 SimOLED와 같은 상용의 시뮬레이션 프로그램도 개발이 되어져 있다. 이러한 수치 해석 프로그램을 이용하여 OLED 구조를 해석하기 위해서는 유기물 분자의 에너지 레벨(energy level)인 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 그리고 유전율(permittivity) 또는 굴절율, 전하(charge)의 이동도(mobility) 등을 입력 요소로서 사용한다. 그러나 에너지 레벨과 유전율등과 같은 물질 고유의 물성치는 측정에 의해 구하여 적용할 수 있지만 전하 이동도는 공정 조건이외에 구동 전압과 온도에 따라 달라지는 요소이기 때문에 일반적인 Poole-Frenkel 모델이나 온도 특성을 고려하는 Poole-Frenkel 모델인 W. G. Gill 모델을 이용하여 구하고 있다.

Poole-Frenkel 모델은 특정 온도에서의 전계 효과만을 고려하는 것으로 전하의 이동도는 다음의 식 (1)과 같이 나타내어진다[19-22].

$$\mu(F) = \mu(0) \exp\left(\frac{\beta}{k_B T} \sqrt{F}\right) \quad (1)$$

여기에서 F 는 전계(electric field), K_B 는 볼츠만 상수(Boltzmann's constant), T 는 유기 박막층의 온도, $\mu(0)$ 는 전계가 인가되지 않은 상태 즉 무전계(zero electric field) 또는 낮은 전계 상태에서 온도에 좌우되는 전하의 이동도를 나타내는 것이며, β 는 Poole-Frenkel factor로서 $(q/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$ 으로 나타내어진다. 일반적으로 Poole-Frenkel 효과는 전계의 증가에 따라 이동도가 선형적으로 증가하는 것으로 고려하므로 상기의 식을 다음과 같은 식 (2), (3) 또는 식 (4), (5)와 같이 변환하여 수치해석에 적용하고 있다.

$$\mu_e(E) = \mu_e(0) \exp\left(\sqrt{\frac{F}{F_{0e}}}\right) \quad (2)$$

$$\mu_h(E) = \mu_h(0) \exp\left(\sqrt{\frac{F}{F_{0h}}}\right) \quad (3)$$

$$\mu_e(F) = \mu_e(0) \exp(C_e \sqrt{F}) \quad (4)$$

$$\mu_h(F) = \mu_h(0) \exp(C_h \sqrt{F}) \quad (5)$$

여기에서 $\mu_e(0)$ 와 $\mu_h(0)$ 는 무전계 상태에서의 전자와 정공의 이동도를 각각 나타내며 F_{0e} 와 F_{0h} 그리고 C_e 와 C_h 는 일정 온도에서 재료 내의 무질서(disorder)와 관련되는 전자와 정공에 대한 활성화 전계(activation field)와 특성 전계 상수(characteristic electric field constant)를 각각 나타낸다.

그리고 실제의 OLEDs 내에서는 전자와 정공들이 주입되어지면 이 전하들은 이동하다가 재결합(recombination)을 하기 때문에 상황은 매우 복잡하게 된다. 이와 같은 OLEDs 내에서의 재결합은 상호 쿨롱 인력 내에서 양전하와 음전하의 확산 거동을 기반으로 하기 때문에 Langevin 이론[25-29]에 의해 양측 분자에 의한 과정임이 증명되었다. 이는 재결합율(recombination rate)이 상기의 전하 이동도에 비례한다는 것을 의미하며 다음과 같은 식 (6)으로 나타내어진다.

$$R = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} (\mu_h + \mu_e) \quad (6)$$

W. G. Gill 모델은 전계 효과와 다른 활성화 에너지를 나타내는 온도의 영향을 동시에 고려하는 것으로 Gill의 경험식은 다음의 식 (7)과 같이 나타내어진다[23,24].

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp \left[- \frac{\Delta E - \beta_{PF} \sqrt{F}}{K_B T_{eff}} \right] \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (8)$$

여기에서 ΔE 는 전계가 인가되지 않은 상태에서의 활성화 에너지 (activation energy), β_{PF} 는 Poole-Frenkel 계수, T_{eff} 는 유효 온도, T 는 유기 박막층의 온도, T_0 는 이동도의 전장 의존성이 없어질 때의 온도, μ_0 는 T_0 에서의 이동도를 각각 나타낸다. 그러나 상기 식 (6)과 같이 온도 인자를 고려하는 경우는 많은 실험을 통하여 각각의 유기물 재료에 대해 온도별로 전하 이동도의 전계 의존성 그래프를 구하여 상기의 상수 인자들을 도출해 내어야만 하는 어려움이 있다[22,23].

본 논문에서는 참고문헌들에서의 time of flight 방식 [30-34]이나 transient electro-luminescence 방식 [35-39]을 이용하여 측정한 유기 박막층의 전하의 이동도 특성 그래프로부터 상기의 Poole-Frenkel 관계식에서 필요로 하는 전자와 정공에 대한 $\mu_e(0)$, $\mu_h(0)$ 와 C_e , C_h 를 각각 구하여 참고로 하였다. 그러나 드리프트 이동도는 실험에 적용된 박막의 증착 속도나 박막 두께 그리고 도펀트의 도핑 농도에 따라 가변되어진다. 그래서 시뮬레이션 해석 결과의 정확성을 확보하기 위하여 참고문헌[18]의 그림 4에 제시되어 있는 Alq₃:DCJTb [1.0 wt%]의 실험 결과에 의한 전압-전류밀도 특성곡선에 맞게 최적화하여 각 박막층의 일함수 및 HOMO와 LUMO 그리고 전하의 이동도 및 특성 전계 상수를 도출하여 그림 1과 표1에 각각 나타내었고, 그 실험 결과와 수치해석 결과를 그림 2에 동시에 나타내었다.

그림 1의 소자구조를 기본구조로 하여 발광층(Alq₃:DCTJB[wt%])에 도핑한 DCTJB 적색 도펀트의 농도 비율을 0%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1.0%, 0.3%로 변화시켜 모델링하고 다음과 같이 device-1, 2, 3, 4, 5 그리고 device-6으로 각각 명명하였다.

- device-1: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [0.0 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-2: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [0.05 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-3: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [0.1 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-4: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [0.5 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-5: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [1.0 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-6: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [3.0 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag

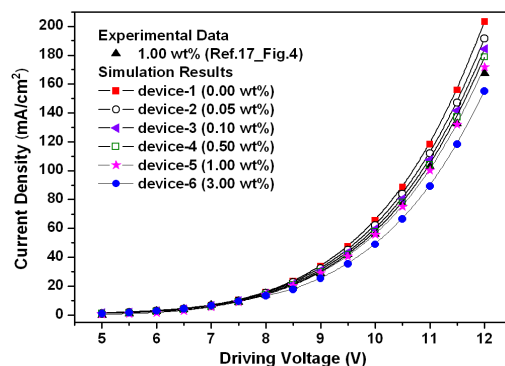
- device-5: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [1.0 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag
- device-6: ITO/ α -NPD(40 nm)/Alq₃:DCJTb [3.0 wt%] (30 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag

[표 1] α -NPD와 Alq₃ 그리고 Alq₃:DCJTb{1wt%}의 전하 이동도와 특성 전계 상수

[Table 1] Charge mobility and characteristic electric field of NPB, Alq₃ and Alq₃: DCJTb.

material	electron		hole	
	$\mu_e(0)$	C_e	$\mu_h(0)$	C_h
NPB	6.1×10^{-6}	1.5×10^{-3}	6.1×10^{-4}	1.5×10^{-3}
Alq ₃	1.8×10^{-6}	3.1×10^{-3}	1.8×10^{-8}	3.1×10^{-3}
Alq ₃ :DCJTb	4.23×10^{-6}	2.0×10^{-3}	4.23×10^{-8}	2.0×10^{-3}

여기서 이동도와 특성 전계 상수의 단위는 각각 [cm^2/Vs]와 [$(\text{cm/V})^{1/2}$]이다. 표 1에서 보는 바와 같이 Alq₃의 경우는 DCJTb가 도핑되어지면 전자와 정공의 이동도와 특성 전계 상수가 달라진다.



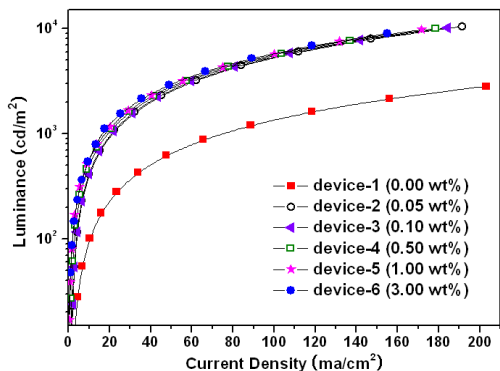
[그림 2] OLED 소자의 구동전압-전류밀도 특성 비교 [Fig. 2] Driving voltage vs current characteristics of the OLED devices.

3. 결과 및 고찰

상기의 실험방법에서 모델링한 device-A군의 전압-전류밀도 특성 곡선을 그림 2에서 살펴보면 동일 구동전압 조건에서 기존의 도핑되지 않은 Device-1에 비하여 DCTJB가 도핑된 소자들에서 전류밀도가 감소되며 DCTJB의 도핑 농도가 높을수록 전압-전류밀도가 감소되는 특성곡선을 나타낸다. 이는 DCJTb의 도핑 농도 비율(concentration ratio) 변화에 의한 Alq₃:DCJTb[wt%] 박

막층의 전하 이동도가 색소 도펀트를 증가시킬수록 낮아지는 경향이기에 때문에 선행으로 수행한 참고문헌[40,41]에서의 결과와 같이 도펀트가 증가할수록 전압-전류밀도 특성곡선이 완만하게 증가되는 특성을 나타내게 된다.

또한 그림 3의 전압-휘도 특성 그래프에서 보는 바와 같이 발광 휘도 특성은 Device-1의 경우 그림 2의 전압-전류 특성과는 반대로 가장 저조하게 나타나며 DCTJB가 도핑된 소자들은 전류-휘도 특성이 대폭 증가되었으며 그 증가된 순서는 Device-6>Device-5>Device-4>Device-3>Device-2>Device-1이며 전압-전류 특성과 유사하게 DCTJB의 도핑 농도 순서로 증가되었다.

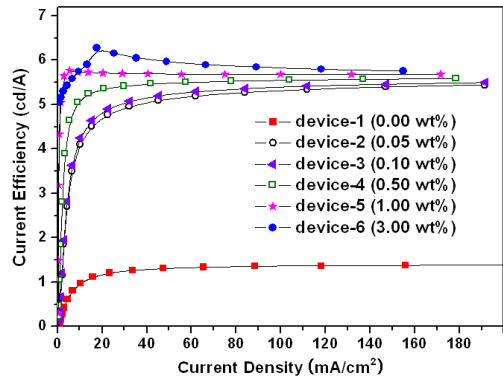


[그림 3] OLED 소자의 전류밀도-발광휘도 특성 비교
[Fig. 3] Current density vs luminance characteristics of the OLED devices.

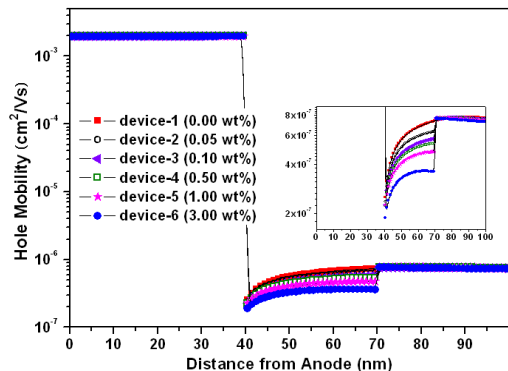
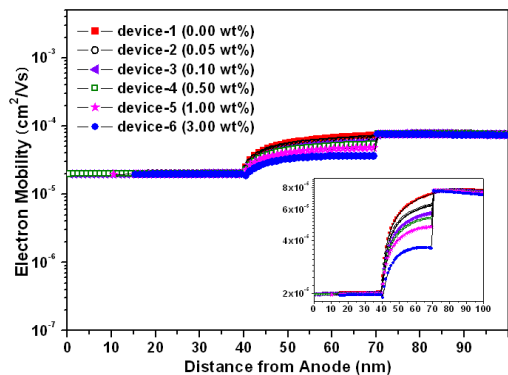
다음의 그림 4는 모델링한 각각의 OLED 소자들에 대한 전류-발광효율 특성 곡선을 수치 해석하여 나타낸 것이다. DCTJB를 도핑하지 않은 Device-1의 경우는 전류밀도 100 mA/cm²에서 전류-발광효율이 1.36 cd/A 정도에 불과하지만 도핑한 소자들의 경우는 동일 전류밀도에서 휘도가 대폭 증가하여 도핑된 모든 소자들의 경우 5.2~5.8 cd/A 정도로 향상되었다. 그림 3과 그림 4는 호스트에 색소 도펀트를 미량 도핑하는 host-guest system의 발광 휘도 특성을 잘 나타내고 있다.

그림 5는 구동전압이 12 V일 때 소자 내에서의 전자와 정공의 이동도를 수치 해석하여 그 특성을 각각 나타낸 것이다. 전하 이동도는 전자 수송층(Alq₃)이나 정공 수송층(α -NPD) 내에서는 크게 변화되지 않았지만 양극(ITO)으로부터 40 nm에서 70nm 거리에 해당하는 발광층 내에서 전자와 정공의 이동도가 크게 변화되어지는 것으로 나타났다. 또한 DCTJB의 도핑 농도가 높아질수록 전자와 정공의 이동도는 낮아져 Device-1>Device-2>Device-3>Device-4>Device-5>Device-6의 순서로 나타났다. 그리고

발광층의 호스트 유기물과 전자 수송층의 유기물 재료는 동일한 Alq₃이지만 그 경계면에서 전하 이동도가 급격히 변화되어졌다.



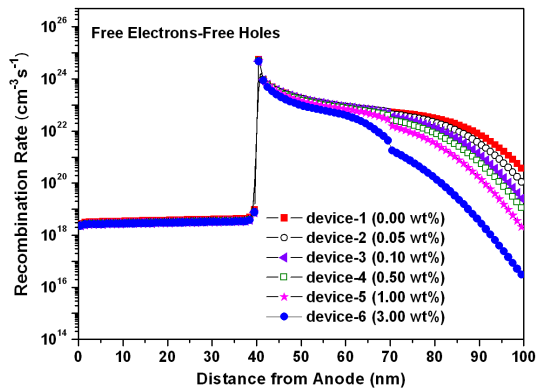
[그림 4] OLED 소자의 전류밀도-발광효율 특성 비교
[Fig. 4] Current density vs current efficiency characteristics of the OLED devices.



[그림 5] 구동전압 12 V일 때 OLED 소자 내부에서의 정공과 전자의 이동도 특성 비교.

[Fig. 5] Hole and electron mobility characteristics in the OLED devices at the same driving voltage of 12 V.

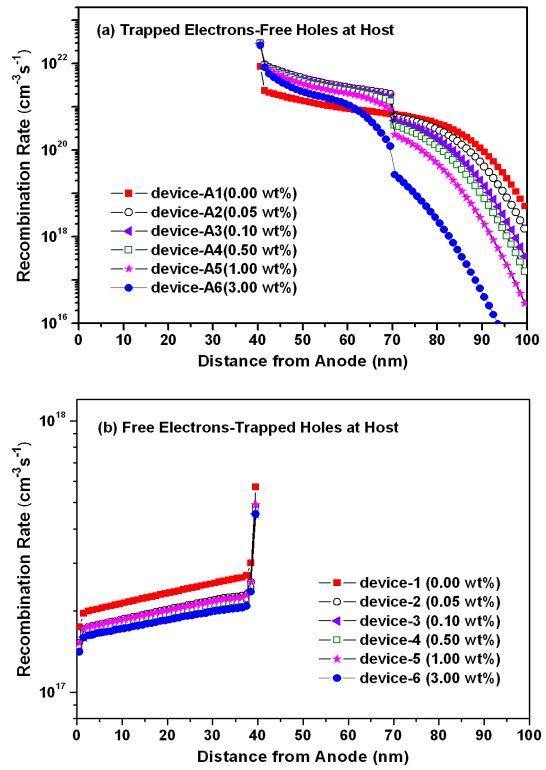
그림 6은 구동전압 12 V일 때 OLED 소자 내에서의 자유 전자(free electron)와 자유 정공(free hole)들에 의한 재결합율(recombination rate)을 나타낸 것이다. 자유 전자들에 의한 재결합율은 정공 수송층과 발광층의 경계 영역인 40 nm 경계면에서 급격히 증가하여 발광층에서부터 전자 수송층에 이르기까지 서서히 낮아지며 그 순서는 DCTJB의 도핑 농도가 높아질수록 낮아진다. 이 재결합율은 본 연구에서 규명하고자 하는 color shift의 메커니즘과 상관관계가 있을 것으로 예측하여 이를 더욱 상세히 이해하기 위하여 재결합율을 세분하여 분석하였다. 즉 호스트에 트랩된 전하에 의한 재결합율과 게스트에 트랩된 전하에 의한 재결합율로 구분하여 별도로 분석하였다.



[그림 6] 구동전압 12 V일 때 자유전자와 자유정공 간의 재결합율 분포 특성 비교.

[Fig. 6] Distribution of recombination rate between free electron and free hole at the same driving voltage of 12 V.

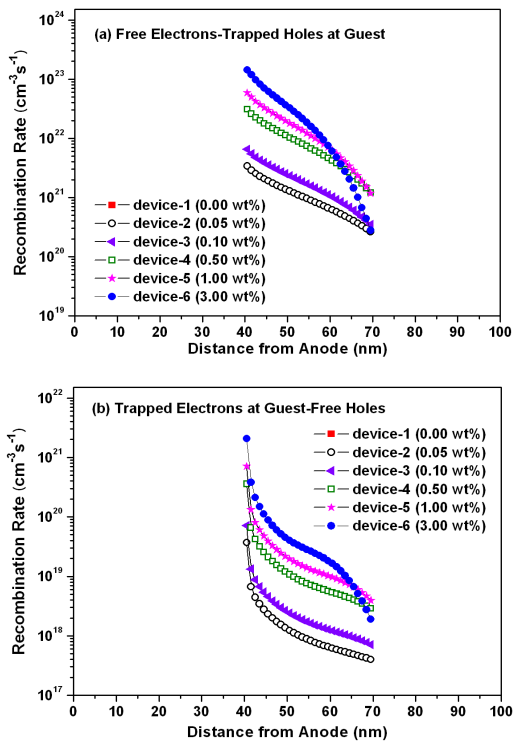
그림 7은 구동전압 12 V일 때 호스트에 트랩된 전자와 자유 정공에 의한 재결합율과 자유전자와 호스트에 트랩된 정공에 의한 재결합율을 수치 해석한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 호스트에 트랩된 전자와 자유 정공에 의한 재결합은 전자수송층과 발광층에서 발생되며, 호스트에 트랩된 정공과 자유 전자에 의한 재결합은 정공 수송층과 발광층에서 발생된다. 그러나 그 각각에 의한 재결합율의 최대치는 발광층과 정공 수송층의 경계면에서 발생하며 호스트에 트랩된 전자와 자유 정공에 의한 재결합율이 더 높은 것을 알 수 있다.



[그림 7] 구동전압 12 V일 때 호스트에서 트랩된 전하와 자유전하 간의 재결합율 비교 (a) 트랩된 전자와 자유 정공 (b) 자유 전자와 트랩된정공.

[Fig. 7] The Distribution of recombination rate between trapped charge and free charge at the same driving voltage of 12 V (a) trapped electrons at host vs free holes (b) free electrons vs trapped holes at host.

그림 8은 동일 구동전압에서 게스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율과 자유전자들과 게스트에 트랩된 정공들에 의한 재결합율을 수치 해석한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 게스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율 그리고 자유 전자들과 게스트에 트랩된 정공들에 의한 재결합율은 모두 DCTJB 도펀트가 도핑된 발광층 내에서 이루어진다. 따라서 도핑되지 않은 device-1에서는 게스트에 의한 재결합은 일어나지 않는다. 그리고 이 또한 역시 재결합율의 최대치는 발광층과 정공 수송층의 경계면에서 발생되며 자유 전자와 게스트에 트랩된 정공에 의한 재결합율이 더 높은 것을 알 수 있다.

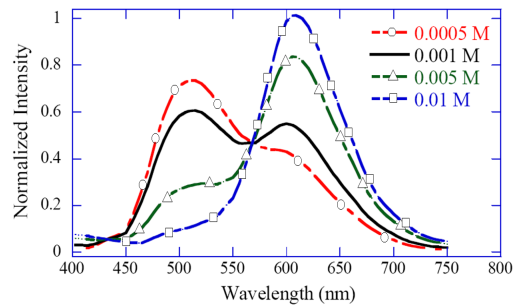


[그림 8] 구동전압 12 V일 때 게스트에서 트랩된 전하와 자유전하 간의 재결합율 비교 (a) 자유전하와 트랩된 정공 (b) 트랩된 전자와 자유정공.

[Fig. 8] The Distribution of recombination rate between trapped charge and free charge at the same driving voltage of 12 V (a) trapped electrons at guest vs free holes (b) free electrons vs trapped holes at guest.

본 연구의 소자 구조에서는 게스트인 적색 형광 도펀트인 DCTJB를 발광층에 도핑하였기 때문에 적색의 발광 스펙트럼이 발생되어지는 것이 일반적이다. 따라서 상기의 재결합율 계산 결과들을 분석해보면 도핑 농도가 3.0 wt%, 1.0 wt%인 경우는 적색 스펙트럼을 나타내는 게스트에 트랩된 정공들과 자유 전자들에 의한 재결합율의 최대치(1.43×10^{23} , $5.88 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)가 녹색 스펙트럼을 나타내는 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율의 최대치(2.62×10^{22} , $2.94 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) 보다 높기 때문에 피크 파장이 600 nm 부근인 적색 스펙트럼이 강하게 나타나게 되며 녹색 스펙트럼은 아주 미미하게 나타나게 된다. 그러나 도핑 농도가 0.5 wt%인 경우는 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율의 최대치($2.92 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)가 게스트에 트랩된 정공들과 자유 전자들에 의한 재결합율의 최대치($3.09 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)와 거의 비슷하지만 그 최대치 이후는 게스트에

트랩된 정공들과 자유 전자들에 의한 재결합율이 다소 크게 유지되기 때문에 피크 파장이 500 nm 부근인 녹색 스펙트럼이 약하게 나타나게 된다. 그리고 도핑 농도가 0.1 wt%인 경우는 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율의 최대치($3.09 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)가 게스트에 트랩된 정공들과 자유 전자들에 의한 재결합율의 최대치($6.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) 보다 높고 그 최대치 이후에도 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율이 조금 높게 유지되기 때문에 녹색 스펙트럼이 적색 스펙트럼 보다 조금 강한 백색 스펙트럼이 나타나게 된다. 또한 0.05 wt%인 경우도 호스트에 트랩된 전자들과 자유 정공들에 의한 재결합율 ($3.09 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)이 게스트에 트랩된 정공과 자유 전자에 의한 재결합율 최대치($3.39 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)보다 더 높고 그 이후도 높게 유지되기 때문에 적색 스펙트럼보다도 녹색의 스펙트럼이 오히려 강하게 나타나게 된다. 이 수치 해석 결과는 참고문헌[18]의 그림 5에 나타나 있는 Alq₃:DCJTb[wt%]의 여러 가지 도핑 농도에 대한 스펙트럼 분포의 측정 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 다음의 그림 9는 참고문헌[18]의 그림 5를 인용하여 나타낸 것이다.



[그림 9] Alq₃:DCJTb의 0.0005 M에서 0.01 M까지의 여러 가지 농도에 대한 발광 스펙트럼 (본 그래프는 참고문헌 18의 그림 5를 인용)

[Fig. 9] Emission spectra of various concentration of Alq₃:DCJTb from 0.0005 M to 0.01 M. This experimental data and illustrations are quoted from Ref. 18. (refer to Fig. 5 in Ref. 18)

4. 결론

본 연구에서는 발광층을 구성하는 host 물질인 Alq₃에 게스트 물질로 적색 형광 도펀트인 DCTJB를 미량 도핑한 ITO/ α -NPD/Alq₃:DCJTb[wt%]/Alq₃/Mg:Ag 구조의 host-guest system OLED 소자에서 발생하는 color shift 현상의 주요 메커니즘을 규명하기 위하여 소자 내에서의 전기광학적

인 특성 요인들을 수치 해석하였다. 이를 위하여 DCJTB의 도핑 농도 비율을 변화시킨 6가지 종류의 OLED 소자 구조들에서 나타나는 특성들을 분석해 가면서 컬러 시프트의 주요 원인을 조사하였다. 그 결과 발광층과 정공 수송층의 경계면 부근에서 호스트 물질에 트랩된 전자들과 자유 정공들 그리고 게스트 물질에 트랩된 정공들과 자유 전자들에 의해 발생되어지는 재결합율의 변화가 color shift 현상의 주요요인으로 작용한다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구의 결과는 근래 디스플레이용 WOLED 소자나 조명용으로 활발히 연구 개발되어지고 있는 적층형 WOLED 소자에서 발생하는 색순도 변화의 메커니즘을 일부 규명한 것으로 도펀트의 도핑 농도 변화에 따른 발광효율과 color shift 현상의 최적화 설계를 모색하는데 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

References

- [1] S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, H. Kubota, K. Yoshida, T. Watabe, H. Ochi, T. Sakamoto, M. Tsuchida, I. Ohshita and T. Tohma, "Organic LED full-color passive-matrix display", *J. Soc. Inf. Disp.*, Vol. 7, pp. 221, 1999.
- [2] T. Shimada, "Inkjet printing of polymer thin film transistor", Seiko-Epson corporation, 2003.
- [3] C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Tokailin, M. Funahashi and T. Kusumoto, "Full-color organic EL display", *J. Soc. Inf. Disp.*, Vol. 6, pp. 257, 1998.
- [4] H. Kimura, K. Kawaguchi, T. Saito, M. Nagai, T. Asakawa, C. Li, H. Hashida and Y. Taniguchi, "New Full Color OLEDs Technology Based on Advanced Color Conversion Method Using Ink-Jet Printing", *SID Symposium Digest of technical papers*, Vol. 39, pp. 299, 2008.
- [5] M. Nagai, C. Li, N. Kanai, T. Asakawa, H. Hashida, Y. Kawamura, K. Kawaguchi and H. Kimura, "High Performance Color Conversion Polymers and Their Application to OLED Devices", *IDW '08 Proc.*, pp. 1013, 2008.
- [6] M. Arai, K. Nakaya, O. Onitsuka, T. Inoue, M. Kodama, M. Tanaka and H. Tanabe, "Passive matrix display of organic LEDs", *Synth. Met.*, Vol. 91, pp. 21, 1997.
- [7] Marko Strukelj, Rebecca H. Jordan, and Ananth Dodabalapur, "Organic Multilayer White Light Emitting Diodes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118 (5), pp. 1213, 1996.
- [8] S. R. Forrest, P. E. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic and M. E. Thompson, "The stacked OLED (SOLED): a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays", *Synth. Met.*, Vol. 91, pp.9, 1997.
- [9] Zilan Shen, Paul E. Burrows, Vladimir Bulovic, S. R. Forrest and Mark E. Thompson, "Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices", *Science*, Vol. 276(5321) pp. 2009, 1997.
- [10] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, 4234, 2001.
- [11] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, and M. E. Thompson, "Color tunable organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp.2959, 1996.
- [12] Tae-Woo Lee, Taeyong Noh, Byoung-Ki Choi, Myeong-Suk Kim, Dong Woo Shin, Junji Kido, "High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes", *Appl. Phys.Lett.*, Vol. 92, pp. 043301, 2008.
- [13] J. P. Yang, Y. D. Jin, P. L. Heremans, R. 9 Hoefnagels, P. Dieltiens, F. Blockhuys, H. J. Geise, M. Van der Auweraer and G. Borghs, "White light emission from a single layer organic light emitting diode fabricated by spincoating", *Chemical Physics Letters*, Vol 325, pp. 251, 2000.
- [14] B. J. Chen, W. Y. Lai, Z. Q. Gao, C. S. Lee, W. A. Gambling and S. T. Lee, "Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 4010, 1999.
- [15] C. B. Lee, A. Uddin, X. Hu, and T. G. Andersson, "Study of Alq₃ thermal evaporation rate effects on the OLED", *Materials science & engineering B*, Vol. 112, p. 14, 2004.
- [16] T-S. Liu. Han and C-Y. Iou, S-W. Wen, Chin H. Chen, "4-(Dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran doped red emitters in organic light-emitting devices," *Thin Solid Film.*, Vol. 441, pp. 223, 2003.
- [17] J. W. Han and C. M. Lee, "Red organic light-emitting devices with dotted-line doped emitting layers," *Solid State Commun.*, Vol. 141, pp. 332, 2007.
- [18] Shu-Hsuan Chang, Chien-Yang Wen, Yi-Hsiang Huang, Yen-Kuang Kuo, "Numerical simulation on white OLEDs with dotted-line doped emitting layers", *Proc. of SPIE*, Vol. 7213, pp. 72121J-1, 2009.
- [19] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A.

- Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia and P. A. Cahill, "Electron and hole mobility in tris (8-hydroxyquinolinolato-N1,O8)aluminum", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66 (26), pp. 3618, 1995.
- [20] B. Chen and S. Liu, "Measurement of electron/hole mobility in organic/polymeric thin films using modified time-of-flight apparatus", *Synthetic Metals*, Vol. 91, pp. 169, 1997
- [21] D. J. Pinner, R. H. Friend and N. Tessler, "Transient electroluminescence of polymer light emitting diodes using electrical pulses", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86(9), pp. 5116, 1999.
- [22] P. W. M. Blom and M. C. J. M. Vissenberg, "Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light emitting diode", *Materials Science and Engineering*, Vol. 27(3-4), pp. 53, 2000.
- [23] W. D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge transfer complexes of trinitro fluorenone and poly-n-vinylcarbazole", *J. Appl. Phys.*, Vol. 43(12), pp. 5033, 1972.
- [24] G. Pfister, "Hopping transport in a molecularly doped organic polymer", *Phys. Rev. B*, Vol. 16, Issue 8, pp. 3676, 1977.
- [25] J. Kailnowski, "Electroluminwscence in organics", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 pp. R179, 1999
- [26] U. Albrecht, H. Bassler, "Langevin-type charge carrier recombination in a disordered hopping system", *phys. Stat. Sol. (B)* 191, pp455, 1995
- [27] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, " Very High-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Appl. Phys. Lett.* 75, pp. 4, 1999.
- [28] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, C. T. H. F. Liedenbaum, "Device physics of polymer light-emitting diodes", *Polym. Adv. Technol.* 9, pp. 390, 1998.
- [29] H. Bassler, "Injection, transport and recombination of charge carriers in organic light- emitting diode", *Polym. Adv. Technol.* 9, pp. 402 1998.
- [30] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell and D. L. Smith, "Molecular and solid-state properties of tris(8-hydroxyquinolate) aluminum", *Phys. Rev. B*, Vol. 61(23), pp. 15804, 2000.
- [31] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi and T. Tsutsui, "Carrier transport properties of organic materials for EL device operation", *Synthetic Metals*, Vol. 111-112 pp. 331, 2000.
- [32] G. G. Malliaras, Y. Shen, D. H. Dunlop, H. Murata and Z. H. Kafafi, "Nondispersive electron transport in Alq3", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79(16), pp. 2582, 2001.
- [33] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So, "Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline based organic light-emitting diode", *J. Appl. Phys.*, Vol. 94(3), pp. 2033, 2003.
- [34] C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, "Transient behavior of organic thin film electroluminescence", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60(10), pp. 1220, 1992.
- [35] J. Kalinowski, N. Camaioni, P. D. Marco, V. Fattori, and A. Martelli, "Kinetics of charge carrier recombination in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72(5), pp. 513, 1998.
- [36] S. Barth, P. Muller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber and H. Bassler, "Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films determined via transient electro- luminescence from single and multilayer organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89 (7), pp. 3711, 2001.
- [37] D. Ma, G. Wang, Y. Hu, Y. Zhang, L. Wang, X. Jing, F. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, "A dinuclear aluminum 8-hydroxyquinoline complex with high electron mobility for organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82(8), pp. 1296, 2003.
- [38] J. Chen and D. Ma, "Effect of dye concentration on the charge carrier transport in molecularly doped organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95(10), pp.5778, 2004.
- [39] Tae-Sik Oh and Young-Gu Lee, "Simulations of Electrical Characteristics of Multi-layer Organic Light Emitting Diode Devices with doped Emitting Layer", *journal of the Korea Academia-industrial cooperation Society*, Vol. 11(3), pp. 827, 2010.
- [40] Young-Gu Lee and Tae-Sik Oh, "Numerical Simulations of Electro-Optical Characteristics for Organic Light Emitting Diode with Gradient- Doped Emitting Layer", *journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol. 23(8), pp. 638, 2010.

이 호 년(Ho-Nyeon Lee)

[정회원]



- 1997년 7월 : 한국과학기술원 물리학과 (이학박사)
- 1997년 9월 ~ 2001년 6월 : 하이닉스 선임연구원
- 2001년 7월 ~ 2004년 3월 : 하이디스테크놀로지 책임연구원
- 2004년 4월 ~ 2006년 8월 : 삼성종합기술원 수석연구원
- 2006년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 전자정보공학과 조교수

<관심분야>

디스플레이 소자, 박막태양전지

오 태 식(Tae-Sik Oh)

[정회원]



- 1985년 2월 : 성균관대학교 전자공학과 (공학석사)
- 1990년 8월 : 경희대학교 산업정보대학원 전자공학과 (공학석사)
- 2005년 2월 : 성균관대학교 나노과학공학과 (공학박사)
- 1984년 12월 ~ 2003년 7월 : 삼성 SDI 중앙연구소 수석연구원
- 2003년 7월 ~ 2006년 2월 : 삼성종합기술원 디스플레이 Lab 전문연구원
- 2006년 3월 ~ 2009년 2월 : 선문대학교 공과대학 전자공학부 부교수
- 2009년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 공과대학 정보디스플레이학과 부교수

<관심분야>

디스플레이 소자 구조 해석 및 설계 기술, 디스플레이 특성 평가 기술, 전자렌즈 설계 및 전자빔 응용기술