

유기발광소자의 적색 발광 특성 향상에 관한 연구

김형권, 김영봉*, 김보열*, 우호환*, 조기선**, 이덕출
 인하대학교, *인하이공전, **유한대학

A Study on the Improvement of Red EL characteristics for Organic LED device

H.G.Kim, Y.B.Kim*, B.Y.Kim*, H.H.Woo*, K.S.Cho**, D.C.Lee
 Inha University, *Inha Coll., **Yuhan Coll.

Abstract - In this study, the emission characteristics of Sq dye undoped and doped specimen investigated. In Sq 14mol% doped specimen, OXD7 and Alq3 layer interpolated. This effect has been observed and mechanism characteristics have been examined. For OXD7 insert, hole flow the cathode intercept, and then hole accumulated. Because of increasing recombination probability of electron and hole highly pure color maintained. Simultaneously brightness characteristics and emission efficiency could improve.

광특성을 조사하며, Sq14mol%도프 시료에 OXD7과 Alq3층의 삽입하고 그 효과를 관측하고 기구특성을 검토하고자 한다.

2. 실험 및 측정 방법

2.1 시편의 작성

실험에 사용한 정공운송층재료와 발광층재료는 각각 방향족 디아민유도체(TPD:N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine)와 알루미늄퀴놀린착체(Alq3:tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)를 사용하였다. 소자는 할로겐램프의 복사열을 이용한 발열원을 이용하여 진공증착법에 의해 다원증착하여 제조하였다. 글라스의 위에 30 Ω/□의 저항율을 갖는 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 전자빔증착법에 의해 형성한 기관을 사용하였으며, 그 기관위에 TPD와 Alq3를 온도 콘트롤러와 수정진동자막두께 측정장치를 이용하여 0.2 nm/sec의 증착속도로 증착하였다. 이 막위에 음극금속으로서는 AlLi합금을 사용하였다. 이때의 상하부의 전극면적은 모두 2×2mm²로 하였다. 그림 1에 작성시편의 각각의 구조를 나타내었다.

1. 서 론

유기물의 발광현상에 대해서는 1963년[1]부터 알려진 것으로 유기발광소자는 무기 반도체 발광다이오드(LED: light-emitting-diode)와 같은 모양으로 전계 인가에 의해 캐리어 주입으로 발광하는 주입형 발광이다. 그 때문에 발광은 전극에서의 캐리어 주입, 벌크 운송을 거쳐 발광층 내에서 전자 정공의 재결합에 의하지만 유기재료의 경우에는 여기자를 경유하여 발광한다. 유기발광소자의 고 효율화에는 발광기구의 해명 외에 사용한 유기재료의 캐리어 운송과 주입과 같은 기초적인 과정을 명확하게 하는 것은 매우 중요하다.

유기발광소자의 고 효율화 및 발광색의 선택 때문에 호스트 발광층에 게스트재료의 형광색소를 도프한 색소도프 소자가 있다. Tang은 알루미늄퀴놀린 착체(Alq3)를 발광층 호스트재료로 사용해 레이저용색소인 크마린유도체와 스티렌색소를 도프하는것에 의해 미도프시료보다도 고효율의 소자를 실현했다[2].

Alq3를 발광층 호스트 재료로서, 스쿠아리리움재료(Sq)를 게스트 재료로한 유기발광소자에는 호스트에서의 발광이 도프농도와 인가전류와 함께 변화하기 때문에 가변색의 디바이스를 작성할 수 있다는 것을 나타냈다[3].

Sq는 단독으로 박막화하면 강한 농도소광 때문에 전혀 PL이 관측되지 않지만, 색순도가 높은 적색이기 때문에 효율 좋은 발광이 이루어진다면 실용적으로도 흥미가 높은 재료이다.

본 논문에서는 Sq색소 미도프 시료와 도프시료의 발

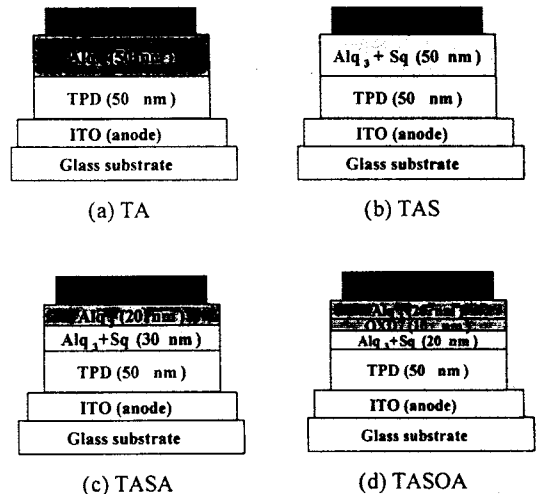


Fig. 1 The structure of OLED devices

2.2 측정 방법

전류-전압-휘도특성은 source measure unit (SMU ;

Keithley, model 238)과 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정시스템은 퍼스널컴퓨터(PC)와 SMU를 GP-IB인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RS-232C에 의해 PC와 연결하여 전류, 전압 그리고 휘도를 동시에 측정하였다. 인가전압의 전압상승율은 0.5V/0.5sec이었다.

전계발광스펙트라의 측정에는 멀티광검출기(HAMAMATSU, PMA-10)를 이용하였다. 측정시스템은 분광기와 멀티채널검출기를 일체화한 분광기헤드(M4197)와 콘트롤러(C4196)로 구성하였다. 조작은 PC의 키보드로 행하였으며, 전압 및 전류의 인가는 SMU를 수동으로 조절하였다. 모든 측정은 진공중(2×10^{-3} Torr)에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sq 도프농도 의존성

그림 2에는 ITO/TPD[50nm]/Alq3+Sq(x)[50nm]/AlLi, x=0, 8, 14, 25 mol%, 시료의 전류밀도 대 인가전압 특성을 나타내었다. 미도프시료(x=0mol%)에 대해서 8mol%도프시료는 전류가 흐르기 어렵다. 그러나 14mol%시료에서는 전류가 8mol%시료보다 흐르기 쉬워지며, 25mol%시료는 미도프 시료보다도 전류가 더 흐르기 쉽다. 이것은 Sq분자의 도프량이 적으면 Sq분자는 Alq3중에서 케리아 트랩으로서 작용 하는 것을 의미한다. 도프량이 많아지면 Alq3와 Sq의 혼성막에 가깝게 되어 Sq의 준위가 증가하면서 케리아가 Alq3분자의 에너지 레벨에 주입되지 않고 LUMO준위가 낮은 Sq분자의 준위에서 천이한다고 생각할 수 있다[4]. 따라서 Sq분자의 연속벌크를 통하여 케리아는 발광층의 양극측에서 음극으로 이동할 수 있게 되기 때문으로 생각된다.

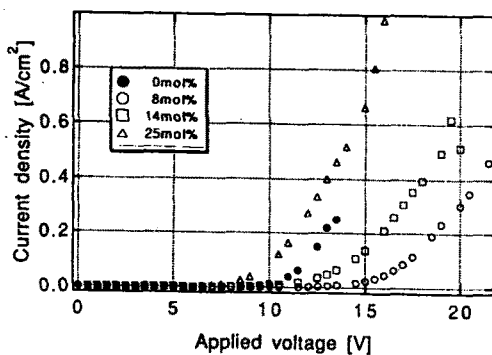


Fig. 2 The Sq-doping concentration dependence of the current density vs. applied voltage characteristics

그림 3에는 도프농도에 대한 전류밀도 대 휘도특성을 나타내었다. 도프농도에 따라 휘도가 저하하고 있다. 미도프시료는 $0.1A/cm^2$ 의 전류밀도에서 $3200cd/m^2$ 을 나타낸다. Sq 8mol%도프시료는 $0.1A/cm^2$ 의 전류밀도에서 2

cd/m^2 을 나타낸다. Sq14mol%와 25mol%도프시료는 $0.1A/cm^2$ 에서 각각 $0.32cd/m^2$, $0.12cd/m^2$ 을 나타낸다. Sq 미도프시료와 Sq 14mol%도프 시료는 휘도차가 3.2×10^4 정도이다. EL강도에서는 2승정도의 차가 있었으나 휘도 특성에서는 4승정도의 차가 난다는 것을 알 수 있다. 미도프시료는 Alq3의 발광성분의 녹색발광이 추가 되고 고농도로 Sq을 도프한 시료는 적색발광이 추가 되므로 이를 직접 비교할 수 없다. 즉 휘도는 인간이 느낄 수 있는 광감도에 대해서 파장 555nm를 최대값 1로서 나타내는 표준비시감도에 따른 것으로 휘도로는 본래의 EL강도를 정확히 반영할 수 없다는 것을 알 수 있다.

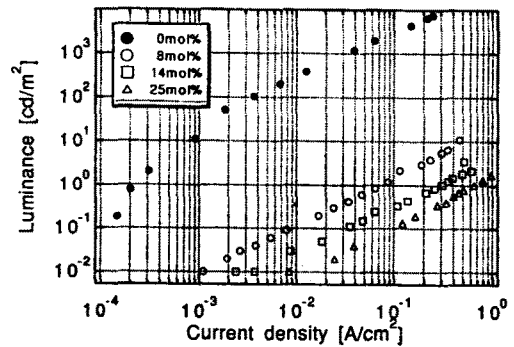


Fig. 3 The Sq-doping concentration dependence of the luminance vs. current density characteristics

3.2 정공블로킹층의 효과

전절에서도 서술하였듯이 Sq의 고농도 도프는 색순도가 높은 적색을 얻을 수 있었지만, 만족할만한 휘도특성을 얻을 수 없었다. 이는 전하운송층을 통해 이동한 케리아가 Alq3로 에너지전달이 되지않고 Alq3내에 분산되어 있는 Sq분자의 준위로 전이되면서 이 Sq의 연속벌크를 통해서 전도패스가 이루어져 재결합확률이 낮아지는 것에 원인이 있다고 생각된다. 따라서 휘도특성을 개선하기 위하여 정공이 Sq의 연속벌크를 통해 음극으로 직접 도달하지 못하게 하기 위해서 정공블로킹층을 삽입하였다.

그림 4에는 정공블로킹층을 설치하였을 때 이것이 EL스펙트라에 미치는 영향을 알아보기 위해 발광층에 Sq를 첨가한 시료에 블로킹층을 삽입하지 않은 시료(TAS)와 삽입한 시료(TASA, TASOA)에 대해서 나타내었다. Alq3를 블로킹층으로 사용했을때는(TASA) Sq에 의한 680nm피크의 발광량이 블로킹층이 없을때보다 적어지며, 512nm 부근의 Alq3의 발광이 관측된다. 이것은 Sq를 통해서 재결합되지 않고 지나온 정공이 블로킹층의 Alq3에서도 전자와 재결합이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 OXD7을 블로킹층으로 사용했을때는 블로킹층이 없을 때 보다는 Sq의 발광강도가 3배 이상 많아졌다. 이것은

OXD7이 정공의 직접적인 음극으로의 이동을 막는 역할을 하기 때문에 발광층에서의 전자-정공 재결합 확률이 증가 하기 때문이라고 생각된다.

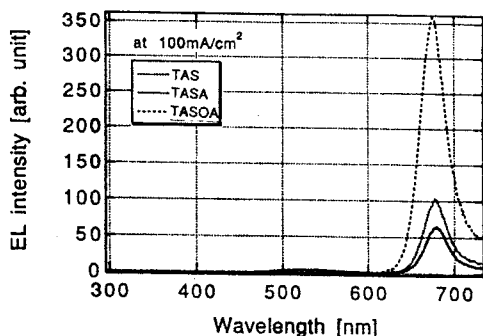


Fig. 4 The hole blocking barrier dependence of the EL spectra for organic Sq-doped LEDs

3.3 에너지 다이어그램을 이용한 고찰

그림 5 에는 본실험에서 사용한 시료 ITO와 AlLi전극의 일함수, TPD, Alq3, Sq와 OXD7의 HOMO, LUMO 준위를 나타낸다.

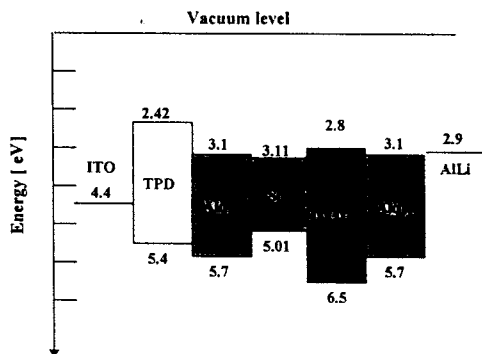


Fig. 5 The energy diagram of ITO/TPD/Alq3+Sq/OXD7/Alq3/AlLi

발광층과 음극사이의 OXD7과 Alq3의 도입은 다음의 효과를 위해서 삽입하였다. Sq를 통하여 음극으로 흘러나가는 정공블로킹이다. OXD7까지의 HOMO 준위차는 Alq3으로 부터는 0.8eV, Sq로 부터는 1.5eV 정도가 된다. 그런데 Sq가 도핑된 시료에서는 정공이 Sq의 에너지 준위에서 흘러간다고 생각되므로 Alq3+Sq에서 OXD7까지의 정공주입장벽의 높이는 1.5eV 정도로 생각할 수 있다. 블로킹장벽으로 Alq3를 사용한 시료와의 HOMO 준위차는 0.7eV임을 알 수 있다. 때문에 Alq3를 블로킹 장벽으로 사용한 경우 Alq3의 발광도 관찰할 수 있었다. 따라서 정공블로킹을 위한 장벽설치 시료에 있어서 Alq3층의 정공블로킹에 비해 OXD7층의 이용이 효과적이라고 할 수 있다. 또, 전류에 있어서 다수캐리어가

정공이라면 블로킹설치된 시료의 전류는 정공블로킹층에 비해 억제된다고 생각할 수 있다. 효율의 L 정의에 의해 전류가 저하하면, 일단은 EL효율은 상승한다. 따라서 정공의 블로킹에 의해 EL효율이 상승한 것을 생각할 수 있다.

OXD7의 양극측 전면에 정공누적이다. 정공이 Alq3+Sq/OXD7계면의 Alq3+Sq부근에 누적하면, 계면부근에서의 정공농도는 증가하게 된다. Alq3+Sq에의 전자 주입이 OXD7의 영향을 받지 않는다고 생각하면, 전자와 정공의 농도가 증가하는것에 의해 전자-정공 재결합은 증가한다. 재결합확률 증가에 의해 EL량이 증가하면, 휘도 및 EL확률을 상승시킨다.

따라서 적절한 블로킹 장벽을 이용하면 높은 효율의 디바이스를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Sq색소 미도프 시료와 도프시료의 발광특성을 조사하며, Sq14mol%도프 시료에 있어서의 OXD7과 Alq3층을 삽입하여, 그 효과를 관측하고 기구 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Sq 14mol%이상의 도프에 의해서 호스트재료로서 Alq3를 사용한 유기발광소자는 반치폭이 좁은 순도 좋은 적색발광을 얻었으나, 휘도와 효율이 낮기 때문에 실용화를 위해서는 단순한 TPD와의 2층구조의 조합으로 는 적당하지 않음을 알았다.
- 2) Alq3에 의한 삽입효과는 효율을 증가시킬수는 있었지만, 삽입된 Alq3층에서의 발광 때문에 색순도가 높은 적색발광을 얻지 못했다.
- 3) OXD7의 삽입에 의해서 음극으로 흘러가는 정공을 블로킹하고 정공을 누적시켜, 전자 정공의 재결합확률을 증가시켜, 높은 색순도를 유지 하면서도 휘도특성과 발광효율을 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

- 1) M.Pope, H.P.Kallmann and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystal", J. Chem. Phys., 38(1962) 2042
- 2) C.W.Tang, S.A.VanSlyke and C.H.Chen "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., 65(1989) 3610
- 3) T.Mori, K.Miyachi, T.Kichimi and T.Mizutani "Electrical and Luminescent Properties of color-changable Organic Electroluminescent Diode Using Squarylium Dyes" Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994) 6594
- 4) H.G.Kim, T.Mori, T.Mizutani and D.C.Lee "Electroluminescent Properties of Organic Light-Emitting-Diode Doped with Squarylium Dye" T. IEE Japan, 188-E, 4(1998) 223