

색소 Dopant에 의한 청색 발광 소자의 전기적, 광학적 특성 연구

이 무 상, 최 상 건, 노 병 규, 오 환 술
건국대학교 전자정보통신공학과
전화 : 02-450-3494 / 핸드폰 : 019-394-3566

A Study on Electrical and Optical Properties of Dye Doped Organic Electroluminescent Devices

Moo Sang Lee, Sang Gun Choi, Byeong Gyu Roh, Hwan Sool Oh
Dept. of Electronics, Information & Communication Engineering of KonKuk University
E-mail : foled@hanmail.net

Abstract

In this paper, we was fabricated and analyzed a blue organic electroluminescent devices with the organic dye, such as 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene(TPB). The device was made by simultaneously co-depositing two materials. The device structure was composed of the ITO glass, TPD, Alq₃ doped TPB, and aluminum(Al) electrode. Carrier injection from the two electrodes was significantly observed and the blue light in EL spectrum, with an emission maximum at 462nm, was triggered at a driving voltage of 11V.

I. 서론

21세기에 들어서면서 정보사회에로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제약 없이 주고 받을 수 있는 정보표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대하고 있다. 현재는 CRT가 표시장치의 주류를 형성하고 있으나 인간공학적, 환경친화적, 고기능화 등에 부합할 수 있는 FPD(Flat Panel Display: 평판 디스플레이)로 점차 비중이 옮겨가고 있는 추세이다. 이러한 평판 디스플레이 중 특별히 LCD(Liquid Crystal Display)는 경량, 박형에 전력

소모가 작은 장점이 있어 CRT를 대체할 평판 디스플레이로서 적용분야를 넓혀가고 있으며 앞으로도 지속적으로 시장에서의 강세를 유지하면서 성장할 것으로 예상된다. 그러나, LCD는 자발광소자가 아니라 별도의 광원을 필요로 하는 수광 소자이며 밝기, contrast, 시야각, 그리고 대면적화 등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발하게 전개되고 있다. 저전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광시야각, 그리고 빠른 응답속도등의 장점을 가진 유기 EL(Organic Electroluminescence) 디스플레이는 차세대 평판 디스플레이중의 하나로서 최근 2-3년 동안 일본과 유럽, 미국 등에서 그 실용화에 박차를 가하고 있으며 국내에서도 기업, 연구소를 중심으로 매우 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다. 본 논문에서는 발광층으로 사용되고 있는 Alq₃에 TPB의 도핑량을 조절함으로써 청색 발광 소자의 전기적, 광학적 특성이 어떻게 나타나는지를 알아보고자 한다.

II. 청색 발광 유기EL 소자 제작

1. 소자의 구조

유기 EL은 정공과 전자의 재결합을 통해 가능한 최고의 발광효율을 구현할 수 있는 적층형 구조를 가지

고 있다. 양극전극은 진공증착이나 Sputtering에 의해 형성된 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공증착, 고분자 화합물의 경우는 스핀 코팅, 혹은 printing 방식을 이용하여 박막을 도포한다. 음극전극에는 일함수가 작은 마그네슘 또는 리튬 등을 적용하는데 마그네슘은 유기층과의 접착성이 상대적으로 우수한 은을 소량(1-5%) 동시 증착하여 형성하고 안정도가 낮은 리튬의 경우는 알루미늄과 동시증착을 하게 되는데 이때 리튬의 농도는 0.5-1% 수준으로 매우 낮은 편이다. 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 유기 박막층의 총 두께는 100-200nm 정도로 매우 얇고 표면이 균일하면서 소자의 안정성을 유지하는 것이 매우 중요하다. Carrier의 주입에 따라 발광중심이 여기될 때 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루는 것은 소자의 고효율화에 있어서 핵심 사항이라고 할 수 있다. 예를 들면 전자 수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 유기 발광층(EML: Emitting Layer)과 음극(Cathode)의 사이에 위치하게 되면 음극에서 발광층에 주입된 전자의 대부분은 정공과 재결합하기 위해 양극(Anode)쪽으로 이동하게 되지만 정공 수송층(HTL: Hole Transport Layer)을 양극과 유기 발광층 사이에 삽입하게 되면 발광층에 주입된 전자가 정공 수송층과의 계면에 막혀 더 이상 이동하지 못하고 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다. 또한, 재결합 영역이 전극계면으로부터 떨어지게 되어 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다. 따라서 효율적인 유기 EL의 소자구조는 각각의 전극과 발광층 사이에 정공 및 전자 수송층을 삽입한, 재결합에 의한 발광영역이 발광층 내로 제한되는 5층 구조라고 할 수 있다. 또한 정공과 전자를 동시에 수송할 수 있는 양극성 발광층과 carrier 수송성이 낮은 발광층으로 소자를 구성할 경우는 carrier 수송과 발광 기능이 완전히 분리되는 것이 필요하다. 가장 단순한 소자 구조로는 양극과 음극 사이에 단순히 유기 발광층을 삽입한 3층 구조가 가능한데, 이 경우는 발광층이 정공과 전자의 수송기능도 동등하게 가지게 되지만 고효율 발광을 얻기는 어려움이 있다. 한편, 양극과 정공 수송층 사이에 정공 주입층(HIL: Hole Injection Layer)을 추가로 삽입하기도 하는데 이는 ITO 양극전극의 일함수(4.7-5.0 eV)와 정공 수송층의 이온화 에너지(IP: Ionization Potential)를 고려하여 일함수가 5.0-5.2eV인 유기물을 선정하여 양극으로부터 정공 수송층으로의 정공 주입시 에너지장벽을 낮추어 보다 효과적인 정공의 주입이 가능하게 하는 역할을 기대하기 때문이다. 음극전극과 전자수송층 사이에도 소자의 효율 개선을 위해 추가로 버퍼층을 적용하는데 이 때는 정공 주입층의 개념과 달리 음극계면 부

근에 리튬과 같은 환원성이 매우 높은 금속을 동시증착을 통해 도핑하여 전자주입 장벽을 낮추어 구동전압을 감소시키는 효과를 얻게 된다. 아래의 그림 1은 청색 발광 유기 EL 소자의 구조를 나타낸다. 본 논문에서는 발광 효율이 좋은 Alq₃를 발광층으로 사용하고 청색 발광을 내기 위해 TPB를 도펀트로 사용하였다. 또한 양극전극으로는 가시광영역에서 투명하고 도전성이 있는 ITO를, 음극전극으로는 일함수가 낮은 Al을 사용하였으며, 정공수송층으로는 정공 수송 능력이 뛰어나고 안정성이 우수한 TPD를 사용하였다. 그림 2는 TPB를 도펀트로 사용한 유기 EL소자의 에너지 대역도를 나타낸다.

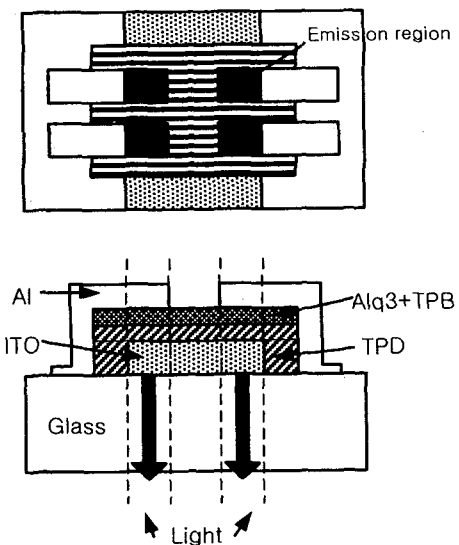


그림 1. 청색 발광 유기 EL소자의 구조

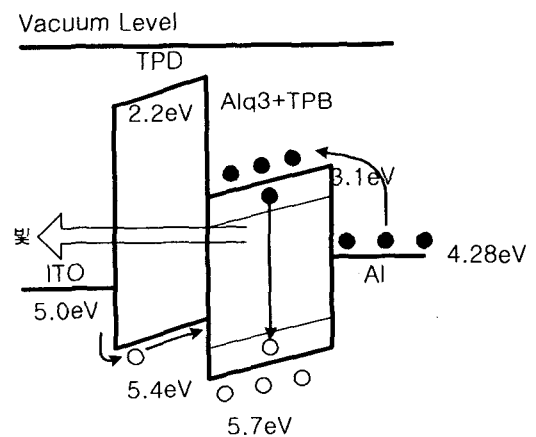


그림 2. 도펀트를 사용한 EL 소자의 에너지 대역도

유기 EL 소자의 발광 효율과 안정성의 중요한 역할을 하는 층이 발광재료와 도핑재료로 구성되는 발광층이다. 도핑재료(Dopant)는 발광효율의 향상뿐만 아니라, 소자의 안정성에 큰 영향을 주는 중요한 재료이다. 도핑 재료에 의한 발광 메카니즘은 다음 두 가지로 요약된다. 첫째로, 형광 양자 수율이 높은 미량의 도핑재료를 캐리어 재결합 영역(발광층)에 도핑하여, 호스트 분자에 생성된 일중항 여기자로부터 에너지 이동에 의해 도펀트 분자를 여기시켜 도펀트로부터 발광하는 메카니즘과 둘째로, 도펀트 분자가 직접 캐리어를 트랩/재결합하여 발광하는 메카니즘이 있다. 이와 같이 도핑에 의해 소자의 발광 효율과 안정성이 크게 향상된다. 그림 3은 도펀트로 사용된 TPB의 분자 구조를 나타내고 있다.

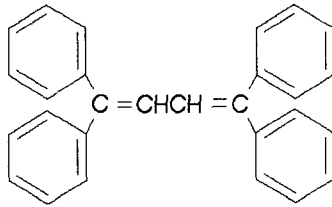


그림 3. 도펀트로 사용된 TPB의 분자 구조

2. 소자 제작

(1) ITO Glass Patterning

양극 전극으로 사용되는 ITO를 Echant 용액에 담가 식각하였다. ITO의 두께는 $1200\text{Å} \pm 10\%$ 이고, 면저항은 $20\Omega/\square$ 이다.

(2) ITO Glass Clean 과정

- a. Aceton으로 세척
- b. Trichloroethylene(TCE)에 넣고 10분간 초음파 세척
- c. Aceton에 10분간 초음파 세척
- d. DI water에 10분간 초음파 세척
- e. Isopropyl Alcohol 에 10분간 초음파 세척
- f. DI water로 세척

(3) HTL/EML/Metal Cathode 연속 증착

진공도는 10^{-7} Torr로 하였고 도핑량에 따른 청색 발광을 관찰하기 위해 Device I은 녹색 발광을 내는 Alq₃를 단독으로 발광층으로 사용하였고, Device II는

TPB의 양을 0.027 mol%로 하였으며, Device III는 0.042 mol%로 하여 소자의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 제작된 소자들은 아래의 표1에 나타내었다.

Type	ITO	TPD	Alq ₃ + TPB
Device I (0.000 mol%)	1200	300	600
Device II (0.027 mol%)	1200	300	600
Device III (0.042 mol%)	1200	300	600

표 1 .TPB 도핑량에 따른 소자 분류(단위:Å)

III. 측정 결과

1. 전류-전압 특성 곡선(I-V Curve)

그림 4에 Device I, II, III의 전류-전압 특성 곡선을 나타내었다. Alq₃를 단독으로 사용한 Device I의 경우 구동 전압은 6V로 나타났고 녹색 발광을 냈다. TPB의 도핑을 0.027 mol%로 한 Device II의 경우는 구동 전압이 10V이었지만 도핑량이 너무 적어서 청색 발광을 제대로 얻을 수 없었다. TPB의 도핑량을 0.042 mol%로 한 Device III의 경우 구동 전압이 11V로 Alq₃를 단독으로 사용한 소자보다는 다소 높아지고 평탄도도 좋아졌지만 안정적인 청색발광을 얻을 수 있었다

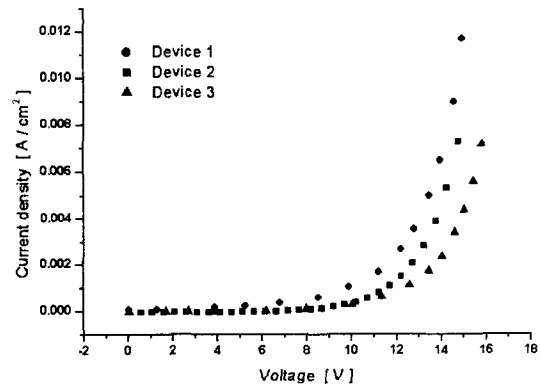


그림 4. I-V 특성 곡선

2. EL Spectrum

측정 장비로는 Minolta사의 CS-1000을 사용하였으며, 제작한 소자에 전압을 인가해 준 다음 휘도, EL, 색좌표를 동시에 측정할 수 있었다. 아래 그림 5은 청색 발광 소자 (Device III)의 EL Spectrum을 나타낸다. 발광 파장은 462nm로 거의 자외선에 가까운 청색을 나타내었다.

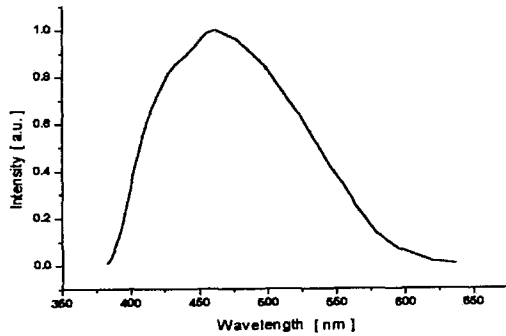


그림 5. Device III의 EL Spectrum

전자공학회지, pp 136 ~ 145, 1999. 2

[5] 김우영 외, "유기 EL 개발 동향과 향후 전망" 주간 전자 정보, Vol.3 No.15, 2000. 5

IV. 결론

본 논문에서는 청색 발광을 내기 위해서 Alq₃를 발광층으로 사용하고 TPB를 도펀트로 사용하였다. 양극 전극으로는 ITO를, 음극전극으로는 Al을 사용하였으며, 정공수송층으로는 TPD를 사용하였다. 정공수송층, 발광층 및 음극 전극은 연속 증착 및 동시 증착에 의해 이루어졌고, 제작되어진 소자중 Device I 과 II 는 청색 발광을 내지 못하였으며 TPB의 도핑량을 0.042 mol%로 높인 Device III의 경우 청색 발광을 얻을 수 있었다. 결과적으로 볼 때 도펀트의 양이 너무 적을 경우에는 도펀트로서의 역할을 제대로 하지 못해서 청색 발광을 얻을 수 없었다. 또한 도펀트의 양이 증가 되면 청색 발광은 얻을 수 있었으나 TPB가 Barrier로서의 역할을 해서 구동 전압이 높아지는 특성을 보였다. 이와 같이 도핑에 의해 소자의 발광색, 발광 효율, 안정성이 크게 좌우되므로 도핑 재료의 적절한 선택과 꾸준한 개발이 필요하다고 생각된다.

참고문헌

- [1] Single Layer Organic Electroluminescent Devices by Vapor Deposition Polymerization, Applied Physics Letter, 71, (10), 1997. 7.
- [2] Highly Efficient Blue Electroluminescence from a Distyrylarylene Emitting Layer with a New Dopant Applied Physics Letter, 67, (26), 1995, 12
- [3] Bright Blue Organic Light Emitting Diode with Improved Color Purity Using a LiF/Al Cathode, Journal of Applied Physics, Volume 84, Number 4 1998. 5
- [4] 최연수 외, "유기 EL 디스플레이의 전망 및 과제"