

전기인광을 이용한 고효율 적색 유기 전기발광소자

Efficient red organic light-emitting devices based on electrophosphorescence

송원준*, 강기욱**, 박수연**, 설창*, 이창희**
 Won-Jun Song, Gi-Wook Kang, Su-Yeon Park, Chang Seoul, Changhee Lee

Abstract

Achieving red light-emitting diodes with high quantum and luminous efficiency is required to fabricate the full-color organic electroluminescence display. In this work, we report that devices with 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine palladium (II) (PdOEP), doped into tris(8-Hydroxyquinolino)-aluminum (III) (Alq3) show a narrow deep red emission (670nm). In addition, PdOEP has been used as host material in which red dyes such as 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) doped in order to fabricate efficient red-emitting diodes.

Key words (중요용어) : Red light-emitting diode (적색 발광소자), electrophosphorescence (전기인광)

1. 서론

C. W. Tang 등이 Alq3를 진공 증착 방법을 이용하여 고효율의 유기 전기발광소자를 보고한 이후, 유기 전기발광소자를 이용한 고성능 평판 디스플레이를 개발하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1]. 유기 전기발광소자를 이용하면 낮은 구동 전압에서 다양한 발광 영역을 나타낼 수 있고, 제작 공정이 간단하여 낮은 제조 가격으로 큰 면적의 평면 디스플레이를 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.

현재 천연색 유기 전기발광 디스플레이를 구현하는데 있어서 큰 문제점 중 하나는 적색의 휘도가 낮고, 색 순도가 떨어 진다는 점이다 [2]. 적색 유기 전기발광소자를 제작하는 방법으로 다양한 적색 색소를 Alq3 등에 도핑하는 방법을 주로 사용하고 있다 [3]. 그러나, 구동 전압이 올라 가면 적색뿐만 아니라 Alq3 등의 주재료 물질의 발광이 상대적으로 증가해서 발광스펙트럼이 이동하여 적색의 순도가 떨어진다.

최근 Forrest 등은 인광성 물질인 PtOEP를 Alq3에 도핑하여 약 25 %의 높은 내부 양자효율을 갖는 적색 유기 전기발광소자를 제작하였다 [4, 5]. 이와 같은 인광성 색소를 이용한 유기 전기발광소자는 Alq3에서 생성된 단일항 엑시톤이 스핀-궤도 결합 (spin-orbit coupling)에 의해 인광성 색소의 삼중항 여기 상태로 엑시톤 에너지 전달이 일어나는 원리를 이용한 것이다.

유기 전기발광소자에서 음극과 양극으로부터 각

* : 인하대학교 섬유공학과
 (인천시 남구 용현동 253)

E-mail : textile@www2.inha.ac.kr)

** : 인하대학교 물리학과
 (인천시 남구 용현동 253, FAX : 032-872-7562
 E-mail : chlee7@inha.ac.kr)

디스플레이 광소자분야

각 주입된 전자와 정공이 발광층에서 엑시톤을 형성할 때, 스핀이 1인 삼중항 상태와 스핀이 0인 단일항 상태가 3:1의 비율로 생성된다. 단일항 엑시톤은 발광 전이가 허용되지만 삼중항 상태는 제한되므로 형광 효율의 25 %가 유기 전기발광소자의 효율의 이론적인 한계로 생각되어 왔다. 그러나 단일항과 삼중항 상태가 잘 형성될 수 있는 인광성 색소를 사용하게 되면, 이론적으로 내부 양자효율이 100 % 정도로 증가될 수 있다 [4]. 만약 삼중항 엑시톤의 발광 전이가 효율적으로 일어나는 인광성 색소를 사용하면 단일항만을 이용하는 경우에 비해 수 배 이상의 양자효율을 얻을 수 있게 된다.

본 연구에서는 새로운 인광성 색소인 PdOEP를 이용하여 다양한 구조를 갖는 유기 전기발광소자로 제작하여, 발광효율, 발광 스펙트럼, 및 전기적인 특성을 분석하고, 여러 가지 적색 색소를 도핑하여 효율적인 적색 발광소자를 제작하기 위한 조건을 고찰하였다.

2. 실험

N,N' -Di(naphthalene-1-yl)- N,N' diphenyl-benzidine (α -NPD)와 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)는 일본 Dojindo Co.로부터 구입하였고, Alq3와 PdOEP는 Aldrich로부터 구입하였다. 이 시약들은 더 이상의 정제를 하지 않고 사용하였다. 유기 전기발광 소자는 예칭한 ITO 유리 기판 위에 유기 박막과 알루미늄 전극을 진공도 3×10^{-6} Torr, 증착속도 ~ 1.0 A/s인 조건에서 진공 증착하여 제작하였다. 제작한 유기 전기발광소자는 Janis CCS 150 Crystat에 장착하여 진공 중에서 14 - 300 K의 온도 범위에서 측정하였다. 전기발광 스펙트럼은 ARC 275 Monochromator를 이용하여 PMT로 측정하였다. 전기적 특성은 Keithley 2400과 PMT 또는 Si-포토다이오드로 연결된 Keithley 2000을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 정공수송층으로 α -NPD (두께 70 nm), 발광층으로 PdOEP (20 nm), 전자수송층으로 Alq3 (30 nm)를 적층한 유기 전기발광소자의 전류-전기 발광-전압 특성을 보여 준다. 순방향으로 전압을 가하면 약 2 V의 낮은 전압에서부터 전기발광이 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다.

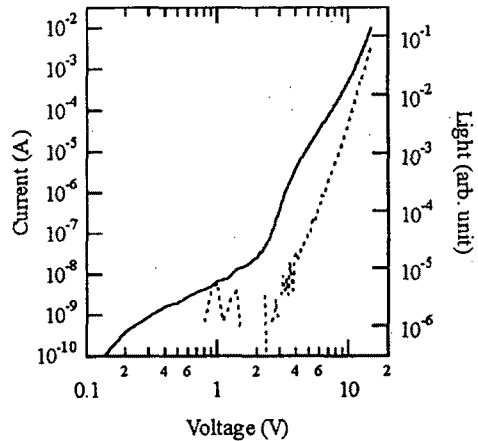


그림 1. ITO/ α -NPD (70 nm)/PdOEP (20 nm)/Alq3 (30 nm)/Al 전기발광소자의 전류-전압 (실선), 전기 발광-전압 특성 (점선).

그림 2는 이 소자의 다양한 전압에 따른 전기발광 스펙트럼을 보여준다. 전압에 상관없이 스펙트럼이 500 nm, 560 nm, 670 nm에서 피크를 갖는 것을 알 수 있다.

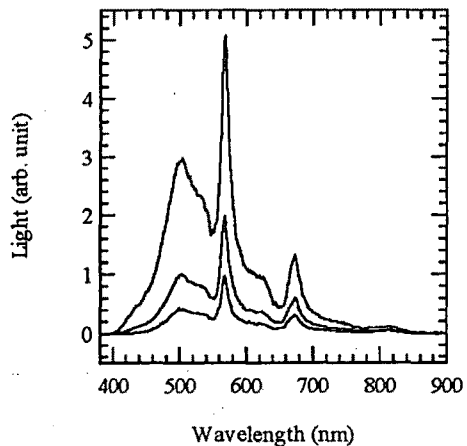


그림 2. ITO/ α -NPD (70 nm)/PdOEP (20 nm)/Alq3 (30 nm)/Al 전기발광소자의 전기발광 스펙트럼 (아래에서부터 10, 12, 14 V)

이 소자에 짧은 전기 펄스를 가한 후 전기발광의 lifetime을 측정된 결과 560 nm에서는 장비의 측정

시간 한계보다 더 짧은 것으로 (수 십 ns 이하) 관측되었고, 670 nm에서는 수 백 μ s의 lifetime을 갖는 것으로 나타났다 [6]. 이와 같은 lifetime의 결과로부터, 560 nm의 발광 피크는 PdOEP의 단일항 엑시톤에 의해, 670 nm의 발광 피크는 PdOEP의 삼중항 엑시톤에 의한 것으로 해석할 수 있다.

이 소자의 경우 670 nm에서 적색 발광을 나타내고 있지만, 전체적으로 녹색에서의 발광이 크다. 따라서 적색의 발광 스펙트럼을 갖는 소자로 만들기 위해 적색 색소인 DCM을 PdOEP에 약 30 %의 농도로 도핑하였다. 이 경우 엑시톤의 에너지 전달에 의해 PdOEP의 560 nm에서 발광하는 단일항 엑시톤이 DCM으로 전달될 것으로 예상된다. 또한, Alq3에 의한 발광을 없애기 위해 전자수송층으로 PBD를 사용하였다. 그림 3은 정공수송층인 α -NPD (50 nm), PdOEP에 DCM을 약 30 % 도핑한 발광층 (30 nm), 전자수송층인 PBD (30 nm)를 적층한 소자의 전기발광 스펙트럼이다.

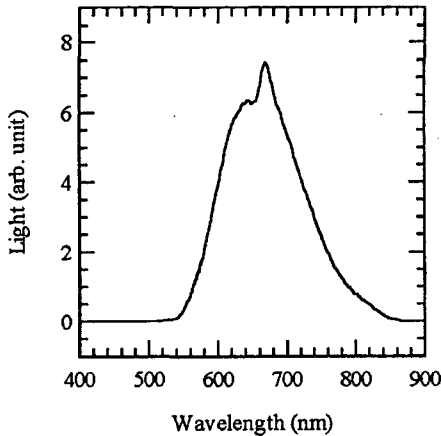


그림 3. ITO/ α -NPD (50 nm)/PdOEP:DCM(30 % 도핑; 30 nm)/PBD (30 nm)/Al 소자의 전기발광 스펙트럼.

그림 3의 전기발광 스펙트럼을 통하여 PdOEP에 DCM을 도핑했을 경우 PdOEP의 단일항 엑시톤에 의한 녹색발광이 없어지고, DCM에 의한 적색 발광 (600 nm)이 나타난 것을 알 수 있다. 또한, 이 결과로부터 PdOEP 층에 적당한 적색 색소를 도핑할 경우 PdOEP가 적색 발광의 주 재료로 좋은 물질임을 알 수 있다. 그러나 DCM을 도핑한 경우 발광 효율

은 좋지 않은 것으로 나타났다. 그 원인은 DCM과 같은 레이저 색소에서 잘 나타나는 농도 소광 (concentration quenching)에 의한 것으로 생각된다.

적당한 주재료 물질에 PdOEP를 도핑하여 단일항 엑시톤이 PdOEP의 적색 영역인 삼중항 상태로 효과적으로 에너지 전달이 일어 나도록 하면 효율적인 적색 발광소자를 만들 수 있을 것으로 예상된다. 이를 위해 Alq3에 PdOEP와 DCM을 각각 8 % 및 2 %로 도핑한 발광층을 사용한 소자를 제작하였다. 이 소자의 상온 (290 K)과 저온 (14 K)에서의 전기발광 스펙트럼을 그림 4에 나타냈다.

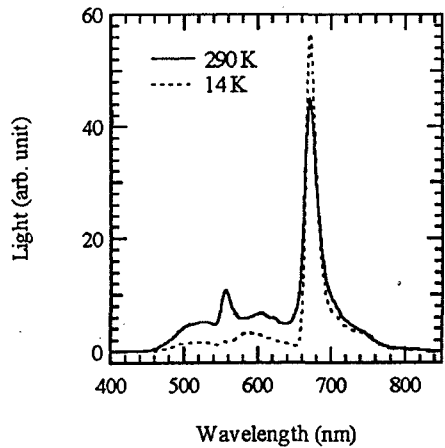


그림 4. ITO/ α -NPD (70 nm)/Alq3: PdOEP:DCM (40 nm)/Alq3 (20 nm)/Al 소자의 290 K (실선) 및 14 K (점선)에서의 전기발광 스펙트럼.

그림 2와 그림 4를 비교하면 Alq3에 의한 520 nm의 발광 피크와 PdOEP의 단일항 엑시톤에 의한 560 nm의 발광 피크가 크게 줄어들고, PdOEP의 삼중항 엑시톤에 의한 670 nm에서의 발광이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 그림 4에서 알 수 있듯이 14 K에서는 상온에서 보다 PdOEP의 삼중항 엑시톤에 의한 670 nm에서의 발광이 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 그 이유는 저온에서는 엑시톤의 확산거리 (diffusion length)가 줄어들어 비발광 재결합 (nonradiative recombination)의 확률이 줄어들기 때문으로 생각된다. 이 결과로부터 Alq3에서 형성된 단일항 엑시톤이 스핀-궤도 결합에 의해 PdOEP의 삼중항 엑시톤 상태로 에너지 전달이 효과적으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

그런데 그림 4에서 보인 것과 같이 발광 스펙트

디스플레이 광소자분야

럼의 녹색 영역에서의 발광이 남아 있으므로 Alq3에 형성된 단일항 엑시톤이 PdOEP의 삼중항 상태로 에너지 전달이 완전히 되지 않은 것을 알 수 있다. 그러므로, 현재 PdOEP로 에너지 전달이 잘 일어날 수 있는 새로운 발광 재료를 찾는 연구 중에 있다

결론적으로 본 연구에서는 새로운 인광성 색소인 PdOEP를 이용하여 우수한 효율의 적색 유기 전기발광소자를 제작할 수 있는 조건을 고찰하였다. 그 결과 PdOEP가 적색 발광의 발광층 또는 도핑 재료로 우수한 물질임을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 (grant number: 1999-2-114-006-3)의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [2] S. T. Kim, Proceedings of the 1st Korean Information Display Society (KIDS) Conference, KIDS 2000, 229 (2000).
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, C. H. Chen, J. Appl. Phys. Lett. 65, 3610 (1989).
- [4] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature, 395, 151 (1998).
- [5] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 74, 442 (1999).
- [6] C. H. Lee, G. W. Kang, S. Y. Park, W. J. Song, C. Seoul, (unpublished).