

발광층에 Dotted-Line Doping Structure(DLDS)를 적용한 Red-Organic Light-Emitting Diodes(OLEDs)의 발광특성

이창민, 한정환
세종대학교 전자공학과

Abstract

발광층에 Alq₃와 rubrene을 mixed host로 사용하고 DCJTB를 형광 dopant로 사용한 다층 박막 구조의 red OLEDs를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO:Anode(120nm)/ α -NPD:HTL(40nm)/ Alq₃+Rubrene(mixed host 1:1)+DCJTB (red dopant 3%)+EML(20nm)/ Alq₃:ETL(40nm)/ MgAg (Mg 5% wt):Cathode(150nm)로서 EML내부에 DCJTB를 Totally Doping Method와 Dotted-Line Doping Method의 두 가지 방법으로 도핑 하였다. Mixed host구조에 DCJTB를 6구간으로 나누어 Dotted Line Doping한 소자는 luminance yield가 9.2cd/A@10mA/cm² 이었다. 이 소자는 DCJTB만을 Totally Doping한 소자의 luminance yield 3.2cd/A@10mA/cm²에 비해 약 190%정도의 높은 효율 향상을 보였다. 또한 10mA/cm²에 도달하는 전압은 5.5V Vs. 8.5V로서 mixed host를 사용한 소자에서 약 3V정도 구동전압이 낮아지는 효과가 있었다. 발광 스펙트럼의 Full Width Half Maximum(FWHM)은 각각 56.6nm와 61nm로서 rubrene을 mixed host로 사용한 소자에서 높은 색 순도를 얻을 수 있었다. 이러한 성능의 향상은 Alq₃와 혼합된 rubrene에 의한 낮은 전하주입장벽, 높은 전류밀도에서 나타나는 발광감쇄현상의 감소, 그리고 발광층의 DLD구조에 의한 전하의 trap & confinement 에 따른 발광 exciton의 형성확률이 증가한데서 나타났다고 생각된다.

Key Words : red OLEDs, Dotted-Line Doping Structure, Rubrene, Luminance yield

1. 서 론

유기 전계 발광 소자(Organic Light-Emitting Diodes: OLEDs)는 형광성 유기 박막에 전류를 흘려주었을 때 전자와 정공이 재결합하여 exciton을 형성하고 이것이 확산하며 기저상태로 천이하면서 빛을 내는 현상, 즉 electro-luminescence를 이용한 발광 소자로서 고휘도, 고효율의 특성을 가지고 있어 차세대 평판 디스플레이 소자로의 응용에 관심이 집중되고 있다.[1]

Full-color 유기EL display의 구현을 위해서는 적청록(RGB)의 세 가지 발광원의 효율, 색순도, 수명 등의 신뢰성이 확보되어야 한다. 다층 박막 구조를 가지는 유기EL소자에 있어서 발광효율은 각 소자의 구조 및 물질의 특성에 따라 달라지는데, 특히 적색 유기 전계 발광 소자에 있어서, 적색 형광물질을 단독으로 발광층에 적용하여 제작한 경우에는 concentration quenching현상에 의한 낮은 발광효율과 넓은 발광 스펙트럼을 가지는 등의 여러 문제점을 가지고 있었다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 도핑구조를 이용하게 되는데[2], 이 때 발광 host로는 주로 녹색의 빛을 발하는 Alq₃를 사용하고, 적색 형광 dopant로서 DCJTB나 DCM2등을 도

핑하게 된다. Doping system을 사용하는 유기발광 소자의 발광과정으로는 host에서 캐리어의 재결합으로 생성된 exciton에너지가 guest로 전달되어 발광하는 Foster energy transfer와 캐리어들이 dopant molecule에 직접적으로 trap되어서 발광하는 메커니즘이 알려져 있다. 발광 host와 guest를 사용하는 doping system에서의 재료선택에는 Forster energy transfer에 의한 에너지 전달률이 최대가 되도록 host의 발광 spectrum과 guest의 흡수 spectrum의 교차되는 부분의 면적이 큰 물질을 선택하게 된다. 이러한 에너지 전달과정을 확대하기 위해 Rubrene이나 QAD와 같은 물질을 emitting assist dopant로서 첨가하기도 한다.[3],[4]

본 연구에서는 적색 유기 전계 발광 소자의 성능 향상을 위해 Alq₃와 rubrene의 mixed host에 형광 dopant로서 DCJTB를 점선구조로 도핑한 소자의 발광특성을 살펴보았다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 기판은 glass위에 ITO가 약 150nm정도 증착된 것으로서 15 Ω /□의 면저항을 갖는다. 유기박막을 증착하기에 앞서 이 기판을

TCE, acetone, ethanol의 순서로 초음파 탈지처리하고 3차 증류수로 행군 후에 최종적으로 산소 플라즈마로 표면처리를 하였다. 이렇게 준비된 기판에 2×10^{-10} torr의 기본 진공도를 갖는 UHV-OMBD (Organic Molecular Beam Deposition) system을 이용하여 유기 박막층을 형성하였다. 소자의 기본 구조는 투명 전극인 ITO위에 정공수송층으로서 N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (α -NPD)를 사용하고, 발광층으로서 tris (8-hydroxyquinolino) aluminum(Alq3)에 DCJTB를 3% wt. 첨가하였다. 이 때 적색 유기EL소자의 효율을 향상시키기 위하여 발광층에 Alq3와 rubrene의 mixed host를 사용하고, DCJTB를 DLDS(Dotted-Line Doping Structure)로 형성하였다. 전자 수송층으로는 다시 Alq3를 사용하였으며 금속 음전극은 MgAg(Mg 5% wt.)를 $\sim 10^{-6}$ torr로 유지되는 별도의 metalization chamber내에서 thermal evaporation 방식으로 증착하였다. 제작된 소자의 EL spectrum은 Acton spectroscopy를 통해 측정했으며, voltage-current-luminance의 데이터는 Keithley사의 236 source measure unit, 485 autoranging picoammeter와 Oriel UV-enhanced silicon detector를 통해 얻어졌다. 모든 측정과정은 상온 대기압 하에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

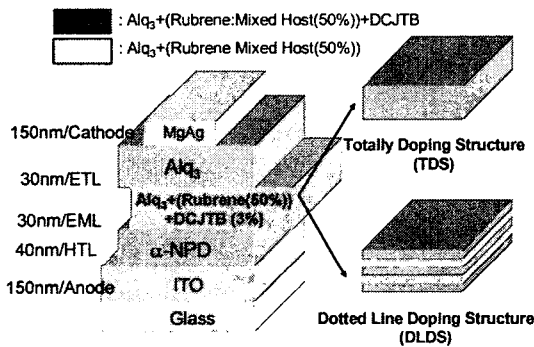
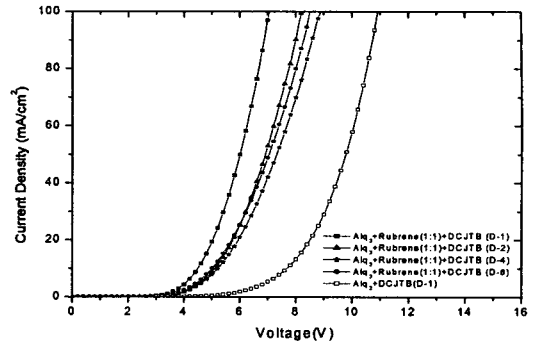
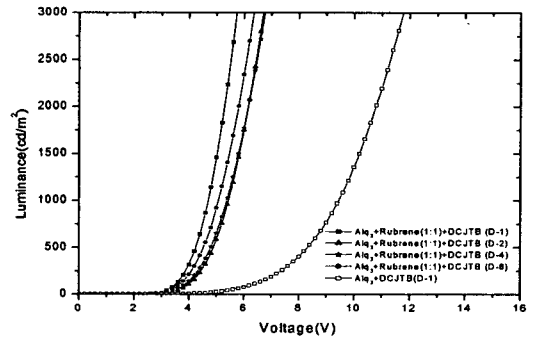


그림 1. 소자의 기본 구조.

이번 연구에 사용된 유기 전계 발광 소자의 구조가 그림1에 나타나어져 있다. 발광층은 기본적으로 Alq3를 host로 DCJTB를 guest로 사용하였고, 소자의 효율을 향상시키기 위하여 Alq3와 rubrene을 1:1의 비율로 혼합한 mixed host에 DCJTB를 점선도핑 구조(Dotted-Line Doping Structure)로 제작하였다.



(a) 소자의 전압-전류밀도 특성



(b) 소자의 전압-휘도 특성

그림 2. 소자의 V-J-L 특성.

Rubrene를 mixed host로 사용한 소자는 그림 2에서 나타난 바와 같이 소자의 전하주입 및 수송특성이 상당히 개선되었다. 이것은 α -NPD를 통해 주입된 정공층 대다수가 Alq3의 HOMO level로 주입되기 보다는 energy band의 입장에서 장벽이 존재하지 않는 rubrene의 level로 직접 주입된 것에서 나타난 것으로 보인다. 이러한 경우 소자가 약 500cd/m²의 휘도를 발생하는 구동전압이 3V이상 낮아지는 효과를 얻을 수 있었다.

그림2는 소자의 normalized EL spectra의 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 ~ 520 nm 근처의 영역에서 host로 쓰인 Alq3의 발광이 미약하게나마 나타나고 있다.

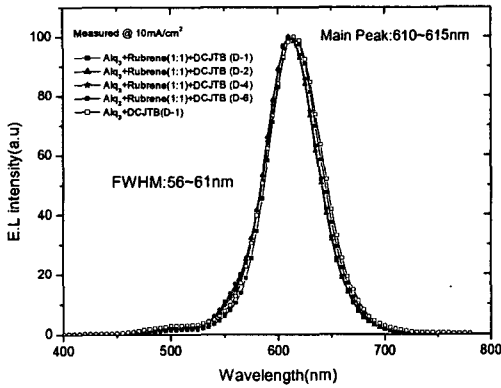


그림 3. 소자의 발광 스펙트럼.

이때 rubrene을 mixed host로 사용한 소자에서는 Alq3의 발광 peak가 비교적 작게 나옴으로써 FWHM이 약 5nm 정도 감소하게 된다. 이러한 현상에서 host에서 guest로의 exciton energy 전달이 rubrene을 통해 효과적으로 일어났다고 이해할 수 있다. DLDS(Dotted-Line Doping Structure)를 가진 소자에선 도핑된 layer의 수가 많아질수록, 즉 도핑 간격이 좁아질수록 발광층 내에 포함된 dopant molecule이 감소함으로써 host에서의 발광이 약간 증가함을 볼 수 있다.

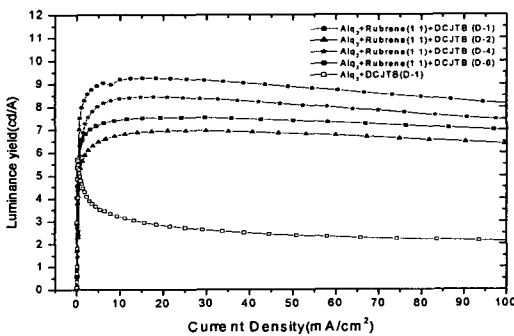


그림 4. 전류밀도에 따른 효율(Luminance yield).

그림 4에서 나타난 바와 같이 rubrene을 mixed host로 사용한 소자는 높은 효율의 향상을 보인다. 이러한 결과는 Alq3에서 rubrene으로, rubrene에서 DCJTB로 전달되는 two-step energy transfer 기구에 의한 에너지 전달의 증대에서 나타났다고 생각된다. 또한, DCJTB만을 도핑한 소자는 ~20mA/cm²의 범

위에서 전류밀도가 증가함에 따라 효율이 급격히 저하되는 양상을 볼 수 있는데 rubrene의 mixed host 구조를 가진 소자는 효율의 maximum peak치에서부터 효율의 저하가 두드러지게 나타나지 않는다. 이것은 적색 유기 전계 발광소자에서 문제가 되어왔던 concentration quenching 현상, 즉 exciton들의 상호작용으로 비발광 감쇄하는 현상이 rubrene의 mixed host를 도입함으로써 줄어든 것이라고 판단할 수 있다. 한편 DLDS(Dotted-Line Doping Structure)를 적용한 소자에 있어서 DCJTB를 도핑한 layer의 개수가 많아짐에 따라 효율의 향상이 나타나는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 발광층 내부에 주입된 정공들이 점선 도핑된 guest molecule에 trap되면서 구간적으로 양(+)의 영역을 형성하고 여기서 생긴 coulomb force에 의해 전자들을 끌어들이어 guest에서의 발광 exciton의 생성 확률을 높인 데서 나타난 것이라고 생각된다.

number of DLDSs	1	2	4	6
only DCJTB doped samples	3.2cd/A	3.3cd/A	4.1cd/A	4.7cd/A
mixed host of rubrene	7.4cd/A	6.8cd/A	8.4cd/A	9.2cd/A
doping intervals	30nm	10nm	4.3nm	2.7nm
total length of DCJTB doped layers	30nm	20nm	17.2nm	16.2nm

표 1. DLDS의 실험 데이터.

DLDS를 적용한 실험에서의 정리된 데이터가 표 1에 나타나 있다. 모든 효율은 10mA/cm²의 전류밀도에서 비교하였으며 이 전류밀도에서 방출되는 휘도는 소자에 구조에 따라 약 300~800cd/m² 정도가 된다. 발광층에 DLDS를 적용하였을 때 Alq3에 DCJTB만을 도핑한 소자의 경우 2.7nm의 간격으로 6구간 나누어 도핑한 소자에서 최대 46%의 효율 향상이 있었다. 한편 rubrene의 mixed host를 사용한 소자에서도 위의 구조를 적용하였을 때 24%의 효율 향상이 나타남으로서 DCJTB만을 전체적으로 도핑한 구조에 대해 최대 200%에 가까운 높은 효율 향상을 얻을 수 있었다.

이와 같은 현상을 설명하기 위해 다음과 같은 세 가지의 발광과정을 생각할 수 있다.[3] (1) Alq3에서 전자와 정공의 재결합으로 생성된 exciton energy가 forster energy transfer를 통해 rubrene으로 전달되고 다시 DCJTB로 전달되는 two-step energy transfer process, (2) 발광층 내부로 주입된 전자와 정공이 rubrene molecule에서 재결합하여 exciton을 형성하고 이 exciton energy가 DCJTB로 전달되어 발광하는 경우, 그리고 (3) 발광층 내부로 주입된 전

자와 정공이 DCJTB molecule로 직접적으로 trap되어 재결합하며 exciton을 형성하고 발광 하는 경우.

본 실험에서 나타난 결과를 위와 같은 발광과정으로 추론하였을 때, DLDS를 이용한 실험에서 나타난 효율 향상은 (3)의 과정이 주도했다고 생각할 수 있다. 또한 여기에 rubrene의 mixed host를 적용했을 때에는 (1),(2),(3)의 과정이 모두 작용하여 최종적으로 높은 효율 향상이 나타났다고 생각된다.

4. 결 론

Alq3와 rubrene의 mixed host에 DCJTB를 DLDS(Dotted-Line Doping Structure)로 형성하여 고효율의 적색 유기 전계 발광소자를 제작하였다. 발광층 내부에 DCJTB를 2.7nm의 간격으로 6구간 나누어 도핑한 경우 3.2cd/A:4.7cd/A로서 약 46%의 효율 향상을 보였다. 여기에 rubrene의 mixed host를 적용한 경우 9.2cd/A를 얻음으로써 DCJTB만을 단순 도핑한 경우에 비해 최대 200%에 가까운 높은 효율향상을 얻을 수 있었다. 또한 rubrene의 mixed host를 사용함으로써 구동전압을 3V가량 낮추었으며 발광 spectrum에서도 FWHM이 5nm 가량 줄어든 개선된 색 순도를 보였다. 이와 같은 성능의 개선은 rubrene을 통한 two-step energy transfer의 증대와 점선 도핑된 DCJTB에 의한 trap & confinement 효과에 의해 나타났다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] S. R. Forrest, P. E Burrows, and M. E. Tompson, Laser Focus World, Vol. 31, no. 2 Feb. 1995
- [2] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989)
- [3] Yuji Hamada, Hiroshi Kanno, Tsuyoshi Tsujioka, Hisakazu Takahashi, and Tatsuro Usuki, Appl. Phys. Lett.75(12), 1682 (1999)
- [4] Jing Feng, Feng Li, Wenbao Gao, Gang Cheng, Wenfa Xie, and Shiyong Liu, Appl. Phys. Lett. 81(16), 2935 (2002)