

2개의 형광 도판트를 적용한 단일발광층 유기발광소자의 광학적 특성 연구

김태구^a · 오환술^a · 김유현^b · 김우영^{b*}

^a건국대학교 전기공학과, 서울 143-701

^b호서대학교 디스플레이공학부, 아산 336-795

(2010년 2월 23일 받음, 2010년 5월 17일 수정, 2010년 5월 25일 확정)

두 가지의 형광도판트를 이용하여 제작된 단일 발광층 유기발광다이오드(OLEDs)는 ITO / NPB (700 Å) / MADN : C545T - 1.0% : DCJTb - 0.3% (300 Å) / Bphen (300 Å) / LiF (10 Å) / Al (1,000 Å)으로 구성되었다. C545T와 DCJTb는 각각 녹색과 적색 도판트로 사용되었고, 호스트 물질인 MADN에 대해서 각각 다른 농도로 도핑하였다. 이러한 두 가지 형광도판트를 사용한 제작된 OLED는 8.42 cd/A의 효율과 6 V에서 3169 cd/m²의 발광 휘도와 (0.43, 0.50)의 색좌표를 가졌다. 이러한 OLED 구조의 electroluminescence는 각각 C545T와 DCJTb에 따라 500 nm와 564 nm의 피크를 가졌다. 이러한 결과는 MADN에서 C545T로 C545T에서 DCJTb로 포스터 에너지 전이가 일어났음을 설명할 수 있다.

주제어 : OLED, 형광, 도판트, Two colors, Förster energy transfer

I. 서 론

1987년 Tang에 의해 OLED (Organic Light Emitting Diode)의 상업적 가능성이 처음 보고됨을 시작으로 OLED는 이상적인 성능을 가진 디스플레이로서 차세대 디스플레이로 폭 넓게 연구되고 있다. 평면 디스플레이로서의 잠재적인 발전과 응용에 있어 폭 넓게 연구되고 있다 [1-3].

OLED에서의 발광 방법에서는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째로는 사용하는 물질 자체가 색을 내는 물질로 1가지의 물질을 사용하여 색을 내는 방식이다 [4-5]. 두 번째 방법으로는 도판트를 사용하는 방식이 있다. 이는 호스트에서 전자와 정공의 재결합에 의해서 발생된 에너지를 전이를 통하여 도판트에서 빛을 발생시키는 원리이다 [6]. 도판트의 종류에 따라서 형광과 인광으로 나누어지며 [7-9], 포스터 에너지 전이와 텍스터 에너지 전이로 호스트에서 도판트로의 에너지 전이가 가능하게 된다 [10].

이렇게 생성된 색발광을 이용하여 청색, 녹색, 적색의 빛을 혼합하여 원하는 OLED의 빛을 만들 수 있다. 색혼합 방식으로는 두 가지의 방법으로 나누어지는데, 첫 번째의 색혼합 방식은 각각의 색을 발광하는 발광층을 적층하여 빛을 혼합

하는 방법이다. 이를 다층발광 OLED라고 하는데 다층발광 OLED의 경우는 발광층의 전기적, 광학적 특성을 이용하여 단순한 색조합으로 쉽게 원하는 색을 만들 수 있으며, OLED의 에너지 level을 조절하여 고효율의 OLED를 만들기가 용이하다. 하지만 다층의 발광층 내에서의 전자와 정공의 재결합의 비율이 구동전압에 따라서 다르기 때문에 구동전압에 독립적인 색좌표를 가질 수 가 없으며, 각 발광층마다의 열화 정도가 다르기 때문에 구동 시간에 따라서 발광 빛이 변하여 낮은 수명을 가지는 큰 단점을 가지고 있다 [11].

두 번째의 색혼합 방식은 단일 발광층 내에 2가지 이상의 도판트 물질을 도핑함으로써 색을 혼합하는 방식이 있다. 이 단일 발광층 OLED의 경우는 다층 발광층을 가지는 OLED에 비하여 낮은 효율을 가지는 단점이 있다. 하지만 단일 발광층을 사용하기 때문에 전자와 정공의 재결합이 단일 발광층에 한정되기 때문에 구동전압에 대하여 독립적인 색좌표를 가질 수 있으며, 시간에 따라 색좌표의 변화가 거의 없는 장점을 가지고 있어 이로 인한 고수명의 장점을 가지고 있다 [12].

본 논문에서는 MADN을 호스트로 사용하고, C545T와 DCJTb를 형광 도판트로 사용하는 단일발광층 OLED를 제작하여 도판트의 농도에 따른 단일 발광층 OLED의 EL 스

* [전자우편] wykim@hoseo.ac.kr

펙트럼, 휘도, 효율 등 광학적 특성을 살펴보았으며, 이를 분석하여 두 가지의 형광 도판트를 사용한 OLED에서의 발광 기작을 규명하였다.

II. 실험방법

OLED의 기판으로는 패턴이 형성된 ITO가 Table면에 증착된 유리기판을 아세톤 및 메틸 알콜, H₂O 및 I이소프로필 알콜의 순서에 따라 각각 15분간 세정하여 사용하였다. 세정된 기판은 질소 분위기에서 건조시킨 후 진공증착기에 장착하였다. 유기박막과 음극의 형성은 진공증착기내의 진공도 1.0×10^{-7} torr 조건에서 열증착 방식에 의해 증착하여 이루어졌다.

정공주입층 및 정공수송층에는 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB)를 700 Å 두께로 증착하였고, 발광층으로는 methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene(MADN)를 호스트 물질로 하여 청색 형광 도판트 C545T와 적색 형광 도판트 DCJTb의 농도를 변화시켜 가며 형성하였다. 단일 발광층 300 Å, 전자수송층으로는 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen)을 300 Å, 전자주입층으로는 lithium fluoride (LiF)을 10 Å, 음극으로는 알루미늄(Al)을 1,000 Å 두께로 각각 증착하였다. 소자의 단면구조와 발광층에 사용된 유기물질의 구조는 Fig. 1과 Table 1에 요약하여 나타내었다. C545T와 DCJTb의 농도는 호스트 물질인 MADN에 대하여 0.5%/0.3%, 그

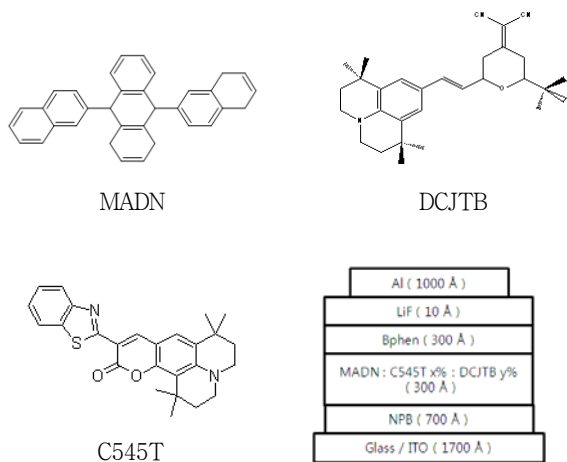


Figure 1. Device Structure And Organic Materials Of Oleds.

리고 1.0%/0.3%, 1.0%/0.6%로 각각 도핑하여 두 가지 도판트 물질을 적용한 3종류의 단일발광층 OLED 소자를 제작하였다. 제작된 소자는 공기에 노출시키지 않고 질소 분위기의 글러브 박스에서 밀봉하였으며, 소자의 전기적, 광학적 특성 측정 시 공기 중의 수분과 산소의 영향을 최소화하였다. 소자의 전류-전압 특성은 Keithley 236 source/meter를 이용하였으며, 휘도와 색좌표, 효율, 전류밀도와 EL (electroluminescence) 스펙트럼은 LMS PR-650을 이용하여 측정하였다.

Table 1. Composition of layers in OLEDs.

Device A	ITO/NPB(700 Å)/MADN : C545T 0.5% : DCJTb 0.3% (300 Å)/Bphen(300 Å)/LiF(10 Å)/Al(1,000 Å)
Device B	ITO/NPB(700 Å)/MADN : C545T 1.0% : DCJTb 0.3% (300 Å)/Bphen(300 Å)/LiF(10 Å)/Al(1,000 Å)
Device C	ITO/NPB(700 Å)/MADN : C545T 1.0% : DCJTb 0.6% (300 Å)/Bphen(300 Å)/LiF(10 Å)/Al(1,000 Å)

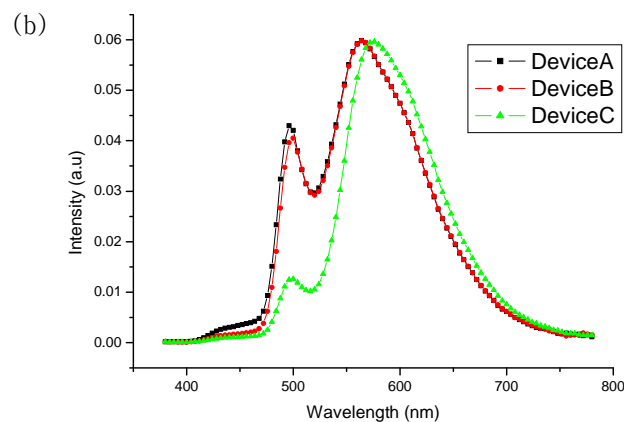
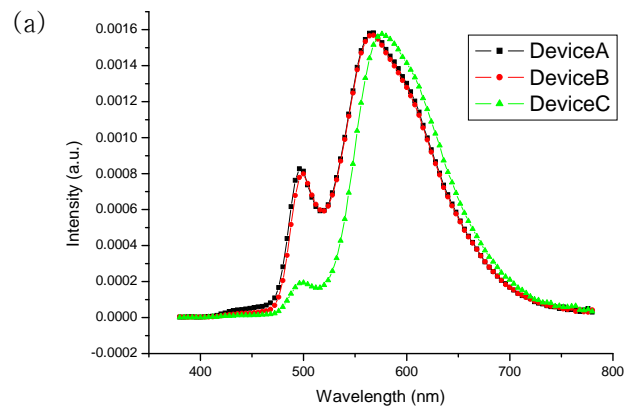


Figure 2. Electroluminescence spectrum of device A, B, and C (a) at 4 V (b) at 6 V.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 제작된 OLED 소자의 파장에 따른 EL (Electro-luminescence) 스펙트럼의 형태를 보여 주고 있다. Device A, B, C는 각각 496 nm와 500 nm, 500 nm의 녹색 파장과 564 nm와 564 nm, 574 nm의 적색 파장에서 가장 큰 강도의 EL 스펙트럼 Peak을 나타내고 있는데 도판트 물질인 C545T와 DCJTb의 도핑농도가 높아질수록 빛의 강도와 파장이 증가함을 보여주고 있다. 소자 A와 소자 B를 비교하여 보면, 소자 A의 경우 450 nm 부근의 MADN에 의한 스펙트럼이 일부 남아있음을 확인할 수 있다. 이는 MADN에서 C545T로의 포스터에너지 전이가 완전히 일어나지 않았음을 보여준다. 이에 반하여 소자 B와 C 경우 구동전압 3 V와 6 V의 EL 스펙트럼에서 MADN의 파장이 거의 사라졌음을 확인할 수 있었다. 이는 MADN에서 C545T로 포스터에너지 전이가 거의 일어났음을 증명하여 주고 있다. 이러한 결과로 0.5%의 C545T 농도를 가진 소자 A는 녹색 도판트의 C545T의 양이 적기 때문에 MADN에서 재결합된 전자와 정공의 에너지의 전이가 충분치 않았으므로 설명할 수 있다. 이에 반하여 1.0%의 C545T 농도의 소자 B와 C는 녹색 도판트의 C545T의 양이 충분하기 때문에 MADN으로부터의 에너지 전이가 충분히 이루어짐을 예측할 수 있다. 마찬가지로 소자 C의 경우 0.6%의 DCJTb의 높은 농도로 인하여 C545T로부터의 에너지 전이로 인하여 500 nm의 파장이 줄어들고, 574 nm로 DCJTb의 적색 파장이 늘어났음을 설명할 수 있다.

소자 A와 B를 비교하였을 때, Fig. 3에서 보는 바와 같이 MADN에서 전자-정공의 재결합 에너지는 C545T로 전이하고, C545T로 전이된 에너지는 DCJTb로 재차 전이됨을 알

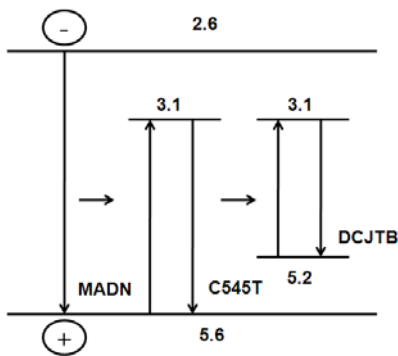


Figure 3. Forster energy transfer mechanism of device A, B, and C.

수 있다. 소자 A와 B에서 DCJTb의 파장 564 nm을 기준으로 소자 B의 500 nm의 파장보다 소자 A의 496 nm에서의 Peak 강도가 더 높은 것을 볼 수 있는데, 이는 C545T에 의한 Peak의 강도를 기준으로 하였을 때, 소자 B의 564 nm Peak 강도의 비가 소자 A의 경우보다 높음을 의미한다. 따라서 1.0% C545T의 농도를 가진 소자 B의 경우 MADN에서 전이된 에너지가 0.5% C545T를 가진 소자 A에 비해 0.3% 농도의 DCJTb로 더 많이 전이시킨 것으로 보아 제작된 단일 발광층에서의 포스터 에너지 전이는 MADN에서 C545T로, 그리고 DCJTb로 이동됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 제작된 OLED 소자의 구동전압과 전류밀도에 따른 휘도의 특성을 보여 주는 그래프이다. 소자 A, B, C 모두 역치전압은 3.5 V로 3.5 V 이상에서 발광특성을 보인다. 소자 A, B, C의 최대 휘도는 8 V에서 각각 14,080

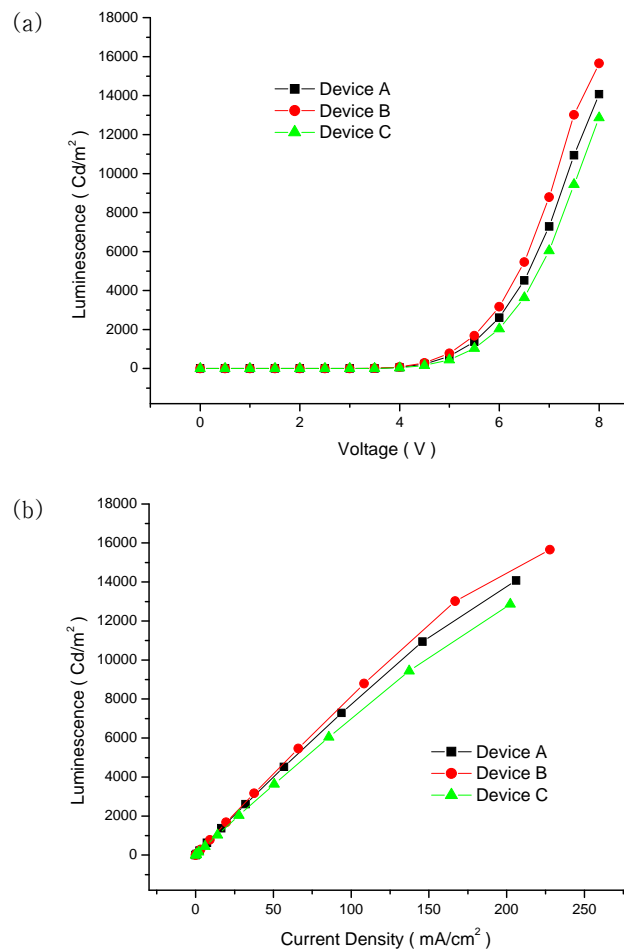


Figure 4. Luminescence characteristics of device A, B, and C with bias voltages and current densities (a) Luminescence with bias voltages (b) Luminescence with current densities.

cd/m², 15,650 cd/m², 12,870 cd/m²으로 소자 B가 가장 좋은 휘도 특성을 보인다. 전류밀도에 따른 휘도의 특성에서는 소자 A, B, C가 각각 206 mA/cm², 227 mA/cm², 202 mA/cm²에서 14,080 cd/m², 15,650 cd/m², 12,870 cd/m²로 소자 B가 구동 전압에 따른 휘도의 특성과 마찬가지로 가장 좋은 휘도 특성을 보였다. 역치전압이 소자 A, B, C에서 모두 동일하고 같은 전류밀도에서의 휘도의 값이 차이가 나는 것은 도판트의 농도에 의한 휘도 특성의 결과로 설명될 수 있다.

앞서 EL 스펙트럼 특성에서와 설명하였던 바와 같이 소자 A의 경우 MADN으로부터 발생된 에너지가 0.5%의 작은 농도 C545T로의 전이에 의한 잉여 재결합 에너지에 의해 MADN에서 발광이 일어난다. 반면에 소자 B의 경우 MADN에서 발생된 에너지가 1.0%의 C545T로 거의 이동되기 때문에 C545T와 DCJTb에서 거의 모든 발광이 일어나게 되어 소자 A보다 높은 휘도 특성을 보이는 것이다. 소자 C는 상대적으로 높은 0.6%의 DCJTb 농도로 인하여 C545T에서의 에너지 전이가 일어났음을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 하지만 DCJTb의 농도가 높아짐에 따라 일어나는 농도소강과 상대적으로 높은 휘도를 가지는 C545T에서 DCJTb로의 에너지 전이로 인한 휘도의 감소 특성이 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 5는 OLED 소자의 휘도효율 특성을 나타내고 있다. 구동전압 6V에서 소자 A, B, C는 각각 32.1 mA/cm², 37.6 mA/cm², 28.0 mA/cm²의 전류밀도를 보이며, 이때에 휘도 효율은 각각 8.14 cd/A, 8.43 cd/A, 7.29 cd/A로 소자 B가 가장 높은 효율을 보인다. 이는 fig. 4에서의 전류밀도

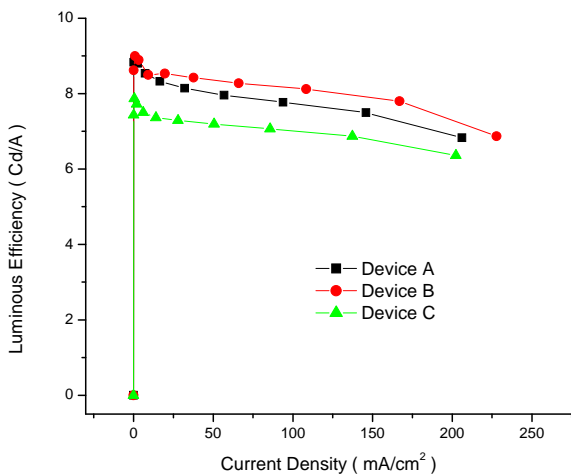


Figure 5. Luminous efficiency of device A, B, and C.

대비 휘도의 특성에서 설명하였던 바와 같이 C545T의 농도에 따른 MADN의 포스터에너지 전이와 잉여 에너지에 의한 것으로 설명될 수 있다.

전류밀도 10 mA/cm² 이하에서의 소자 A와 B는 거의 동일한 휘도효율 특성을 가진다. 저전압에서는 전자와 정공의 양이 적기 때문에 소자 A와 B 역시 MADN에서 전자와 정공의 재결합으로 형성된 에너지 역시 감소하게 된다. 이는 저전압 조건하에 0.5%의 C545T를 가진 소자 A는 MADN 내에 생성된 에너지를 C545T로 모두 전이시킬 수 있음을 보여주고 있다. 하지만 구동전압의 증가에 따른 전류밀도의 증가로 소자 A의 0.5%의 C545T는 MADN에서의 에너지 전이를 모두 포화시키지 못하기 때문에 소자 B에 비하여 효율이 떨어지게 되는 것이다. Fig. 2에서 보듯이 4 V에서의 450 nm 근방의 MADN의 peak의 강도는 6 V에서보다 낮음을 확인할 수 있다.

Table 2는 구동전압에 따른 소자 A, B, C의 CIE 색좌표의 특성을 나타내고 있다. Table에서 보는 것과 같이 소자 A와 B는 저전압에서 MADN으로부터 C545T의 포스터에너지 전이가 거의 비슷하게 일어나므로 4V에서 각각 (0.45, 0.49)와 (0.45, 0.50)으로 비슷한 색좌표 값을 갖는다. 하지만 고전압으로 갈수록 소자 B가 A에 비하여 CIE x와 y의 색좌표 값이 증가함을 볼 수 있다. 소자 C의 경우는 0.6%의 높은 DCJTb의 농도로 인하여 소자 A와 B에 비하여 적색에 근접한 CIE 색좌표 특성을 나타내고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 MADN을 호스트로 하고 C545T와 DCJTb의 두 가지 형광도판트의 다양한 농도를 가지는 단일발광층의 OLED를 제작하고 광학적 특성을 조사하였다. 단일발광층에서의 에너지 전이는 MADN에서 C545T로, C545T에서 DCJTb로의 포스터에너지 전이가 일어나는 것으로 증명되었으며, C545T 농도의 영향에 따른 MADN에서 생성된

Table 2. CIE coordinates of device A, B, and C.

	4 V	6 V	8 V
Device A	(0.45, 0.49)	(0.42, 0.49)	(0.41, 0.49)
Device B	(0.45, 0.50)	(0.43, 0.50)	(0.42, 0.50)
Device C	(0.51, 0.47)	(0.50, 0.47)	(0.49, 0.48)

에너지 전이의 포화량에 의해 단일발광층 OLED의 휘도, 효율, CIE 색좌표의 특성이 변화함을 알 수 있었다. 녹색발광체인 C545T와 적색발광체인 DCJTb의 농도를 최적화한 단일발광층 OLED 소자는 6 V에서 3,169 cd/m²의 휘도와 8.42 cd/A의 높은 효율을 보였으며, 500 nm와 564 nm의 EL spectrum peak를 가졌으며, (0.43, 0.50)의 CIE 색좌표로 녹색과 적색이 혼합된 특성을 가지고 있다. 이는 OLED의 색혼합에서 발광층을 적층하는 방식이 아닌 형광도판트를 이용한 단일 발광층 OLED의 발광 기작과 광학적 특성의 연구로 다양한색의 조합을 단순한 소자의 구조에 적용할 수 있으며, 이를 이용하여 최근 풀컬러 OLED 디스플레이 산업 및 조명을 위한 백색 OLED의 백색광 효율과 휘도의 개선에 응용될 수 있는 가능성을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 RIC연구사업 (No. RIC연구4-2.)에 의해서 지원되었습니다.

참고문헌

[1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett.

51, 913 (1987).
 [2] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989).
 [3] 고영욱, 한국진공학회, 학술대회논문집, 제 30회 학술 논문발표회, pp103-103, 2006년 2월
 [4] W. C. Wu, H. C. Yeh, L. H. Chan, and C. T. Chen, Adv. Mater. **14**, 1072 (2002).
 [5] H. C. Yeh, L. H. Chan, W. C. Wu, and C. T. Chen, J. Mater. Chem. **14**, 1293 (2004).
 [6] C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, and K. P. Klubek, Thin Solid Films **363**, 327 (2000).
 [7] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature **395**, 151 (1998).
 [8] V. Cleave, G. Yahioglu, P. L. Barny, R. H. Friend, and N. Tessler, Adv. Mater. **11**, 285 (1999).
 [9] 권장혁, 한국진공학회, 학술대회논문집, 제 33회 하계 학술대회 pp225-225, 2007년 8월
 [10] C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, and W. E. Jones Jr., J. Phys. Chem. B **108**, 1537-1543 (2004).
 [11] P. Bhattacharya, Z. Mi, Proc. IEEE **95**, 9 (2007).
 [12] V.-E. Choong, J. Shen, J. Curless, S. Shi, J. Yang, and F. So, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 760 (2000).

Study on Optical Characteristics of Organic Light-emitting Diodes Using Two Fluorescence Dopants in Single Emissive Layer

Tae Gu Kim¹, Hwan Sool Oh¹, You-Hyun Kim², and Woo Young Kim^{2*}

¹*Department of Electronic Engineering, Kunkook University, Seoul 143-701*

²*School of Display Engineering, Hoseo University, Asan 336-795*

(Received February 23, 2010, Revised May 17, 2010, Accepted May 25, 2010)

Organic light-emitting diodes (OLEDs) with single emissive layer structures using two fluorescent dopants were fabricated and the device was composed of ITO / NPB (700 Å) / MADN : C545T - 1.0% : DCJTb - 0.3% (300 Å) / Bphen (300 Å) / LiF (10 Å) / Al (1,000 Å). C545T and DCJTb were functioned as green fluorescent dye and red fluorescent dye under MADN as host material. Concentrations of C545T and DCJTb was changed in emissive layer of MADN. Optimized OLED device using two fluorescence dopants shows emission efficiency of 8.42 cd/A and luminescence of 3169 cd/m² at 6 V with CIE color coordinate, (0.43, 0.50). Electroluminescence of optimized OLED showed two peak at 500 and 564 nm according to C545T and DCJTb. These results indicate that Förster energy transfer was from MADN to C545T and rather than to DCJTb continuously.

Keywords : OLED, Fluorescence, Dopant, Two colors, Förster energy transfer

* [E-mail] wykim@hoseo.ac.kr