

DCM2와 Rubrene이 첨가된 발광층 위치에 따른 적색 OLED의 발광 특성

정행윤¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Emission Characteristics of Red OLEDs in the Emitting Layer Position Doped with DCM2 and Rubrene

Haeng-Yun Jung¹ and Hal-Bon Gu^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received June 3, 2011; Revised July 22, 2011; Accepted July 23, 2011)

Abstract: In this study, we have fabricated the red OLED (organic light emitting diode). The basic device structure is ITO/hole transporting layer, TPD(500 Å)/red emitting layer, Alq3 doped with DCM2:rubrene(20 Å)/electron transporting layer, Alq3(M) (500 Å-M Å)/LiF(15 Å)/Al(1,000 Å). The thickness of electron transporting layer(500 Å-M Å) changed 0, 20, 40, 60 Å. Turn on voltage of the red OLED was 5 V, 6 V, 6.5 V and 7.5 V, respectively with electron transfer layer changed ratio. Luminance of red OLED was 4,504, 1,840, 1,490 and 1,130 cd/m^2 , respectively. Optimized electron transfer layer position changed ratio of the red OLED was 0 Å.

Keywords: Red OLED, Rubrene, DCM2

1. 서론

OLED (organic light emitting diode)는 간단한 구조와 자체발광, 그리고 넓은 시야각, 빠른 응답특성 등 많은 장점을 가지고 있는 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 일반적으로 OLED의 구조는 유리기판에 ITO (indium thin oxide)를 에노드로 사용하고 그 위에 유기물로 된 정공 주입층 (hole injection layer, HIL)과 정공 수송층 (hole transport layer, HTL)을 진공 증착 시킨 후 발광층, 그 위에 전자 수송층 (electron transport layer, ETL)과 전자 주입층 (electron injection layer, EIL)을 증착시킨 후 Al 이나 Au, Ag 등과 같은 일함수가 낮은 금속을 캐

소드 전극으로 사용하는 구조로 구성되어 있다 [1,2].

OLED는 1963년 Pope [3] 등에 의해 유기물인 안트라센 단결정에서 처음 발견되었다. 그 이후로 여러 가지 OLED 소자가 제작되었으나 수 백 볼트 정도의 고전압을 인가하여야 발광되는 단점이 있어 실용성에는 문제가 있었다 [4].

저분자 발광 재료를 이용한 OLED는 현재 상용화 단계에 있으며, 기존의 대표적인 평판 디스플레이인 LCD (liquid crystal display)와 PDP (plasma display panel)를 대체할 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 저분자 OLED의 특징으로는 물질의 합성이 용이하며, 다층 박막 구조의 형태로 제작이 간단하다.

전류구동 소자인 OLED는 전극으로부터 발광층까지

a. Corresponding author: hbgu@chonnam.ac.kr

다층 박막을 통해 전자와 정공의 주입과 이동, 그리고 발광층에서 엑시톤 (exciton)의 형성과 재결합에 의하여 밴드 갭 에너지에 해당하는 고유의 빛을 발산한다.

다층 구조의 OLED에서 캐리어의 주입과 이동은 전극과 캐리어 수송 재료의 종류 및 이들 간의 계면 상태에 따라 크게 영향을 받는다 [5]. 일반적으로 OLED 소자에서는 한 가지 종류의 유기발광재료를 사용하여 원색인 적색, 녹색, 청색의 발광 빛을 구현한다. 하지만 적색 OLED소자의 경우 한 가지의 유기발광재료만을 첨가한 경우에는 적색특성을 가지는 OLED 소자를 구현하기 어렵기 때문에 두 가지의 유기발광재료를 사용하여 색순도 및 휘도, 발광특성을 개선하였다 [6].

본 연구에서는 진공 증착법을 이용하여 TPD/Alq3/DCM2:rubrene 도핑 두께 20 Å을 발광층에서 위치 변화에 따른 전기적·광학적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

적색 OLED 소자를 제작하기 위하여 표면저항이 10 Ω/□인 ITO glass를 20×20 mm의 크기로 만들었다. ITO 표면의 불순물 제거를 위해 아세톤, 이소프로필알콜 및 증류수 등을 사용하여 초음파 세척을 각각 15분 간 실시하였다. 사진 식각공정을 이용하여 ITO를 에칭하였으며, O₂ 플라즈마 처리를 하였다.

O₂ gas 주입량을 50 sccm 주입하였고, pressure는 100 mtorr, RF power는 25 W를 주입하였으며, 시간은 5분 간 O₂ 플라즈마 처리를 하였다. O₂ gas 주입량을 50 sccm 주입하였고, pressure는 100 mtorr, RF power는 25 W를 주입하였으며, 시간은 5분 간 O₂ 플라즈마 처리를 하였다. OLED 소자의 제작에서 플라즈마 처리는 ITO 표면의 오염제거 및 면 저항, 표면 거칠기, 그리고 투과율을 향상시키고 ITO와 유기박막의 접착력을 개선시켜 준다. 이 후 유기물을 고진공상태 3×10⁻⁶ torr가 되도록 유지하였다.

정공 수송층인 TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine)를 400 Å으로 고정하여 증착하였다. 증착률을 0.5~1 Å/sec로 일정하게 유지하였다. 다음으로 전자 수송층과 발광층의 역할을 하는 Alq3(host, Tris(8-hydroxyquinoline)aluminium)와 DCM2(4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9

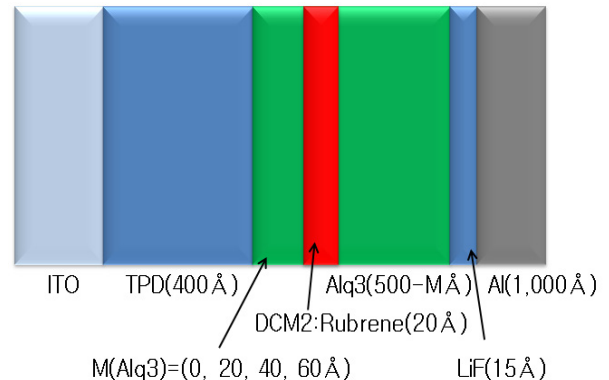


Fig. 1. Structure of red organic light emitting diode.

-enyl-4H-pyran), rubrene((5,6,11,12)-Tetraphenylphthalocene)을 DCM2와 rubrene은 1:1 비율로 증착속도를 각각 0.2 Å/sec으로 하였고, Alq3와 DCM2, rubrene의 증착속도를 6:1 비율로 하여 동시에 증착하였다.

Alq3는 500 Å으로 고정하여 증착하였고, 위치변화의 단위를 M으로 정의하였으며, TPD와 Alq3의 계면층에서 음극층 방향 (M)Alq3= 0, 20, 40 및 60 Å으로 하여 위치를 변화하여 DCM2:rubrene을 20 Å으로 고정하여 증착하였다.

증착 후 소자를 음극 증착용 마스크로 옮겨 전자 주입층 역할을 하는 LiF를 0.5 Å/sec 낮은 증착속도로 고정하여 15 Å의 박막을 증착하였고, 음전극인 Al은 높은 증착 온도에 의한 유기물 손상 방지를 위하여 증착 두께가 200 Å이하에서는 증착률 3 Å/sec 이상의 증착률로 증착하였고, 200 Å이상에서는 증착률 10~15 Å/sec 증착속도로 1,000 Å 증착하였다.

그림 1은 ITO/TPD/Alq3:DCM2:rubrene 20 Å/LiF/Al 구조이며, 발광층에서 DCM2:rubrene 20 Å의 도핑 위치에 따른 소자의 구조이다.

소자의 발광 특성, 스펙트럼 및 발광세기 등은 JBS International사의 IVL-300을 이용하여 전기적·광학적 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Alq3에 DCM2:rubrene 20 Å 두께로 도핑된 소자의 발광층에서 위치 변화에 따른 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

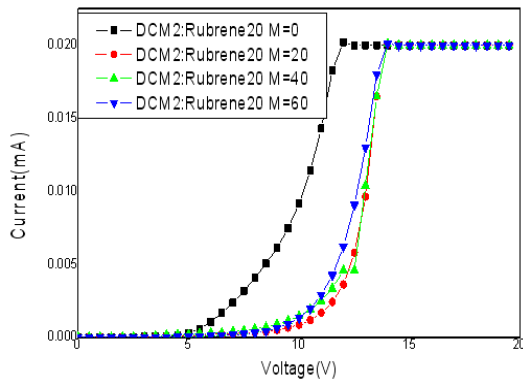


Fig. 2. Voltage-current characteristics of red OLED.

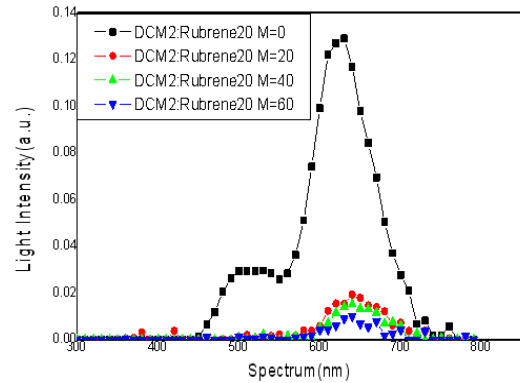


Fig. 4. Spectrum of red OLED.

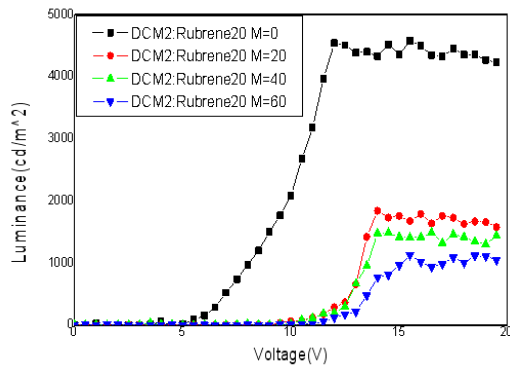


Fig. 3. Voltage-luminance characteristics of red OLED.

도핑 된 위치 변화를 TPD와 Alq3의 계면에서 음극층 방향 $M = 0, 20, 40$ 및 60 \AA 으로 하였고, 위치 변화에 따른 동작전압은 5, 6, 6.5 및 7.5 V로 측정되었다.

동작 전압은 TPD와 Alq3의 계면에서의 위치가 $M = 0 \text{ \AA}$ 일 때 5 V로 가장 낮았고, 위치가 음극층 방향으로 점점 변화에 따라 동작전압이 높아짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 도핑된 위치변화가 $M = 0 \text{ \AA}$ 일 경우 TPD의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위로부터 rubrene의 HOMO 준위로 정공이 직접 주입되어 rubrene의 엑시톤 형성에 기여하는 것과 위치변화를 $M = 20, 40, 60 \text{ \AA}$ 으로 변화시키면 Alq3로부터 rubrene으로 에너지가 전달되어 엑시톤 형성에 기여하는 차이를 들 수 있다. 이는 위치변화를 시킴으로써 TPD에서 Alq3 정공이 주입되는 과정에서 TPD와 Alq3의 HOMO준위 사이의 에너지 차이

를 극복하지 못하고 계면에 축적되거나 계면 근방에 존재하는 결함에 의해 포획되어 소멸되어 정공과 전자의 이동 균형이 맞지 않아 위치변화를 음극층 방향으로 이동할수록 동작전압이 올라가는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 DCM2:rubrene 20 \AA 위치가 $M = 20, 30 \text{ \AA}$ 의 전압 10.5 V의 지점과 위치 $M = 20, 40 \text{ \AA}$ 의 전압 12.5 V 지점에서 전류 역전 현상이 일어났다.

부분적인 전류의 역전현상은 저전압에서는 유기 분자 내에 존재하는 다양한 트랩에 의해서 전하들이 포획되어 전류의 흐름을 억제하여 전류밀도가 낮고, 더 높은 전계에서는 트랩에 전하가 채워지기 때문에 전류가 증가하게 되어 고전계에서는 공간전하 제한 전류 특성이 나타나며 더욱 전압을 증가시키면 전류가 급격히 증가한 것이다.

그림 3은 DCM2:rubrene 20 \AA 두께로 도핑된 소자의 발광층에서 위치 변화에 따른 휘도 특성을 나타내는 그래프이다. Alq3(M) = 0, 20, 40 및 60 \AA 으로 하였고, 위치 변화에 따른 휘도 특성은 각각 12 V에서 $4,504 \text{ cd/m}^2$, 14 V에서 $1,840 \text{ cd/m}^2$, 14.5 V에서 $1,490 \text{ cd/m}^2$, 15.5 V에서 $1,130 \text{ cd/m}^2$ 으로 측정되었다.

위치 변화를 음극층 방향으로 점점 이동함에 따라 휘도는 감소하는 경향을 보였고, 전류-전압 특성에서 동작전압은 위치 변화가 음극층 방향으로 이동함에 따라 높았지만, 전류는 전압이 높아질수록 Alq3(M) = 60, 40, 20 \AA 순으로 더 낮았다. 낮은 전류 밀도에서 더 높은 발광을 하였다. 이는 낮은 열손실로 인한 높은 발광으로 보인다. 또한, TPD의 HOMO 준위와

Alq3의 HOMO 준위사이의 에너지에 의해서 위치변화가 더 적을수록 포획되어 소멸되던 정공들이 감소하여, 정공과 전자의 재결합이 더 많이 이루어지게 됨으로 발광에 기여한 것으로 생각된다.

그림 4는 본 실험에서 DCM2:rubrene 20 Å도핑 두께로 발광층의 위치 변화에 따른 스펙트럼 특성을 나타내었다. 12 V 기준으로 하여 도핑된 위치에 따라 $M=0$ Å일 때, 중심파장이 630 nm이고, $M=10, 20, 30$ Å일 때는 640 nm로 관측 되었다.

TPD층으로부터 주입된 정공과 Alq3층에 존재하는 전자가 결합하여 형성된 Alq3 엑시톤은 형성된 위치에서 바로 재결합하여 발광에 기여하는 것이 아니라 확산에 의하여 이동된 후 발광에 기여하게 된다. 이때 Alq3 엑시톤의 확산 거리는 약 20 nm 정도로 알려져 있다 [7]. DCM2:rubrene 20 Å의 도핑 위치를 음전극으로 부터 가까운 위치에 첨가되면 Alq3의 엑시톤 에너지를 전달받아 형성된 rubrene의 엑시톤 에너지가 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의하여 음전극으로 에너지를 손실하기 때문에 발광에 기여하지 못하는 현상이 발생한다 [8]. 그러나 본 실험에서 제작된 소자의 위치가 음전극으로 부터 40 nm이상 떨어져있기 때문에 음전극에 의한 엑시톤의 소광 효과는 고려하지 않아도 된다. 하지만 위치가 음전극방향으로 이동됨에 따라 DCM2에 의한 발광 세기가 감소된다. 또한 Alq3의 발광 세기도 감소하였다. 이는 TPD와 Alq3의 경계면에서 음극층 방향으로 이동할수록 TPD에서 Alq3의 정공의 주입이 감소됨으로 엑시톤 형성이 낮아지기 때문이다. 또한 510 nm에 관측된 세기는 전자 수송층으로도 사용되고, 녹색 발광층으로도 사용되는 Alq3의 발광 세기가 관측되는 원인중 하나로 유기물에서 전자와 정공의 이동도 차이를 들 수 있다. 대부분의 유기물 내에서 정공이 전자보다 이동도가 빠르기 때문에 발광층에서만 정공과 전자의 재결합이 이루어지는 것이 아니라 발광층을 지나 재결합하지 못하거나 포화상태의 정공들이 발광층을 지나 전자 수송층에서 재결합을 하면서 Alq3의 발광 세기가 관측된 것으로 보인다.

그림 5는 동작전압에 따른 CIE 색도좌표를 나타낸다. 그림 5에서 (a)는 DCM2:rubrene 도핑 두께 20 Å으로 위치가 $M=0$ Å일 때 적색유기발광소자 색도좌표로써 동작전압 5 V와 12 V일 때 (0.684,0.316), (0.573, 0.377)이다. (b)는 위치가 Alq3(M)= 20 Å일 때 동작전압 6 V와 12 V일 때(0.663,0.334), (0.560, 0.369)이다. (c)는 위치가 $M=40$ Å일 때 동작전압 6.5 V와 12 V

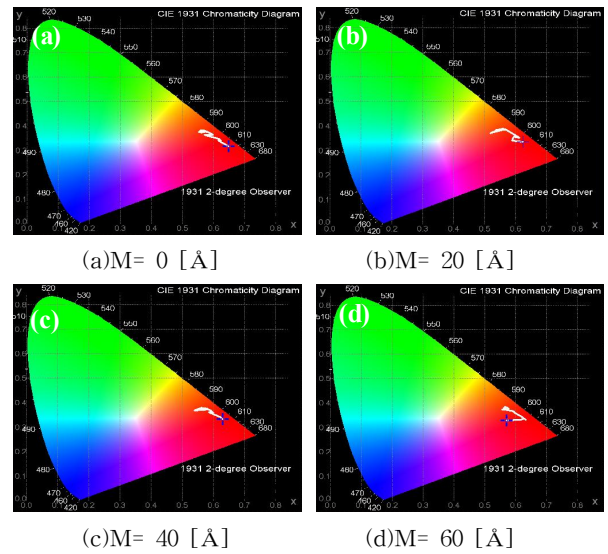


Fig. 5. CIE color coordinates of red OLED. (a) Emitting layer position of $M=0$ Å color coordinate chart, (b) emitting layer position of $M=20$ Å color coordinate chart, (c) emitting layer position of $M=40$ Å color coordinate chart, and (d) emitting layer position of $M=60$ Å coordinate chart, respectively.

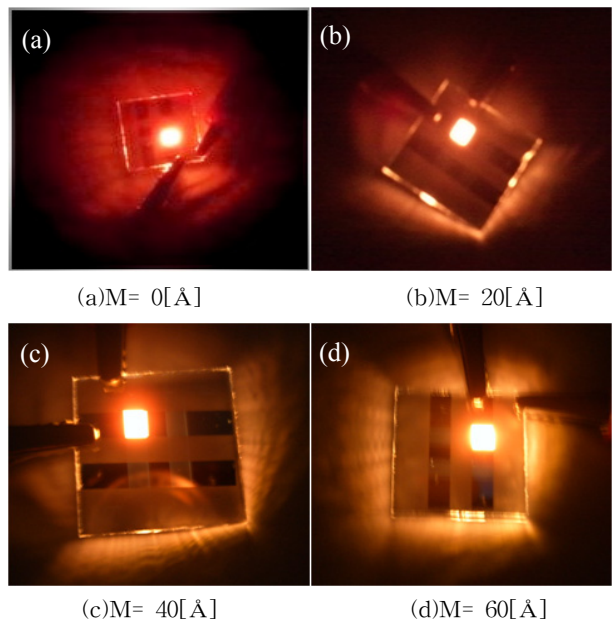


Fig. 6. Emitting images of red OLED. (a) Light emission of $M=0$ Å at 12 voltage, (b) light emission of $M=20$ Å at 12 voltage, (c) light emission of $M=40$ Å at 12 voltage, (d) light emission of $M=60$ Å at 12 voltage.

일 때(0.655, 0.335), (0.537,0.373)이다. 그리고 (d)는 위치가 $M=60 \text{ \AA}$ 일 때 동작전압 7.5 V와 12 V일 때 (0.595,0.328), (0.584,0.381)의 색좌표 값을 나타내었다. DCM2:rubrene 20 \AA 도핑 두께의 위치 M 이 변화할수록 황색 영역으로 이동함을 볼 수 있다.

그림 6은 ITO/TPD/Alq3(DCM2:rubrene 20 \AA)/LiF/Al 소자의 도핑 위치 $M=0, 20, 40$ 및 60 \AA 의 12 V에서 구동하여 측정된 적색 OLED 소자의 발광사진을 나타낸다.

4. 결론

본 연구는 ITO기판에 TPD 400 \AA , Alq3 500 \AA , LiF 15 \AA 그리고 Al을 1,000 \AA 으로 고정된 뒤 Alq3에 DCM2:rubrene의 도핑 두께를 20 \AA 으로 고정하여 TPD와 Alq3의 계면층에서 음극층 방향으로 Alq3($M=0, 20, 40$ 및 60 \AA 위치 변화를 주어 소자를 제작하여 측정하였다.

DCM2:rubrene의 도핑 위치에 따라 동작전압은 5, 6, 6.5 및 7.5 V로 측정 되었고, 최고 휘도는 12 V에서 $4,504 \text{ cd/m}^2$, 14 V에서 $1,840 \text{ cd/m}^2$, 14.5 V에서 $1,490 \text{ cd/m}^2$, 15.5 V에서 $1,130 \text{ cd/m}^2$ 측정되었다.

위치 변화를 음극층 방향으로 이동함으로써 휘도는 감소하는 경향을 보였고, 전류-전압 특성에서 동작전압은 위치의 거리가 늘어남에 따라 높았지만, 전류는 전압이 높아질수록 위치거리가 60, 40, 20 \AA 순으로 더 낮았다. 또한 낮은 전류 밀도에서 더 높은 발광을 하였다. 이는 낮은 열손실로 인한 높은 발광으로 보인다. 그리고 TPD의 HOMO 준위와 Alq3의 HOMO 준위사이의 에너지에 의해서 위치가 TPD와 Alq3의 계면층에서 거리가 가까울수록 포획되어 소멸되던 정공들이 감소하여, 정공과 전자의 재결합이 더 많이 이루어짐으로 발광에 기여한 것으로 생각된다. 또한 전자 수송층에서의 재결합을 방지하기 위해 정공저지층 물질을 사용하면 소자의 색순도와 효율을 향상시킬 수 있을 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] S. J. Martin, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, and A. B. Walker, *J. Phys.*, **14**, 9925 (2002).
- [2] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [3] M. Pope, H. P. Kallman, and P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- [4] W. Helfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2902 (1965).
- [5] T. P. Nguyen and P. Destruel, *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*, **1**, 90 (2003).
- [6] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, and T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1682 (1999).
- [7] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York and Oxford, 1999) p. 1198.
- [8] M. Pope, and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York and Oxford, 1999) p. 320.