

디시아노메틸렌과 스쿠아리리움 색소 도핑 유기 LED의 전기 발광 기구 및 특성

논문
12-10-13

EL Mechanism and Properties of Organic LED Doped with DCM and Sq Dye

김형권*, 이덕출**

(Hyeong-Gweon Kim* and Duck-Chool Lee**)

Abstract

To obtain highly pure red emission, we prepared Organic light-emitting-diode(OLEDs) with a fluorescent dye-doped emission layer(Alq3) by vapor deposition method. The OLED has a double-layer structure. The hole transporting layer is a triphenyl diamine(TPD), and the emission layer consists of Aluminum quinoline(Alq3) doped with squarylium(Sq) and dicyanomethylene(DCM) dye. We discussed the electroluminescence(EL) and electrical properties with doping concentration. EL spectra of the specimens with two dyes doped emission layers do not show the peak due to DCM(560nm) and Alq3(520nm), and only the EL spectra from Sq(670nm) can be observed at Sq(10mol%)-doped Alq3 LED. Because DCM molecules act as a energy transfer site in Alq3 molecules, EL efficiency and Luminance of DCM molecular and Sq-doped specimen are 2~3 times higher than those of only Sq-doped specimen. The energy transfer process from Alq3 to Sq through DCM is thought to exit in the Sq and DCM doped Alq3 LED.

Key Words(중요용어) : Organic light-emitting-diode(유기발광소자), red emission(적색발광), double-layer structure(2층구조), two dyes doped emission layers(2종 색소 도핑 발광층)

1. 서 론

유기물질이 발광을 한다는 것은 오래 전부터 알려져 왔으며[1], Tang등은 캐리어 운송재료와 형광색소로 구성되는 유기 LED를 발표하였다[2, 3]. 그것은 10V이하의 전압에서도 높은 휘도를 내고, 평면발광을 하며, 유연성이 있으며, 청색, 녹색, 적색을 쉽게 얻을 수 있는 특징을 갖는다. 또한 진공증착이나 캐스트법과 같은 비교적 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

세라믹 반도체 LED은 전극으로부터 벌크로 주입된 캐리어가 전자-정공쌍을 형성하면서 재결합을 하지만 유기 LED의 발광은 인가 전계에 의해 주입되는

캐리어가 이동하여 여기자를 형성하여 전자와 정공이 재결합하면서 발생한다는 다른 점이 있다. 또한 발광 효율과 발광색의 선택도 간단하다는 특징을 갖는다.

유기LED의 발광색을 변화시키는 방법에는 두 가지가 있다. 그중 하나는 발광층 재료인 Alq3대신에 원하는 색의 PL를 갖는 재료를 발광층으로 사용하는 방법[4]과 다른 하나는 발광층의 호스트재료에 적당한 색소를 도프시키는 방법이다[3]. 후자의 방법은 유기재료 단독으로는 결정화가 빨리 진행되어 안정한 막이 형성되지 않는 재료, 농도소광 때문에 발광할 수 없는 재료 등도 안정성 있는 호스트 재료 중에 분산시킴으로서 발광재료 선택의 폭을 넓힐 수 있다. 또 호스트재료보다 형광양자효율이 큰 게스트재료를 이용하면 휘도와 효율의 개선도 가능하다. 또한 호스트 발광층에 게스트재료로서 형광색소를 도프하여 전기적 특성과 유기LED의 발광특성을 분석할 수 있다[5].

스쿠아리리움 색소(Sq)는 높은 형광(PL)양자율을 갖는 재료이지만[6], Sq는 강한 농도소광을 갖기 때

* : 인하대학교 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 253, Fax : 032-863-5822 E-mail : g9741112@inhavision.inha.ac.kr)

** : 인하대학교 전기공학과
1999년 7월 2일 접수, 1999년 9월 4일 심사완료

문에 도핑방법을 이용하여야만 한다. 따라서 호스트 발광재료로서 Alq3를 사용하여 진공증착법을 이용하여 소자를 작성한 결과 적색발광을 보이는 Sq14 mol% 도핑 한 시료의 경우 10cd/m²미만의 휘도와 1 × 10⁻⁴ lm/W의 발광효율을 나타내었다[5].

Alq3의 발광영역이 Sq의 광 흡수 영역과는 달라 낮은 특성을 보이는 것으로 Sq색소에 에너지 전달이 효과적으로 일어날 수 있도록 하여야 한다. Tang [3] 및 Mori[7]등에 의한 보고에 의하면 Alq3에 DCM이 도핑되면 휘도 및 발광효율이 증가되며 발광 영역이 Alq3에 의한 520nm부근의 발광피크가 580 nm부근으로 이동함을 보이고 있다.

본 연구에서는 Alq3를 이용한 유기 LED보다 발광영역이 장파장 영역에 있는 DCM도핑 Alq3 LED를 호스트층으로 이용하여 이 호스트 재료가 Sq에 에너지 전달을 일으킬 수 있도록 설계하여 그에 따른 전기발광특성기구와 제반 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정 방법

2.1 시편의 작성

실험에 사용한 정공운송층재료와 발광층재료는 각각 방향족 디아민유도체(TPD : N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methyl phenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine)와 알루미눔퀴놀린 착체(Alq3 : tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)를 사용하였다. 적색발광을 위해 발광층에 도핑하는 게스트 재료로서 스쿠아리리움 색소(Sq : bis[1-methyl-3,3'-dimethyl-2-indorindiyl methyl] squaraine), 발광영역을 장파장으로 이동시키고 발광효율을 증가시키기 위하여 디시아노메틸렌(DCM : 4-dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran)을 사용하였다. 그림 1에 사용한 시료의 화학구조를 나타내었다.

소자는 발열원으로서 할로젠램프의 복사열을 이용하는 진공증착법에 의해 다윈 증착 하여 제조하였다. 글라스의 위에 30Ω/□의 저항율을 갖는 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 전자빔증착법에 의해 형성한 기판을 사용하였으며, 그 기판 위에 TPD와 Alq3를 온도 컨트롤러와 수정진동자마두께 측정장치를 이용하여 각각 0.2nm/sec의 증착속도로 증착하였다. DCM과 Sq색소의 도핑은 소자구조에 따라서 Alq3와 공증착하였다. 음극금속으로서는 AlLi합금을 사용하였다. 이때의 상하부의 전극면적은 모두 2 × 2mm²로 하였다. 그림 2에 실험에 사용한 시편의 구

조를 나타내었다.

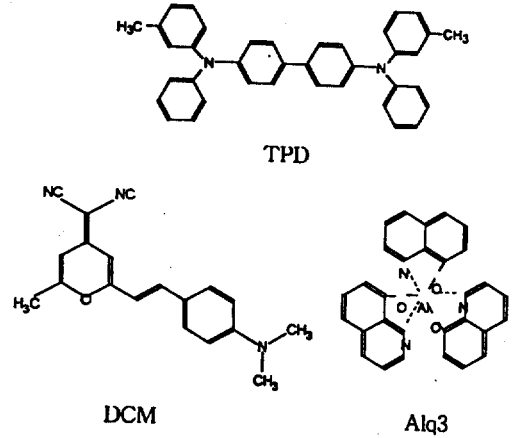


그림 1. 실험에 사용한 TPD, Alq3, DCM, Sq의 화학구조

Fig. 1. The chemical structure of TPD, Alq3, DCM and Sq

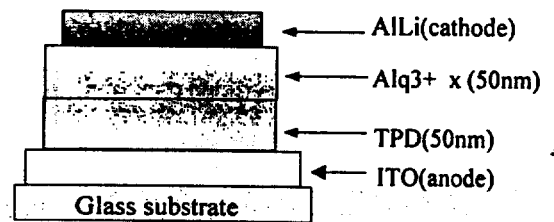


그림 2. OLED 소자의 구조

Fig. 2. The structure of OLED device

2.2 측정방법

전류-전압-휘도특성은 source measurement unit (SMU : Keithley, model 238)와 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정

시스템은 퍼스널컴퓨터(PC)와 SMU를 GP-IB인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RS-232C에 의해 PC와 연결하여 전류, 전압 그리고 휘도를 동시에 측정하였다. 인가전압의 전압상승율은 0.5V/0.5sec이었다.

전기발광스펙트럼의 측정에는 멀티광검출기(HAMAMATSU, PMA-10)를 이용하였다. 측정시스템은 분광기와 멀티채널검출기를 일체화한 분광기헤드(M4197)와 컨트롤러(C4196)로 구성하였다. 조작은 PC의 키보드로 행하였으며, 전압 및 전류의 인가는 SMU를 수동으로 조절하였다. 모든 측정은 진공 중(2×10^{-6} Torr)에서 행하였다.

흡수스펙트럼은 분광광도계(HITACHI, U-3000)를 이용하였으며, 형광스펙트럼은 분광형광광도계(JISCO, FP-777)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발광특성

그림 3은 DCM박막과 Sq박막의 자외선(UV)흡수스펙트럼과 Alq3의 형광(PL)스펙트럼을 나타낸다. Alq3의 형광스펙트럼은 DCM박막의 흡수스펙트럼의 안에 넓은 면적으로 겹쳐있으나, Sq박막의 흡수스펙트럼에는 짧은 파장영역 부분이 적은 면적으로 겹쳐 있음을 알 수 있다. Tang[3]의 보고에서 보던 DCM이 도핑된 Alq3 LED는 발광효율이 증가되는데 이것은 DCM으로부터 Alq3으로 에너지전달과정

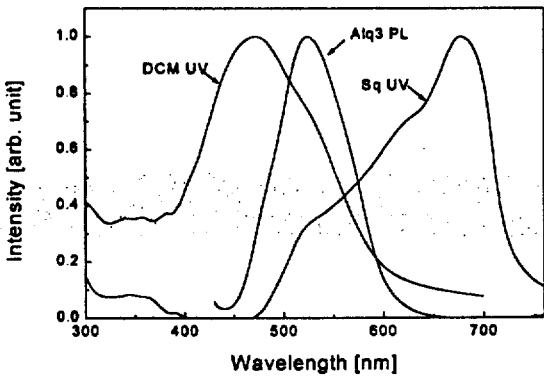


그림 3. Alq3의 형광스펙트럼과 DCM, Sq박막의 UV 흡수 스펙트럼
Fig. 3. UV absorbance spectra of DCM and Sq thin film and PL spectrum of Alq3

이 있음을 암시하는 것으로 생각된다. 따라서 DCM은 증감제(sensitizer)로서 작용할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 Sq는 Alq3으로 에너지 전달과정이 적을 것으로 예상할 수 있다.

그림 4는 Alq3, Alq3+DCM(0.5mol%), Alq3+Sq(0.5mol%)시편의 발광 스펙트럼을 나타낸다. Alq3의 최대 발광 피이크는 520nm로서 녹색의 발광을 나타내며, Alq3+DCM박막의 최대 발광 피이크는 570nm로 적색이 섞인 오렌지색의 발광을 나타내었다. 그리고 Alq3+Sq의 최대 발광 피이크는 670nm부근의 적색발광을 나타내었다. 이것은 도핑된 DCM, Sq에 의한 발광이 추가 되기 때문으로 생각되며, 발광스펙트럼은 Alq3의 박막보다 광학적 에너지 밴드 갭이 작은 DCM, Sq의 도핑에 기인하여 박막의 스펙트럼이 장파장으로 이동하였음을 알 수 있다.

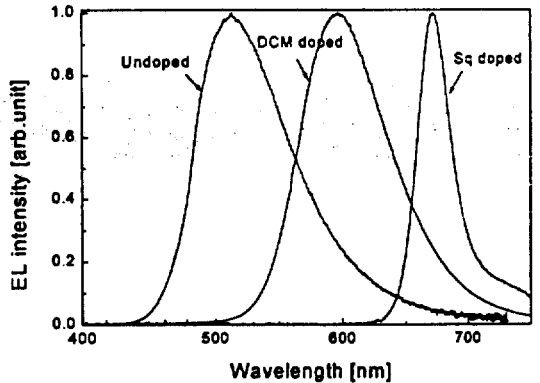


그림 4. Alq3, Alq3+DCM(0.5mol%), Alq3+Sq(0.5mol%) 시편의 발광 스펙트럼
Fig. 4. EL spectra of Alq3, Alq3+DCM(0.5mol%), and Alq3+Sq(0.5mol%) specimens

그림 5에는 그림4의 시편에 있어서의 휘도 특성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 0.1A/cm²의 전류 밀도에서 Alq3만의 시편은 2900cd/m², DCM이 도핑된 시편이 6400cd/m², Sq가 도핑된 시편이 11cd/m²의 휘도를 나타내고 있다. DCM이 도핑된 시편이 Alq3만의 시편보다 휘도가 높으며, Sq가 도핑된 시편은 Alq3만의 시편보다도 낮아진 것은 그림 3에서 알 수 있듯이 DCM이 Alq3에 에너지전달을 일으켜 발광효율을 증가시키는 증감제의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. Sq는 반대로 발광이 감소하였

는데, 이것은 Sq의 도핑에 의해서 주입된 캐리어가 Sq에 포획되고 농도소광이 일어나 발광강도가 낮아짐을 알 수 있었다[5].

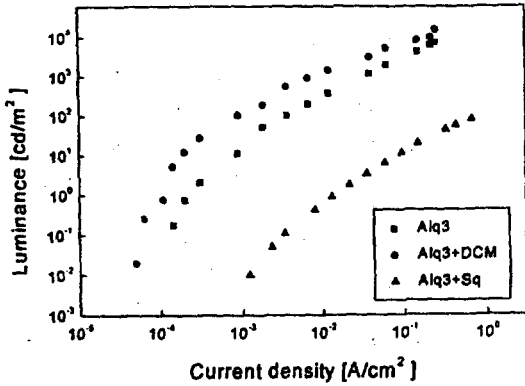


그림 5. Alq3, Alq3+DCM(0.5mol%), Alq3+Sq(0.5mol%) 시편의 휘도 특성

Fig. 5. EL spectra of Alq3, Alq3+DCM(0.5 mol%), and Alq3+Sq(0.5mol%) specimens

이것으로 휘도를 증가시키기 위해서는 Sq색소를 게스트 물질로 하여 도핑한 결과 호스트 물질로서는 Alq3가 적당하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 적색 발광은 얻을 수 있었다. 또한 DCM과는 달리 에너지 전달에 의한 발광과정을 거칠 수 없다는 것을 알 수 있었다.

DCM만의 도핑에 의해서는 순도 높은 적색을 얻을 수 없기 때문에 DCM의 도핑으로 발광영역을 장파장으로 이동시킨 Alq3+DCM(0.5mol%)의 시편을 호스트재료로 하고, 순도 높은 적색을 얻은 Sq색소를 도핑함으로써 Alq3으로부터 DCM을 경유하여 Sq로 에너지 전달이 발생되어, 적색발광과 발광효율의 증가를 위해 Sq 5mol%, 10mol%, 15mol%를 DCM 0.5 mol%와 함께 도핑한 ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15mol%)+DCM(0.5mol%)/AlLi의 구조로서 발광특성의 Sq도핑농도 의존특성을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 전류밀도는 25mA/cm²이었다.

Sq(5mol%)와 DCM(0.5mol%)가 도핑된 Alq3 LED는 DCM에 의한 발광피크 570nm와 Sq에 의한 발광 피크 667nm가 관찰되었으며, Sq의 도핑량 증가에 따라 DCM에 의한 피크는 없어지고 발광 최대피크는 장파장영역으로 각각 667nm(Sq 5mol%도프), 670nm(Sq 10mol%도프), 679nm(Sq 15mol%도프)로 이

동하며, 발광강도는 감소함을 알 수 있다. 이것은 Sq 색소의 높은 에너지준위에서의 발광성분은 줄어들고 농도소광이 발생하는 것에 기인한다고 할 수 있다.

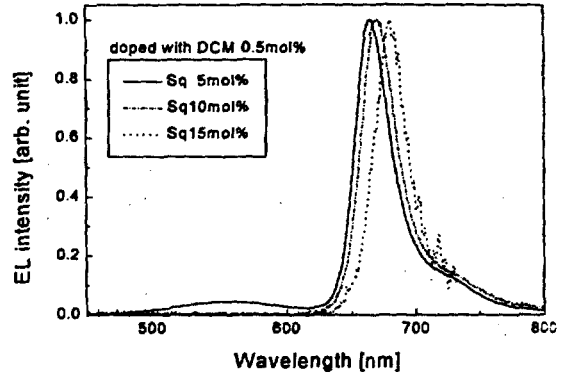


그림 6. ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15mol%)+DCM(0, 0.5mol%)/AlLi 시편의 발광특성

Fig. 6. EL characteristics of ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15mol%)+DCM(0, 0.5mol%)/AlLi specimens

3.2 휘도 및 발광효율특성

그림 7에는 ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15 mol%)+DCM(0, 0.5mol%)/AlLi 구조의 시료를 전류 밀도에 따른 휘도특성에 대해서 나타내었다. 그림에서 0.1A/cm²의 전류밀도에서 휘도는 Sq의 도핑농도가 5mol%인 경우 약 12cd/m², DCM을 함께 도핑한 시료는 40cd/m²이었다. Sq의 농도가 10mol%인 경우 1.1cd/m², DCM을 함께 도핑한 시료는 2.2cd/m²이었다. Sq의 농도가 15mol%인 경우는 약 0.3cd/m²으로 DCM을 함께 도핑한 시료와 도핑하지 않은 시료는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 Sq색소의 도핑농도가 증가함에 따라 DCM도핑의 효과는 적어짐을 알 수 있다. 이것은 Sq색소의 농도가 높은 경우에는 DCM의 에너지 전달 효과가 일어나기 전에 주입된 캐리어들이 Sq색소의 준위를 통해 음극으로 직접 이동하기 쉬워짐에 따른 결과라고 생각할 수 있다.

그림 8에는 그림 7 시료에 대한 전류밀도에 따른 발광효율특성을 나타내었다. 여기에 나타낸 발광효율은 다음과 같은 식을 이용하였다[8].

$$\eta[\% / W] = \pi \cdot L[cd/m^2] / (V[V] \cdot J[A/m^2])$$

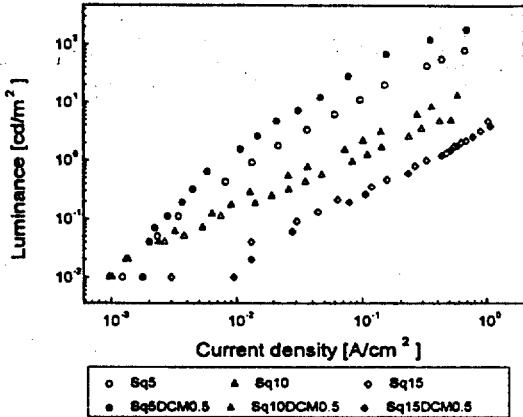


그림 7. ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15md%)+DCM(0, 0.5md%)/AlLi 시편의 전류밀도에 따른 휘도특성

Fig. 7. The luminance vs. current density characteristics of ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15md%)+DCM(0, 0.5md%)/AlLi specimens

여기서 η 는 발광효율, L은 휘도, V는 인가전압, J는 전류밀도이다.

0.1A/cm²의 전류밀도에서 Sq 5md%도핑시료에서 DCM이 도핑된 시료는 약 6.5×10^{-3} lm/W, 미도핑시

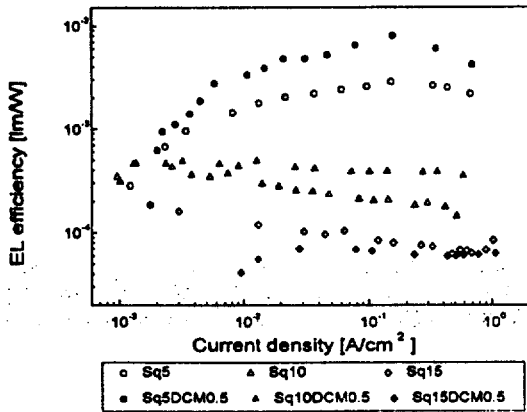


그림 8. ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15md%)+DCM(0, 0.5md%)/AlLi 시편의 전류밀도에 따른 발광특성

Fig. 8. The EL efficiency vs. current density characteristics of ITO/TPD/Alq3+Sq(5, 10, 15md%)+DCM(0, 0.5md%)/AlLi specimens

료는 약 2.7×10^{-3} lm/W이고 Sq 10md% 도핑시료에서 DCM이 도핑된 시료는 약 3.9×10^{-4} lm/W, 미도핑시료는 약 2×10^{-4} lm/W이며, Sq 15md%시료에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

3.3 에너지 다이어그램을 이용한 고찰

그림 9에는 전극으로 사용한 ITO투명전극과 AlLi 금속의 일함수와 함께 TPD, Alq3, DCM, Sq 유기재료의 HOMO, LUMO준위를 나타내었다. 여기서 금속의 일함수와 유기 물질의 이온화 포텐셜은 대기분위기형 자외선 광전자 분석장치(atmosphere ultraviolet photoelectron analysis device) (RIKEN, AC-1)를 이용하였다.

Sq와 DCM의 HOMO, LUMO준위는 Alq3의 HOMO, LUMO준위의 내측에 있다. 특히 Sq의 HOMO준위는 LUMO준위에 비해 Alq3에 대해서 깊은 위치에 있으며, TPD보다도 낮은 위치에 있다.

Sq의 도핑량이 저 농도인 경우 Alq3의 HOMO, LUMO준위의 정공, 전자는 Sq와 DCM의 HOMO, LUMO준위에 트랩되고 DCM으로부터 Alq3로의 에너지 전달이 일어나 발광효율이 증가하게 된다. 그러나 Sq의 도핑량이 고 농도인 경우 Alq3에 Sq색소가 분산되어 연속 벌크로서 작용하기 때문에 Alq3로 주입되어 이동하는 캐리어(정공)는 Alq3로 이동하지 못하게 된다. HOMO준위가 낮은 Sq의 연속 벌크를 통하여 직접 음극전극으로 이동하는 정공과 TPD측으로 이동하는 전자가 증가하여 재결합 확률이 낮아진다. 따라서 DCM으로부터 Alq3에 에너지가 전달되지 못하고 Sq색소만의 발광이 나타난다.

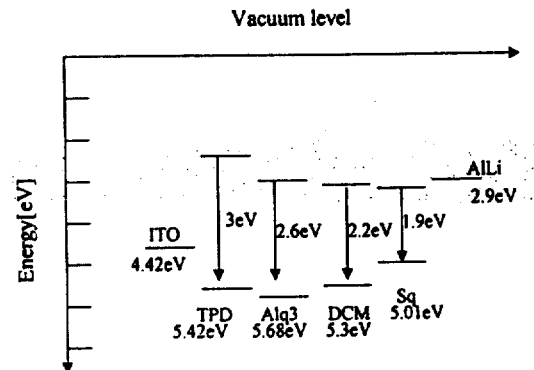


그림 9. ITO, TPD, Alq3, DCM, Sq, AlLi의 에너지 다이어그램

Fig. 9. The energy diagram of ITO, TPD, Alq3, DCM, Sq and AlLi

이것은 Alq3의 HOMO준위에 정공이 효율 좋게 주입되지 못하기 때문에 Alq3의 HOMO, LUMO준위에서의 재결합이 감소한다. 따라서 에너지 이동을 발생하는 여기자의 생성도 줄어 Sq의 발광도 증가하지 않는다. 즉 Alq3의 정공블로킹의 효과가 작아져 전극으로 직접 정공이 이동하기 쉽게 되기 때문에 전류밀도가 증가하고 재결합 확률을 낮게 만들어 휘도 및 발광효율이 낮아짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 순도 높은 적색발광을 얻기 위하여 전공 운송층으로는 트리페닐 디아민(TPD), 발광층 으로서는 스쿠아리리움(Sq)과 디시아노메틸렌(DCM)을 Alq3에 도핑시킨 2층형 유기LED를 진공 증착법에 의해 제조하여 도핑 농도에 따른 전기 발광 과 전기적 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DCM의 첨가에 의해 Alq3 유기 발광 소자의 발광스펙트럼은 장파장영역으로 이동하였으며, DCM분자는 Alq3 분자 내에서 에너지전달 싸이트로 작용하기 때문에 DCM 도핑시료의 EL효율과 휘도는 도핑하지 않은 시료보다 2~3배 높았다. Sq의 첨가는 순도 높은 적색발광을 나타내었으나 발광효율이 낮아짐을 알았다.

2) 발광층에 Sq10mol%와 DCM을 함께 도핑한 시편에서 DCM과 Alq3의 발광 피이크는 없었으며, Sq에 의한 피이크만 관측되었다. 또한 Sq 단독 도핑시료보다 DCM이 함께 도핑한 시료가 0.1A/cm²의 전류밀도에서 약 2배의 발광효율이 증가함을 알 수 있었다.

3) 에너지전달과정은 Sq와 DCM를 동시에 도핑시킨 Alq3 LED에서의 에너지 전달 과정은 Alq3로부터 DCM를 통해 Sq로 이루어진다고 할 수 있다.

색소의 도핑으로 발광색을 선택할 수 있으나 색소의 농도 소광으로 발광효율이 감소하지만, 호스트재

료로부터 도핑재료에 에너지 전달이 가능하도록 호스트재료의 발광스펙트럼과 도핑색소의 광 흡수스펙트럼이 일치하는 재료를 선택하면 발광효율 좋은 소자를 구현 할 수 있음을 알았다.

참 고 문 헌

- 1) M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, "Electroluminescence in organic crystal", J. Chem. Phys., Vol. 38, pp. 2042-2043, 1963.
- 2) C. W. Tang, and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- 3) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65 pp. 3610-3616, 1989.
- 4) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic electroluminescent device with a three-layer structure", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27 pp. L713~L715, 1988.
- 5) H. G. Kim, T. Mori, T. Mizutani and D. C. Lee "Electroluminescent properties of organic light-emitting-diode doped with squarylium dye" T. IEE Japan, Vol. 188-E, No. 4, pp. 223-228, 1998.
- 6) K. Y. Law, "Squaraine Chemistry.", J. Phys. Chem. Vol. 91, pp. 5184-5192, 1987.
- 7) T. Mori, K.Miyachi and T. mizutani, "A study of the electroluminescence process of an organic electroluminescence diode with an Alq3 emission layer using a dye-doping method", J. Phys. D : Appl. phys., Vol. 28, pp. 1461-1467, 1995.
- 8) 雀部博之, 有機フォトニクス, アグネ承風社, pp. 139-142, 1995.