Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 20, No. 6, p. 531, June 2007.

논 문 20-6-10

2원 첨가 적색 OLED 소자의 발광특성

The Luminescent Properties of Red OLED Devices Doped with Two Dopants

김경민[1], 주성후[2,a]
(Kyong Min Kim[1] and Sung Hoo Ju[2,a])

Abstract

To invest the luminescent characteristics of red light emitting OLED device, a dual dopant system was incorporated into the emitting layer. The multiple layer OLED device structure was ITO(1500 Å)/HIL(200 Å)/a-NPD(600 Å)/EML(300 Å)/Alq_3(200 Å)/LiF(7 Å)/Al(1800 Å). The concentrations of the rubrene dopant were tested at 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.% and 9 vol.%. The maximum device efficiency and life time were obtained at the rubrene dopant concentration of 6 vol.%. Emission spectrum and color coordinate of devices showed no relationship with rubrene dopant concentration. Experiment results show that rubrene dopant absorbs energy from Alq_3 host and transfer it to RD1 dopant acting as an energy intermediate and influencing the device efficiency, finally the red light is emitted from the RD1 dopant.

Key Words : OLED, Red, Rubrene, Efficiency

1. 서 론

다양한 종류의 평판디스플레이가 주목받고 있는 가운데 OLED(Organic light emitting diode)는 C.W.Tang 등의 고효율 OLED 소자에 대한 발표 이후 새로운 형태의 디스플레이로 적용가능성을 높여 주었다[1]. OLED 특징 중의 하나는 발광색을 나타내는 방법으로 유기형광 색소 물질을 발광체 내에 첨가하여 적색, 녹색, 청색 등의 다양한 색을 가지는 빛을 구현할 수 있다는 것이다. 따라서 유기형광 색소 물질을 사용하여 적색, 녹색, 청색의 높은 발광휘도를 가지는 고효율, 장수명의 OLED 소자를 개발하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[2-4]. 일반적으로 OLED 소자에서 발광색은 한 가지 종류의 발광 색소를 사용하여 빛의 원색인 적색, 녹색, 청색의 빛을 구현한다. 그러나 적색 발광의 경우에는 한 가지 색소 물질만을 첨가한 경우에는 충분한 특성을 가지는 적색을 구현하기 어려워 두 가지의 색소 물질을 사용하는 경우가 많이 있다[5-7].

본 연구에서는 2원 첨가 적색발광 OLED 소자의 특성을 측정하여 발광 기구를 이해하고, 제 2첨가제가 적색 발광에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 제 2 첨가제의 영향을 분석하기 위하여 발광층으로 Alq_3에 제 1첨가제(RD1)와 제 2첨가제로 사용한 rubrene의 첨가량을 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.% 첨가하여 OLED 소자를 제작하였다. 제작된 소자는 I-V-L 특성과 소자의 발광스펙트럼 및 수명을 측정하였다.

2. 실험 방법

적색발광 OLED 소자를 제작하기 위하여 유리기판위에 양극전극(Anode)으로 두께가 1500 Å이고, 면저항이 10 Ω/□인 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 형성하였다. 양극전극위에 10^{-7} torr의 진공도에서 정공주입층(HIL) 200 Å을 1.5 Å/sec의 증착속도로 증착하였고, 정공수송층(HTL)으로 a-NPD

1. (주)엘리아테크
2. 대진대학교 신소재공학과
(경기도 포천시 선단동)
a. Corresponding Author : sunghooju@daejin.ac.kr
접수일자 : 2007. 1. 17
1차 심사 : 2007. 5. 15
심사완료 : 2007. 5. 21

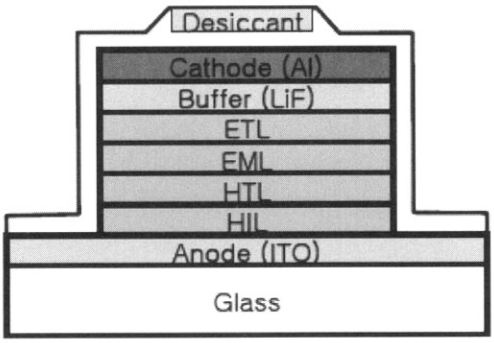

그림 1. 적색발광 OLED 소자의 구조.
Fig. 1. Structure of red emitting OLED device.

600 Å을 1.5 Å/sec의 증착속도로 증착하였으며, 발광층(EML)으로 Alq_3를 1.5 Å/sec의 증착속도로 300 Å 두께의 박막을 형성하였다. 발광층의 형성 과정에서 동시 증착 방법에 의한 증착속도를 제어하는 방법으로 적색 발광의 제 1첨가제(RD1)를 Alq_3에 3 vol.% 첨가하고, 또한 제 1첨가제의 첨가 방법과 동일한 방법을 사용하여 제 2 적색발광 첨가제로 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.%의 rubrene을 첨가하였다. 즉, OLED 소자의 발광층을 형성하기 위하여 발광층의 Host물질과 제 1첨가제 및 제 2첨가제의 3원 동시증착법을 사용하였다. 전자수송층(ETL)으로는 발광층의 Host물질과 동일한 Alq_3 물질을 1.5 Å/sec의 증착속도로 200 Å을 증착하였고, 완충층으로 LiF를 7 Å 두께로 증착하였다. OLED 소자 제작의 마지막 단계인 음극전극(Cathode)은 Al을 5 Å/sec의 증착속도로 1800 Å 두께로 증착하였다. 제작된 OLED 소자의 구조는 ITO(1500 Å)/HIL(200 Å)/a-NPD(600 Å)/EML(300 Å)/Alq_3(200 Å)/LiF(7 Å)/Al(1800 Å)를 가지며, 제작된 OLED 소자를 외부의 수분이나 산소의 영향으로부터 보호하기 위하여 소자의 후면부에 접착제를 사용하여 금속캡슐을 부착하였고, 기판과 금속캡슐 내부에 흡습제를 첨가하였다. 이 구조를 그림 1에 나타내었다.

제작된 OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극전극인 ITO에 (+) 전압을 인가하고, 음극전극인 Al에 (-) 전압을 인가하는 전원인가장치로는 Keithley Co.의 Model 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하고, 소자에 인가된 전압과 전류를 측정하였다. 소자에 인가된 전압과 전류에 의하여 발광하는 발광세기 및 색좌표, 발광스펙트럼은 Minolta Co.의 Model CS-1000 휘도계를 사용하여 측정하였다.

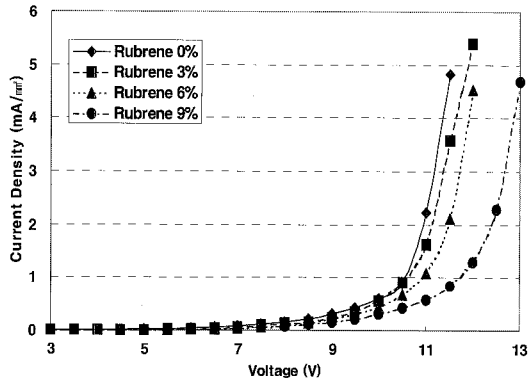

그림 2. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 인가전압에 대한 전류밀도.
Fig. 2. Current density versus applied voltage of rubrene doped OLED devices.

3. 결과 및 고찰

적색발광 OLED 소자의 발광 특성을 규명하기 위하여 ITO(1500 Å)/HIL(200 Å)/a-NPD(600 Å)/EML(300 Å)/Alq_3(200 Å)/LiF(7 Å)/Al(1800 Å)의 구조로 소자를 제작하였다. 발광층에 첨가한 부가첨가제의 특성을 분석하기 위하여 발광층으로 Alq_3를 사용하고, 제 1첨가제로 RD1 물질을 3 vol.% 첨가하였고, 제 2첨가제로 rubrene을 0 vol.%. 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.%로 변화시키며 첨가하였다.

Rubrene을 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.% 첨가하여 제작한 OLED 소자의 인가전압에 대한 전류밀도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류밀도는 점차 증가하고 10 V이상의 전압이 인가되었을 경우에는 전류의 급격한 증가를 나타내고 있다. 또한 제 2첨가제로 사용한 rubrene의 첨가량이 0 vol.%에서부터 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.%로 증가함에 따라 동일한 인가전압에서 소자에 흐르는 전류밀도는 점차 감소한다. 예로 11 V의 전압이 인가된 경우 소자에 흐르는 전류밀도는 0 vol.% (2.22 ㎃/㎟), 3 vol.%(1.62 ㎃/㎟), 6 vol.%(1.07 ㎃/㎟), 9 vol.% (0.59 ㎃/㎟)로 감소한다. 즉, 발광층에 제 2첨가제로 첨가한 rubrene의 첨가량이 증가함에 따라 OLED 소자에 동일한 전류를 흘려주기 위하여서는 보다 높은 전압을 인가하여야 한다는 것을 의미한다.

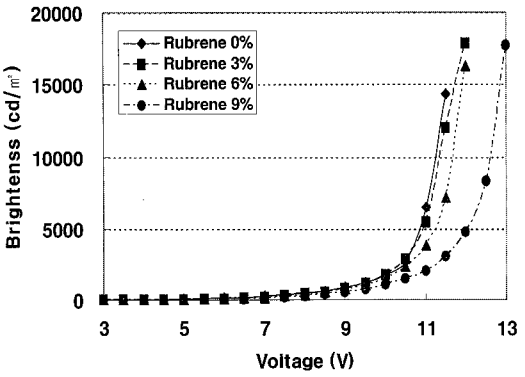

그림 3. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 인가전압에 대한 발광휘도.

Fig. 3. Brightness versus applied voltage of rubrene doped OLED devices.

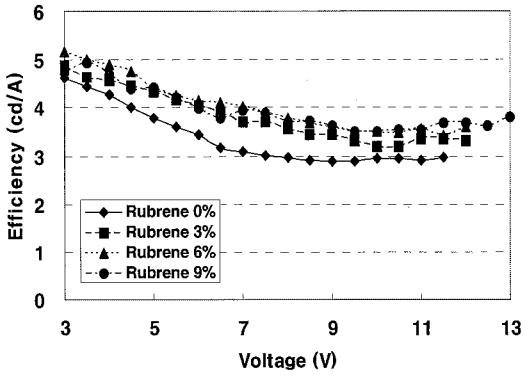

그림 4. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 인가전압에 대한 전류 발광효율.

Fig. 4. Current efficiency versus applied voltage of rubrene doped OLED devices.

그림 3은 제 2첨가제로 첨가한 rubrene의 함량 변화에 따른 OLED 소자의 발광휘도를 나타내었다. 발광 휘도는 그림 2에 나타낸 인가전압에 따른 전류밀도의 변화와 유사하게 변화하고 있다. OLED 소자에 인가된 전압이 증가함에 따라 발광휘도는 점차 증가하고 10 V 이상의 전압이 인가되었을 때 발광휘도가 급격히 증가한다. 제 2첨가제로 첨가한 rubrene의 첨가량이 0 vol.%에서 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.%로 증가함에 따라 동일한 구동전압을 인가한 경우에는 낮은 발광휘도를 나타내고 있다. 인가전압이 11 V인 경우 rubrene의 첨가량에 따른 발광휘도는 0 vol.% (6454 cd/㎡), 3 vol.% (5452 cd/㎡), 6 vol.% (3817 cd/㎡), 9 vol.% (2077 cd/㎡)의 값을 나타내었다. 이 결과는 rubrene의 첨가량이 증가함에 따라 동일한 발광휘도를 얻기 위하여 보다 높은 전압이 OLED 소자에 인가되어야 함을 나타낸다. 따라서 낮은 인가전압에서 소자를 구현하기 위하여서는 최소의 rubrene을 첨가하여야 한다는 결과를 얻을 수 있다.

그림 4는 rubrene의 첨가량을 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.% 첨가하여 제작한 OLED 소자의 인가전압에 따른 전류 발광효율의 변화를 나타낸 것이다. Rubrene을 첨가하지 않은 rubrene 0 vol.%의 경우에 가장 낮은 전류 발광효율을 나타내나 rubrene의 첨가에 의하여 발광효율이 향상됨을 알 수 있다. 적색발광을 위하여 제 1첨가제로 RD1과 제 2첨가제로 rubrene을 첨가한 경우에 발광 과정은 Alq_3에 주입된 전자와 정공의 재결합으로 여기된 상태의 여기에너지가 RD1에 직접 전이되어 RD1에 의하여 발광하거나, Alq_3에서 형성된 여기에너지가 1차적으로 rubrene으로 전이되고 2차적으로 rubrene에서 다시 RD1에 전이되어 발광하는 경우가 가능하다[5]. RD1만을 첨가한 경우에는 Alq_3에서 RD1으로 여기에너지가 전이되는 경우만 발광에 기여하나, rubrene을 첨가한 경우는 여기에너지가 Alq_3에서 RD1으로 직접 전이되는 발광과 rubrene으로 전이된 후 다시 RD1으로 전이되어 발광에 기여하는 경우가 가능하다. 따라서 Alq_3로부터 rubrene을 경유하여 RD1으로 전이되어 발광에 기여하는 것에 의한 발광 효율의 상승이 일어난 것으로 rubrene 첨가에 따른 발광효율 향상을 설명할 수 있다.

그림 5는 인가전압이 6 V인 경우와 11 V인 경우에 대한 rubrene 첨가량 변화에 따른 발광효율의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 인가전압이 6 V인 경우와 11 V인 경우에 모두 유사한 경향을 보이고 있다. Rubrene의 첨가량이 0 vol.%에서 3 vol.%, 6 vol.%로 증가함에 따라 발광 효율이 상승하고, 6 vol.%에서 9 vol.%로 증가함에 따라서는 발광효율이 다시 감소하고 있다. 이러한 현상은 rubrene의 첨가량이 소량인 경우에는 첨가량 증가에 따라 Alq_3에서 형성된 여기에너지가 rubrene을 경유하여 RD1으로 전이되는 것에 도움을 주게 되어 에너지 전이확률이 증가하게 되어 발광효율이 증가하게 된다. Rubrene의 첨가량이 더욱 증가하면 Alq_3에서 발생한 여기에너지가 rubrene을 경유하여 RD1에 전이되는 것과 동시에 rubrene에서 또 다른 rubrene으로도 에너지 전이가 발생하게

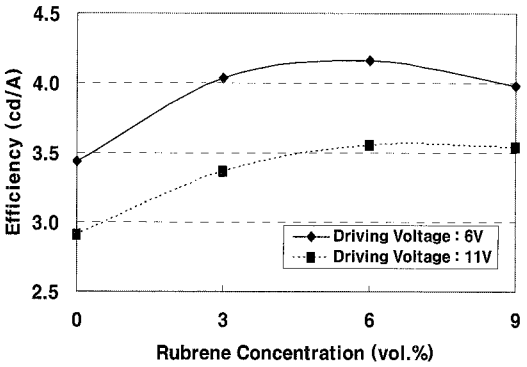

그림 5. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 rubrene 첨가량에 대한 전류 발광효율.

Fig. 5. Current efficiency versus rubrene concentration of rubrene doped OLED devices.

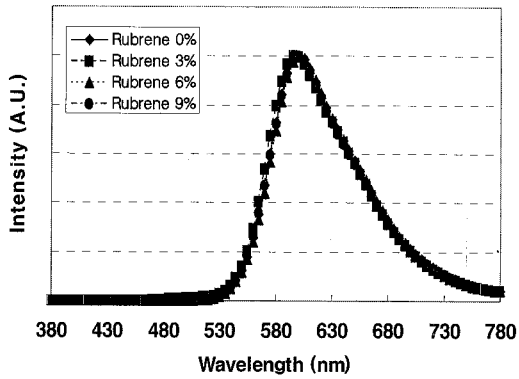

그림 6. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 rubrene 첨가량에 대한 발광스펙트럼.

Fig. 6. Emission spectrum versus rubrene concentration of rubrene doped OLED devices.

되어 오히려 발광효율이 감소하는 결과를 나타내고 있는 것으로 해석할 수 있다[8]. 그 결과 rubrene의 첨가량이 6 vol.% 첨가한 경우에 최대의 에너지 전이확률을 얻을 수 있어 최대의 발광효율을 나타내게 된다.

그림 6은 rubrene의 첨가량을 0 vol.%, 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.% 첨가한 적색발광 OLED 소자의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 rubrene의 첨가량을 변화하였으나 발광 스펙트럼의 변화는 거의 관측되지 않고 유사한 발광 스펙트럼을 보이고 있다. 각 소자의 색좌표는 rubrene의 첨가량이 0 vol.% (x=0.602, y=0.394), 3 vol.% (x=0.603, y=0.395), 6 vol.% (x=0.604, y=0.395), 9 vol% (x=0.601, 0.398)로 거의 유사한 값을 가지고 있음을 확인하였다. 이 결과는 rubrene의 첨가량이 증가하여도 rubrene이 발광에 직접적으로 기여하기보다는 Alq_3에서 형성된 여기에너지가 rubrene을 경유하여 RD1의 발광 첨가제로 전이되어 RD1에 의한 발광을 하기 때문에 rubrene을 첨가하지 않은 경우인 0 vol.%와 rubrene의 첨가량을 9 vol.%까지 증가시킨 경우에 모두 일정한 발광스펙트럼과 색좌표를 가지는 것으로 해석할 수 있다.

그림 7은 Rubrene의 첨가량을 3 vol.%, 6 vol.%, 9 vol.% 첨가한 OLED 소자의 시간에대한 발광휘도 변화를 나타낸 것이다. 시간 변화에 따른 발광 휘도의 변화는 구동 초기에 빠르게 감소하고 시간이 경과함에 따라 발광휘도 변화의 정도가 감소한다. Rubrene의 첨가량 변화에 따라 발광의 세기가 초기의 50 %까지 도달하는 시간은 3 vol.%

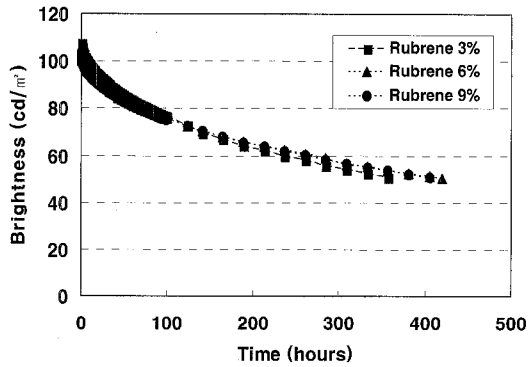

그림 7. Rubrene이 첨가된 OLED 소자의 rubrene 첨가량에 대한 발광수명.

Fig. 7. Emission lifetime versus rubrene concentration of rubrene doped OLED devices.

인 경우 350시간이었고, 6 vol.%인 경우 420시간이었으며, 9 vol.%인 경우에는 405 시간이었다. 발광 수명은 발광 효율이 가장 좋은 6 vol.%인 경우가 가장 긴 수명을 보여 발광효율 향상에 의하여 발광수명이 향상된 것으로 판단된다. Rubrene을 첨가하는 경우 rubrene은 Alq_3로부터 형성된 여기에너지를 RD1에 전달하는 중간 매개체로써의 역할을 수행하여 발광 효율과 수명의 향상에 기여하고, 발광에 직접적으로 기여하지는 않아 발광 스펙트럼과 색좌표는 rubrene의 첨가량에 영향을 받지 않고 일정한 값을 가지게 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

ITO(1500 Å)/HIL(200 Å)/a-NPD(600 Å)/EML(300 Å)/Alq_3(200 Å)/LiF(7 Å)/Al(1800 Å) 구조의 적색 발광 OLED 소자를 제작하여 발광층에 첨가한 제 1첨가제와 제 2첨가제의 특성을 분석하였다. 발광층에 제 2첨가제로 rubrene을 첨가함에 따라 제 1 첨가제만 사용한 경우보다 동일한 휘도를 얻기 위한 인가전압은 증가하나 발광효율이 증가하여 6 vol.%의 rubrene을 첨가한 경우에 가장 높은 발광효율을 얻을 수 있었다. 발광 스펙트럼 및 색좌표는 rubrene의 첨가에 영향을 받지 않고 일정한 값을 유지하였다. 그 결과로부터 발광에 직접적으로 기여하는 것은 제 1첨가제이고 rubrene은 여기에너지의 전이에 기여하는 매개체의 역할을 하는 것으로 판단된다. Rubrene의 첨가에 따른 발광수명은 효율이 가장 좋은 6 vol.%인 경우에 가장 긴 420 시간을 나타내어 효율과 수명은 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.

[2] H. H. Sung, I. H. Kim, K. N. Byun, and H. S. Yoo, "Characterization of new red dopants for color OLED", Current Applied Physics, Vol. 5, p. 345, 2005.

[3] X. R. Wang, J. S. Chen, H. You, D. G. Ma, and R. G. Sun, "Efficiency and color coordinate improvement using codopant in blue organic lightmitting diode", Japanese J. of Appl. Phys., Vol. 44, No. 12, p. 8480, 2005.

[4] K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamaa, H. Takahashi, and K. Shibata, "Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10 %", Appl. Phys. Lett., Vol. 89, p. 63504, 2006.

[5] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, and T. Usuki, "Red organic light emitting diodes using an emitting assist dopant", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, No. 12, p. 1682, 1999.

[6] Y. Ohmori, H. Kajii, T. Sawatani, H. Ueta, and K. Yoshino, "Enhancement of electro-luminescence utilizing confined energy transfer for red light emission", Thin Solid Dilms, Vol. 393, p. 407, 2001.

[7] H. Kanno, Y. Hamada, and H. Takahashi, "Development of OLED with high stability and luminance efficiency by co-doping methods for full color displays", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 10, No. 1, p. 30, 2004.

[8] 박용규, 한정인, 곽민기, 한종근, 주성후, "$ZnGa_2O_4$:Mn,O 형광체의 휘도 및 색도 특성", 전기전자재료학회논문지, 10권, 3호, p. 262, 1997.