

유기물 발광소자에서 전하수송체의 재결합 영역의 조절을 통한 발광색상의 변화

이성수 · 조성민[†]

성균관대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 1월 26일 접수, 2001년 4월 26일 채택)

Color Change by Controlling Carrier Recombination Zone for Organic Light Emitting Devices

Sungsoo Lee and Sung M. Cho[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received 26 January 2001; accepted 26 April 2001)

요 약

전하수송체의 재결합 영역의 위치를 연구하기 위하여 파랑, 빨강, 녹색을 발광하는 세 가지 다른 저분자량 유기발광물질을 정공수송층(Hole Transport Layer; HTL)과 전자수송층(Electron Transport Layer; ETL) 사이에 삽입하여 유기물 발광소자를 구성하였다. 또한 전하수송체의 재결합 위치를 조절하기 위해 HTL인 α -NPD 물질을 사용하여 재결합 영역을 제어함으로써 발광색상을 조절하고자 실험을 수행하였다. 발광되는 색상은 스펙트럼 분석장치를 이용하여 관찰하였으며, 발광물질의 적층 순서는 HTL 위에 파랑, 빨강, 녹색의 순서로 증착하였다. α -NPD를 삽입하지 않았을 경우에는 낮은 전압(7 V)에서 붉은색이 먼저 발광한 후 인가전압을 11 V까지 증가시키면 발광색상이 파란색 쪽으로 이동하다가 13 V까지 증가시키면 다시 붉은색 쪽으로 발광파장의 변화가 관찰되었다. 그러나 α -NPD를 붉은색 발광물질과 녹색 발광물질 사이에 삽입하게 되면 이로 인해 전자의 이동이 제한되기 때문에 녹색의 발광이 관찰됨을 확인하였다. 본 연구를 통해 적층된 유기물의 HOMO 및 LUMO 에너지밴드의 정렬을 조절함으로써 발광색상을 조절할 수 있음을 밝혔다.

Abstract – In order to investigate the carrier recombination zone in organic light emitting devices, three different color-emitting(R, G, B) materials are inserted in series between a hole transport layer(HTL) and an electron transport layer(ETL). For controlling the carrier recombination zone and changing the emission wavelength, α -NPD is used as a electron blocking layer to limit the electron transport in the devices. It was found that the recombination zone moved as the applied voltage changed in case of no electron blocking layer used. When the electron blocking layer α -NPD was used, the green emission was observed since the electron transport was limited by α -NPD. In this study, it was shown that the emission color could be controlled by aligning HOMO and LUMO energy bands of organic light emitting materials.

Key words: Organic Light Emitting Devices, Recombination Zone, HTL, ETL

1. 서 론

유기발광소자(Organic light emitting device, OLED)는 높은 휘도, 빠른 응답속도, 넓은 광 시야각 그리고 낮은 구동전압 등의 탁월한 특성으로 인하여 많은 관심을 일으키고 있다[1-3]. 1987년 처음으로 유기발광소자가 소개된 이후로 많은 사람들이 이 분야를 연구하고 있으며, 특히 최근에는 이러한 연구의 결과로 인하여 상업화가 가능한 정도로 발전하였다[4-8]. 다양한 형태의 유기발광소자 중에서 전극으로부터 주입되는 정공과 전자의 재결합 영역에 관한 연구는 디스플레이 산업에 있어서의 잠재적인 유용성 때문에 많은 흥미를 불러일으키고 있다. 이러

한 연구 중에서 몇몇 연구자는 정공수송층과 전자수송층 사이에 두 가지 혹은 세 가지의 발광물질을 사용하여 인가된 전압에 따라 재결합 위치가 변화하는 유기발광소자를 연구하였다. 이러한 연구에 사용된 유기물질로는 정공수송층으로 N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine(TPD)을 사용하였고, aluminum tris(8-hydroxyquinoline)(Alq₃)을 전자수송층으로 사용하였다. 또한 녹색 발광층으로 Alq₃, 파란색 발광층으로는 perylene bisimide pigment(PBP), 혹은 phenylpyridine beryllium(BePP2), 붉은색 발광층으로 rubrene이 도핑된 Alq₃를 사용하여 소자를 제작하였다[9-11]. Alq₃와 PBP를 두 물질을 발광층으로 사용한 소자의 경우에는, 인가된 전압을 증가시키에 따라 발광색상은 PBP 층으로부터 발광되는 붉은색으로부터 Alq₃에서 발광되는 옅은 녹색으로 변화되었다. 이러한 재결합 영역의 이동은 전기장으로

[†]E-mail: smcho@skku.ac.kr

부터 유도된 여기상태의 제어와 재결합 영역에서의 전압변화로 설명되어 진다.

본 연구에서는 정공수송층과 전자수송층 사이에 세 가지(R, G, B)의 발광물질을 첨가하여 인가된 전압에 따른 재결합 위치의 이동에 관한 연구를 수행하였으며, 또한 에너지 장벽이 상대적으로 높은 유기물질을 삽입하여 전하수송체의 이동을 제한함으로써 재결합의 위치를 변화시켜 발광색상을 조절하고자 하였다. 또한 HOMO-LUMO 에너지 밴드를 정렬하여 재결합 영역의 이동을 설명하였다. 연구에 사용된 지분자 유기발광물질은 4,4-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1-biphenyl(DPVBi)을 푸른색 발광물질로 사용하였으며, 붉은색 발광물질로 [2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzoquinolizin-9)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]propane dinitrile(DCM2)이 도핑된 Alq₃, 그리고 녹색 발광물질로는 Alq₃를 사용하였으며, 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl(α -NPD)을 사용하여 전하수송체의 이동을 제한하였다. 또한 정공주입효율을 향상시키기 위하여 양극과 정공수송층 사이에 정공주입층을 형성하였다.

2. 실험

유기발광소자의 제작을 위하여 면저항이 15 Ω/\square 인 ITO가 증착된 유리 기판을 사용하였다. 습식식각과 습식세척법을 사용하여 소자의 양극을 형성하였다. 습식세척법은 우선 식각된 ITO 유리 기판을 탈이온수(DI water)를 사용하여 초음파세척을 수행하고, 다시 trichloroethylene (TCE), 아세톤, 메탄올을 사용하여 기판을 세척한 후 마지막으로 탈이온수를 사용하여 최종 세척을 하였다. 세척된 ITO 기판에 유기물을 진공 증착한 후에 마지막으로 Li이 0.26 wt% 함유된 Al : Li 합금을 진공 증착하여 양극을 형성함으로써 소자를 제작하였다. 사용된 유기물로는 양극에서 주입되는 정공의 주입을 원활하게 하기 위하여 정공주입층으로 4,4,4-tris[biphenyl-3-yl(phenyl)amino]triphenylamine(m-MTDATA)을 사용하였고, 정공수송층으로는 유리전이온도(T_g)가 낮은 TPD 대신에 T_g 가 약 36 °C 높은 α -NPD를 사용하여 소자의 열적 안정성을 높였으며, 발광층으로는 HTL 위쪽으로부터 파란색 발광물질로 DPVBi, 붉은색 발광물질로 DCM2가 도핑된 Alq₃, 그리고 녹색 발광물질로는 Alq₃를 사용하였다. 모든 유기물은 3×10^{-6} torr의 고진공에서 증착되었으며, 증착속도는 약 1-2 Å/s로 고정하였다. 증착두께는 정공주입층이 10 nm, 정공수송층과 전자수송층이 50 nm, 각각의 발광층은 15 nm로 증착되었다. 음극을 형성하기 위해 Al : Li 합금을 3×10^{-6} torr에서 약 150 nm의 두께로 증착하였다.

도핑농도에 따른 발광강도를 알아보기 위하여 붉은색 발광 도판트인 DCM2를 5 wt%와 10 wt%의 농도로 증착하여 실험하였고 전하수송체의 이동을 제한하여 재결합 영역을 조절하기 위하여 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 α -NPD를 삽입하여 인가된 전압에 따른 발광색상의 이동을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 구성된 OLED 소자의 개략도이다. Fig. 1(a), (b), (c)는 각각 structure I, II, III을 나타낸다. Structure I과 II는 붉은색 발광 도판트인 DCM2의 농도차이 외에는 같은 구조로 구성되었다. 발광층의 순서는 정공수송층으로부터 파란색, 붉은색, 녹색의 순서이다. Structure III은 발광층의 순서가 structure I, II와 같지만 전하수송체의 이동을 제한하기 위해서 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 α -NPD를 삽입하였다. 발광층의 두께는 총 45 nm이며, structure III의 경우에는 α -NPD가 5 nm의 두께로 삽입되어 전하수송체의 이동을 제한하도록 구성하였다.

Fig. 2는 각각의 제조된 OLED 소자의 인가된 전압에 따른 스펙트럼이다. Structure I과 II는 약 7 V에서 DCM2가 도핑된 Alq₃ 층으로부터

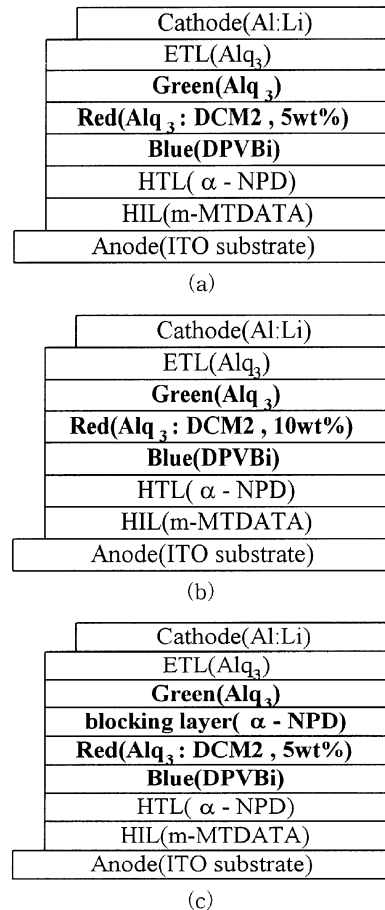


Fig. 1. The schematic cross sections of fabricated OLED structures; (a) structure (I), (b) structure (II), (c) structure (III).

붉은색의 발광을 시작하였다. 이러한 이유는 발광층에서는 정공보다 전자가 약 2배정도 빠른 속도로 이동하기 때문이다[12]. 즉 전자가 ETL로부터 그리고 정공은 HTL로부터 동시에 주입되었다면, 세 가지 발광층 중에서 중간층인 붉은색 발광층의 앞쪽에서, 즉 HTL-ETL 계면으로부터 약 15 nm 떨어진 곳에서 발광이 시작되기 때문이다. Fig. 2(a)에서 보여지듯이 인가된 전압을 9 V로 증가시키면 파란색 발광이 붉은색 발광과 거의 같은 강도로 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이러한 이유는 인가된 전압이 증가함에 따라 발광층에서 상대적으로 빠른 이동속도를 나타내는 전자가 정공수송층 쪽으로 이동하여 재결합 영역이 붉은색 발광층으로부터 파란색 발광층으로 확장되었기 때문이라고 생각된다. 그러므로 세 번째 발광층의 녹색 발광현상은 관찰할 수가 없었다. 인가된 전압을 좀 더 높게 되면 재결합 영역이 파란색 발광영역에서 다시 붉은색 발광영역으로 돌아가고 파란색 발광은 현저히 줄어드는 현상을 보였다. 이러한 현상은 다음과 같이 두 가지 이유로 설명될 수 있다. 첫 번째 이유는 높은 전압에서 HTL-ETL 계층에 축적되어 있던 전자가 HTL 영역으로 이동함으로써 발광에 영향을 주지 못하기 때문이다. 두 번째 이유로는 HTL-ETL 계층에 축적되어 있던 전자가 농도가 낮은 붉은색 발광층으로 확산되었다고 생각할 수 있다. 그러나 단지 이러한 이유만으로 설명할 수는 없다. 이번 연구에서 사용된 발광물질 중에서 가장 낮은 유리전이온도(약 72 °C)를 나타내는 물질이 DPVBi이다. 따라서 11 V 이상의 높은 전압이 인가될 때 생기는 열에 의해서 DPVBi가 열적 손상을 입게 되어 발광효율이 떨어지는 것이라고 생각된다. 붉은색 발광 도판트인 DCM2의 농도를 10 wt%로 증가시킨 발광 스펙트럼을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 도판트의 농도

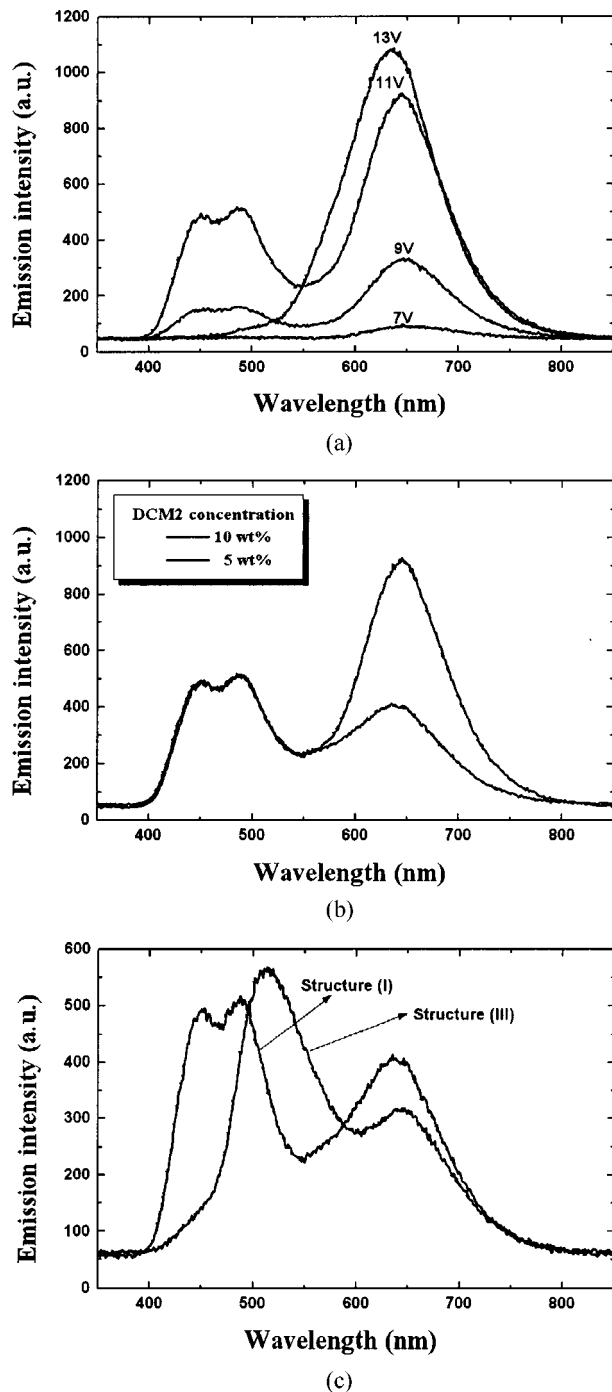


Fig. 2. EL emission spectra with applied voltages; (a) structure (I), (b) structure (I) and (II) at 11 V, (c) structure (I) and (III) at 11 V.

를 2배로 증가시킨 결과 다른 발광 영역의 강도변화가 없이 붉은색 파장(약 650 nm) 영역만이 두 배로 증가하였음을 관찰하였고, 재결합 영역의 이동현상은 structure I과 같음을 알 수 있었다. 위에서 언급했듯이 structure I과 II로서는 녹색 발광 현상을 관찰할 수 없었다. 이는 발광층에서 상대적으로 빠른 이동속도를 가지고 있는 전자로 인한 현상이라 생각되어 Fig. 1(c)와 같은 구조를 형성하여 전자의 이동을 제한하는 실험을 하였다. Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 structure III의 경우는 structure I, II와는 발광 현상이 약간 다르다. 약 7 V에서 발광이 시작되는 것은 structure I과 차이가 없으나 발광영역이 structure I에서는 붉은

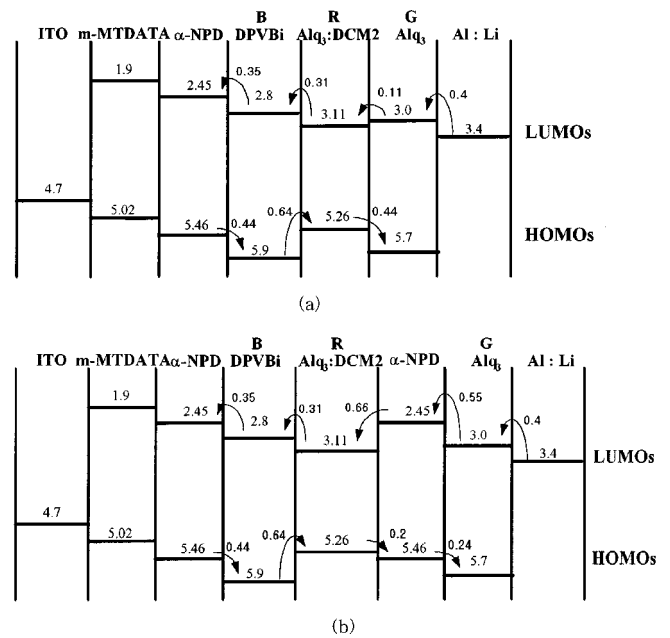


Fig. 3. The estimated energy diagrams[13, 14]; (a) structure (I) and (II), (b) structure (III).

색의 발광이던 것과는 다르게 structure III에서는 녹색이 먼저 발광하였다. 인가된 전압을 9 V로 증가시키게 되면, 녹색과 붉은색이 함께 발광하였고 전압을 11 V로 증가시키면 녹색과 붉은색의 발광 강도가 증가하면서 약간의 파란색 발광현상이 관찰되기 시작하였다. 이러한 현상을 설명하기 위해서 structure I과 III에 대한 HOMO-LUMO 에너지 준위의 정렬을 Fig. 3의 (a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 α -NPD가 삽입되지 않은 Fig. 3(a)의 경우에는 전자의 이동을 제한할 수 있는 에너지 장벽이 없기 때문에 전자의 이동은 방해받지 않고 HTL 쪽으로 빠르게 이동하게 된다. 따라서 녹색 발광층에서 재결합이 이루어지기가 쉽지 않다. 그러나 Fig. 3(b)와 같이 상대적으로 LUMO가 높은 α -NPD를 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 삽입하게 되면 인가된 전압이 낮을 경우에는, 정공의 이동에 비하여 상대적으로 전자의 이동이 제약을 받아 재결합이 녹색 발광층에서 일어나게 되는 것이다. 그러나 인가된 전압을 높게 되면 강한 전기장에 의해서 에너지 장벽을 넘을 수 있는 전자들이 생기게 되며 이러한 전자에 의해서 붉은색 영역에서 발광이 시작되는 것이다. 전압을 좀 더 높게 되면 상대적으로 빠른 전자들은 파란색과 붉은색 경계층의 에너지 장벽도 넘을 수 있으며 마침내 파란색까지 발광하게 되는 것이다.

Fig. 4(a)에서 보여지듯이, 인가된 전압이 변함에 따라 structure I의 CIE chromaticity coordinate도 변하였다. 전압이 증가함에 따라 붉은색을 발광하다가 파란색을 발광하게 되고, 좀 더 높은 전압을 인가하게 되면 다시 붉은색을 발광하게 된다. 이는 단지 인가된 전압에 따른 재결합 영역의 이동에 의한 것만은 아니라고 생각되며 실제로 전압을 11 V로 인가하게 되면 파란색 발광층인 DPVBi가 열적 손상을 받게 되며, 13 V 이상으로 전압을 높게 되면 더 이상 발광하지 않는다. Fig. 4(b)도 (a)와 같은 현상으로 설명할 수 있으나 단지 붉은색 도판트인 DCM2의 농도가 진하기 때문에 CIE 값이 좀더 붉은색 발광영역 쪽으로 치우치는 현상을 관찰할 수 있다. Fig. 4(c)에서는 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 α -NPD를 삽입함으로써 녹색 발광현상이 관찰되었고 좀 더 높은 전압을 인가하게 되면 재결합 영역이 파란색과 붉은색 영역으로 이동하는 것을 볼 수 있었다.

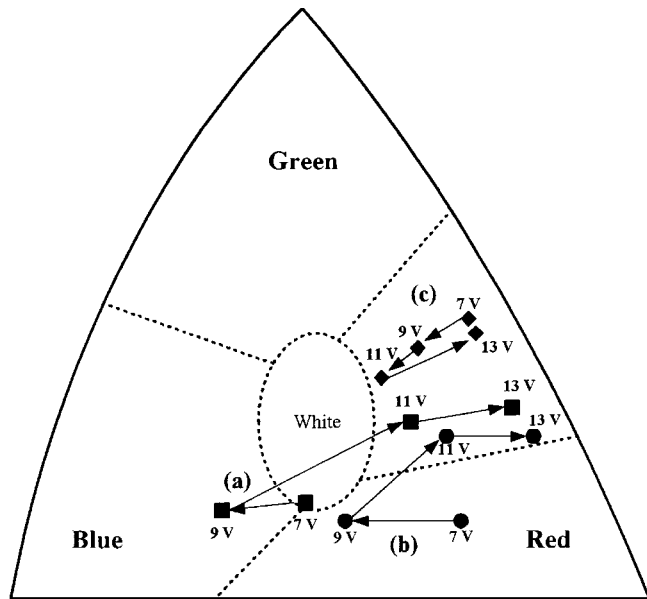


Fig. 4. The CIE chromaticity coordinate as the applied voltage changes; (a) structure (I), (b) structure (II), (c) structure (III).

4. 결 론

본 실험에서는 세 가지 발광층을 포함한 유기발광소자를 제작하였으며, 인가된 전압을 증가시킴에 따라 변화하는 발광파장을 측정하여 재결합 영역이 이동된다는 것을 보여주었다. 재결합 영역은 인가된 전압이 증가함에 따라 HTL-ETL 경계층 쪽으로 이동하였다가, 다시 좀 더 높은 전압이 인가되면 HTL-ETL 경계층으로부터 가까운 파란색 발광층에서 붉은색 발광층으로 이동하는 것을 관찰하였다. 이러한 현상은 강한 전기장으로 인하여 전자가 HTL-ETL 경계층의 에너지 장벽을 터널링하거나, 붉은색 발광층으로의 확산 혹은 파란색 발광층의 열적 손상으로 설명될 수 있다.

또한 본 실험에서는 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 전하수송체의 이동을 제한할 수 있는 α -NPD를 삽입하여 기존에는 발광하지 않던

녹색을 발광시킴으로써 재결합 영역을 조절할 수 있음을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구과제(과제번호 : 1999-1-30700-003-3) 및 성균관대학교의 1999학년도 성균학술연구의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kido, J., Kimura, M. and Nagai, K.: *Science*, **267**, 1332(1995).
2. Kido, J., Ohtaki, C., Hongawa, K., Okuyama, K. and Nagai, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L917(1993).
3. Kido, J. and Trends: *Polym. Sci.*, **10**, 350(1994).
4. Tang, C. W. and Van Slyke, S. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
5. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**(1), 1489 (1989).
6. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., McKay, K., Friend, R. H., Burn, P. L. and Holmes, A. B.: *Nature (London)*, **347**, 539(1990).
7. Parker, I. D.: *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656(1994).
8. Deshpande, R. S., Bulovic, V. and Forrest, S. R.: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 888(1999).
9. Xie, Z. Y., Feng, J., Huang, J. S., Liu, S. Y., Wang, Y. and Shen, J. C.: *Synthetic metals*, **108**, 81(2000).
10. Xie, X. Y., Huang, J. S., Li, C. N. and Liu, S. Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 641(1999).
11. Kalinowski, J., Di Marco, P., Cocchi, M., Fattori, V. and Cariaioni, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2317(1996).
12. Bulovic, V., Burrows, P. E. and Forrest, S. R.: *Electroluminescence*, **64**, 262(2000).
13. Kijima, Y., Asai, N. and Tamura, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5274 (1999).
14. Haskal, E. I.: *Synthetic Metals*, **91**, 187(1997).