

다층 구조 백색 유기발광소자의 제작 및 특성 분석에 관한 연구

A Study on the Fabrication and Characteristic Analysis of Multiheterostructure White Organic Light Emitting Device

노병규*, 강명규**, 오환솔***
(Byeong-Gyu Roh*, Myeong-Gu Kang**, and Hwan-Sool Oh***)

Abstract

In this paper, multiheterostructure white organic light emitting device was fabricated by vacuum evaporation. The structure of white organic light emitting device is ITO/CuPc/TPD/DPVBi:DPA/Alq₃/Alq₃:DCJTB/BCP/Alq₃/Ca/Al. Three primary colors are implemented with DPVBi, Alq₃, and DCJTB. The maximum EL wavelength of the fabricated white organic light emitting device is 647 nm. And the CIE coordinate is (0.33, 0.33) at 13 V. In the fabrication of white organic light emitting devices with DCJTB, Alq₃, DPVBi, the EL spectrum has two peaks at 492 nm, 647 nm. Two peaks appeared because the blue light is combined with green light. The maximum wavelength of red light is not changed with applied voltage. After voltage applied, for the first time, the electrons met the holes in the red emission layer and emitted red light. And then the electrons moved to the green emission layer, and blue emission layer continuously. Finally, when all of the emission layer activated, the white light is emitted.

Key Words : OLED, White OLED, Evaporation, Organic white EL, Quantum Efficiency

1. 서론

유기발광소자는 1987년 Kodak사의 Tang에 의해 식층형 유기 발광 소자가 발표된 후 실용화를 목표로 연구 개발이 더욱 활발히 진행되었다[1]. 유기 EL은 제작비가 저렴하고 응답특성이 우수하기 때문에 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있으

며 지속적인 연구가 진행중이다[5]. 현재까지 유기 EL 소자는 적색, 녹색, 청색의 3원색 발광소자를 중심으로 개발이 진행되어 왔다. 녹색 발광재료에 관해서는 고휘도, 고효율화가 달성되었으며 청색과 적색 발광소자에 관해서는 효율, 수명특성 개선에 계속적인 연구가 진행중이다[6-8]. 일반적으로 유기발광소자의 발광색은 발광층에 사용되는 유기색소에 의해 결정된다. 그렇지만 현재 백색을 구현하기 위해서는 단일색소로부터 발광특성을 얻을 수 없다. 따라서 복수의 색소를 사용하여 동시에 발광 시킴으로써 혼합색에 의해 백색광을 구현해야 한다. 따라서 여러 가지 방법으로 백색 유기발광소자의 특성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다[9-18]. 유기물을 이용한 백색 발광소자는 백라

* : 현대엘씨디 유기EL그룹
(경기도 이천시 부발읍 아미리 산 136-1)
Fax: 031-639-8329
E-mail : bgroh@hyled.com

** : 광동정보대학 전자통신과

*** : 건국대학교 정보통신대학 전자공학부

2001년 11월 29일 접수, 2002년 1월 8일 1차 심사 완료

2002년 2월 25일 최종 심사 완료

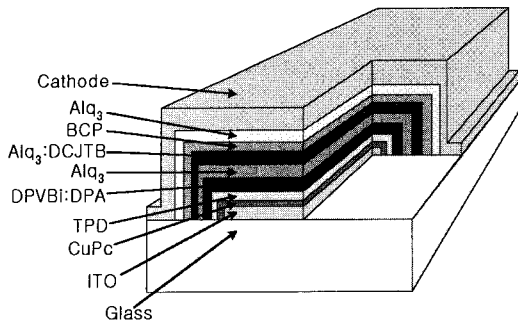


그림 1. 다층구조 백색 유기발광소자의 구조.
 Fig. 1. Structure of multiheterostructure white OLED.

이트 용도로 사용가능하며 칼라필터와 조합하면 풀칼라 디스플레이를 구현하는 것이 가능하고 자연광에 가까운 조명용 소자로도 응용이 가능하며 응답속도, 저전력 소모, 시야각, 유연성 등의 여러 가지 장점을 활용할 수 있다. 따라서 본 연구의 목적은 이러한 백색 유기 발광소자를 적색, 녹색, 청색층을 각각 진공증착하여 백색 발광을 구현하고 전기적, 광학적 특성을 조사하는 것이다. 이를 위해 적색 발광층은 Alq₃와 DCJTB, 녹색 발광층은 Alq₃, 청색 발광층은 DPVBi와 DPA를 사용하였다.

2. 실험

본 실험은 유리를 기판으로 하고 그 위에 스퍼터링으로 형성된 ITO를 양극으로 사용하였다. ITO의 면저항과 박막 두께는 각각 10 Ω/□과 1200 Å 이었다. ITO의 식각공정은 클래스 1,000인 청정실에서 실온으로 처리하였다. 모든 시편은 식각에 들어가기전 중성세제를 이용하여 세척한 후 초음파 세척기를 이용하여 탈이온수 속에서 10분간 세척하고 메탄올과 에탄올로 세척한 후 공기방울 세척기에서 3분 동안 초기세척을 하고 나서 질소가스(N₂ gas)로 건조시켰다. 감광액과 ITO의 접착력을 향상시키기 위해 HMDS (hexamethyldisilane)를 도포했다. 감광액의 도포는 스핀코터를 사용하여 3800 RPM으로 45초간 회전시켰으며, 이 때 두께는 2 μm로 하였다. 여기서 사용된 감광액은 포지티브 AZ7220으로 도포량은 1 ml로 하였다. 소프트베이크는 60 °C에서 30분간 실시하여 잔류용제를 제거하였고 노광은 수은램프(Hg lamp)를 이용한 자외선을 12초 동안 쬐어 주었다. 현상은 AZ300

100%현상액으로 70초 동안 현상하였고 하드베이크는 90 °C에서 30분간 실시하였다. ITO 식각은 10 : 1 : 2 의 비율로 HCl : HNO₃ : D.I. water를 혼합한 용액에서 4분간 실시하였으며 감광액의 제거는 감광액 제거제인 AZ700액 속에 30분간 담귀 완전히 제거시켰다. 각각의 유기발광소자 제작은 진공증착기를 사용하여 진공도가 10⁻⁷ Torr에서 단분자 유기물 재료를 가열하여 성장시켰다.

유기발광소자를 제작하기 앞서 패턴화된 ITO 유리기판의 초기 세척은 다음과 같이 실시하였다. 먼저 아세톤으로 세척한 후 TCE (trichloroethylene)에 넣고 10분간 초음파세척을 한 후 이소프로필알콜(iso-propyl alcohol)에 10분간 초음파 세척을 하였다. 다음으로 탈이온수로 세척하고 열판에 올려 놓고 60 °C로 가열한 후 질소 가스로 건조시킨다. 여기서 모든 세척과정을 진행할 때 용해액의 온도를 60 °C로 가열하여 사용하였다. 초기세척이 끝난 후 각각 유기발광소자의 구조들을 공정순서에 따라서 유기물과 금속을 진공 증착시켰다. 이 때 박막의 균일도를 증가시키기 위해 기판을 4 RPM으로 회전을 시켰다. 제작된 소자의 구조는 그림 1에 보인 것처럼 ITO/CuPc/TPD/DPVBi:DPA/Alq₃/Alq₃:DCJTB/BCP/Alq₃/Ca/Al이다. 여기서 TPD (N,N-Bis(3-methylphenyl)-N,-diphenyl benzidine)는 정공수송층으로, DPVBi(4,4-Bis(2,2-diphenylethen-1-yl)-biphenyl)는 청색발광층의 호스트 물질이며, Alq₃(8-hydroxyquinoline)는 녹색발광층, Alq₃를 호스트로 하여 DCJTB(4-(dicyanomethylene)-2-(1-propyl)6-methy 4H-pyran)를 형광색소로 도핑하였고 마지막의 Alq₃는 전자전송층으로 사용되었다. 이 때 청색 도펀트인 DPA는 0.5 wt%, 적색 도펀트인 DCJTB는 2.0 wt%로 각각의 호스트 물질에 첨가하였다. 이러한 구조로 배치한 이유는 장파장을 갖는 물질 위에 상대적으로 짧은 파장을 갖는 물질을 적층한 구조에서는 발광시 단파장의 빛이 장파장의 물질에 흡수되어 정확한 특성이 나타나지 않기 때문이다. 그러므로 발광층을 청색, 녹색, 적색의 순서로 제작하였다. 진공 증착시 CuPc는 100 Å, TPD는 200 Å, DPVBi는 160 Å, Alq₃는 150 Å, Alq₃:DCJTB는 170 Å, BCP는 80 Å, 전자전송층의 Alq₃층은 170 Å이고 음극전극인 Ca은 100 Å으로 Al은 500 Å으로 하였다. 유기물의 두께는 두께 모니터 센서와 Rudolph Research의 엘립소미터 Auto EL을 이용하여 측정하였고 음극의 두께는 Tencor사의 알파스텝 200을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제작된 백색 유기발광소자의 전류-전압-광출력 특성을 Newport Optical Powermeter 1830-C와 Keithley 236 Source-Measure Units으로 구성된 시스템을 이용하여 측정된 결과이다. 로그 스케일을 이용하여 그래프를 도시해보면 턴온 전압을 더욱 정확하게 알아낼 수 있다. 제작된 백색 유기발광소자의 턴온 전압은 약 5 V이고 전류 특성을 살펴보면 4 V 부근과 10 V 부근에서 전압 약간 증가하는 특성을 보이고 있다. 이것은 4 V 부근의 전류 증가는 적색 발광층에 전류공급을, 그리고 4~10 V사이에는 녹색 발광층으로의 전류공급을

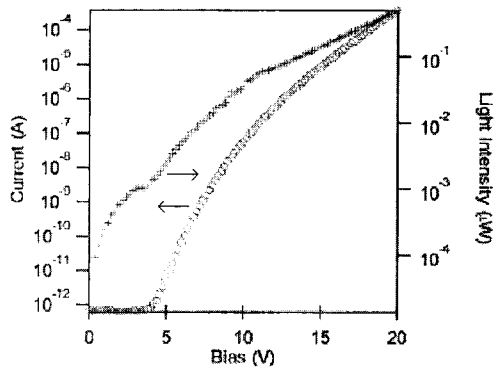


그림 2. 백색 유기발광소자의 전류-전압-광출력 특성.

Fig. 2. I-V-L characteristics of white OLED.

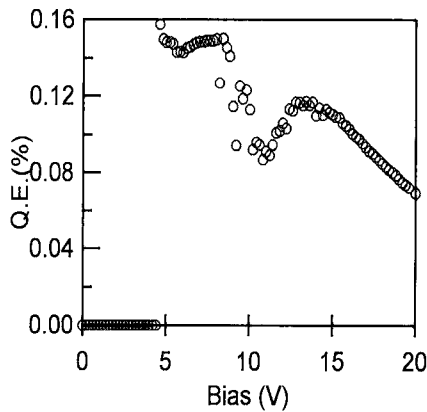


그림 3. 백색 유기발광소자의 전압에 따른 양자효율 특성.

Fig. 3. Quantum Efficiency of white OLED with increasing voltage.

을, 그리고 10 V 이후 전류증가는 청색 발광층으로의 전류 공급을 의미한다. 그림 2에서 턴온 전압은 4V인 것으로 나타나지만 실질적인 측정 가능한 발광을 시작하는 것은 5V 이후에서부터였다.

이러한 사실을 그림 3의 전압에 따른 양자효율을 나타낸 그래프에서 확인할 수 있다. 즉, 4.6 V에서 양자효율이 0.16, 8.4 V에서 0.15, 그리고 13 V에서 0.12로 각각 전압에서 최대점을 보이고 있다. 이것은 다층구조의 백색 유기발광소자의 세 가지 발광층이 각각 4.6 V, 8.4 V, 13 V에서 발광하는 것으로 사료된다.

그림 4는 제작된 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼을 Minolta사의 CS-1000 Spectroradiometer로 측정된 결과이다. 이 때 소자에 인가해 주는 전압을 5 V~13 V까지 증가시키면서 측정을 하였다.

EL 최대 파장은 647 nm이고 두 번째 최대 파장은 492 nm로 나타났다. 전압을 증가함에 따라 적색광의 최대 파장은 변함이 없는 것으로 나타났다. 각각의 자료는 적색광을 기준으로 평균화되어 있으므로 빛의 강도는 일정한 것으로 표기되어 있다. 여기서 전압을 변화시켜주었을 경우 최대 발광파장이 각각의 발광층에 해당하는 세 군데가 아닌 두 군데에서 나타나고 있다. 즉, 실제로는 백색 발광을 보이고 있지만 EL 스펙트럼의 결과 각각의 발광층의 고유파장이 나타나지 않고 있다. 이것은 각 층에서 발생된 빛이 서로 혼합되어 나타나서 두 개의 발광파장이 존재하는 것으로 사료된다. 이것을 확인하기 위해 측정 결과중 5 V와 13 V에서 측정된 EL 데이터를 이용하여 스펙트럼을 분해해

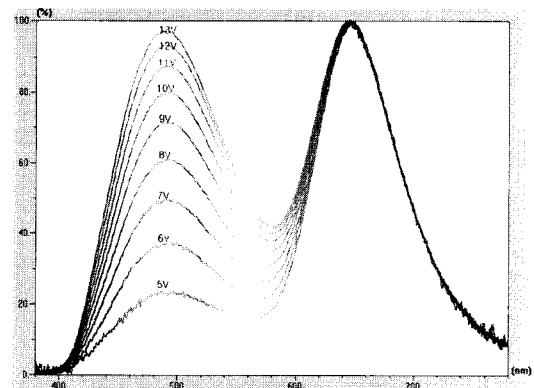


그림 4. 전압에 따른 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼 특성.

Fig. 4. EL spectrum of white OLED with increasing voltage.

보니 각각 그림 5와 그림 6과 같은 결과가 나왔다. 즉, 2개의 최대 발광파장을 보이던 파장을 분해해 보면 전압 변동에 변화를 하지 않는 647 nm의 적색 파장은 하나의 발광 스펙트럼이지만 492 nm의 발광파장을 갖는 부분은 465 nm의 파장과 513 nm의 파장이 서로 합쳐져 있는 것으로 나타났다. DPVBi의 발광파장은 460 nm이고 DPA의 발광파장은 470 nm이며 Alq₃의 발광파장은 약 515 nm이다. 즉, 정확하게 청색 발광물질과 녹색 발광물질에서 나오는 청색광과 녹색광이 합쳐진 것으로 사료된다. 전압이 증가하여도 이러한 특징은 계속 유지되는 것으로 나타났다.

본 실험에서 제작된 유기발광소자가 적색, 녹색, 청색의 발광층을 모두 가지고 있기 때문에 어느

정도 각각의 발광층이 약간의 발광에 작용을 하는 것으로 보인다. 4V 부근의 인가전압의 경우에는 전류가 유기발광소자에 공급되기 시작하여 5V에서 청색과 녹색이 약간 발광하지만 적색이 우세적으로 발광하는 것으로 사료되고 이것은 색순도를 통해서 확인하였다. 적색 단층의 경우에 색순도는 99%에 육박하지만 적색, 청색, 녹색의 발광층이 모두 있는 경우에는 45.25%로 나타났습니다. 그러므로 5V일 때는 적색이 우세적으로 나타나고 청색과 녹색은 전혀 없는 것이 아니라 약하게 스펙트럼이 나타나는 것으로 사료된다. 즉, 양극에서 주입된 정공이 청색, 녹색, 적색층의 HOMO준위를 따라 정공방지층인 BCP까지 도달해 있을 것이고, 음극에서 주입된 전자는 각 발광층의 LUMO준위를 지나 TPD층에 막혀 축적되어 있을텐데 이 축적된 전자가 청색의 도펀트인 DPA에 에너지 트랩되고 이것이 녹색 발광층으로 에너지 천이가 발생하고 다시 에너지 갭이 가장 작은 적색 발광층으로 에너지 천이가 일어나 제일 먼저 적색 발광층에서 재결합이 일어나 발광이 시작됩니다. 이러한 메커니즘을 통해 전자와 정공이 재결합하는 과정에서 각발광층에서 다른 발광층으로 에너지 천이가 일어나는 것이 100%가 아니기 때문에 청색과녹색의 발광층에서 천이되지 않은 전자와 정공이 약한 발광을 하는 것으로 사료됩니다.

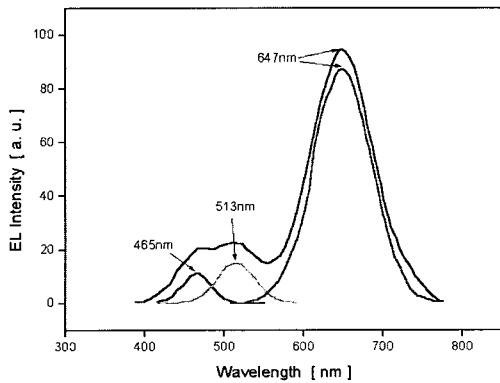


그림 5. 5V 인가시 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectrum of white OLED at 5V.

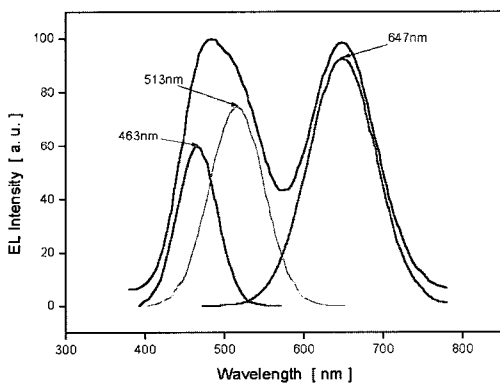


그림 6. 13V 인가시 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectrum of white OLED at 13V.

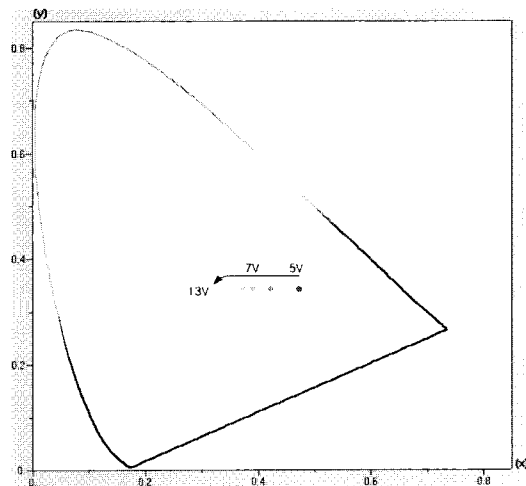


그림 7. 전압 변화에 따른 백색 유기발광소자의 색좌표 특성.

Fig. 7. CIE coordinate characteristics of white OLED with increasing voltage.

본 실험에서 제작된 유기발광소자는 각각의 발광층들이 서로 붙어 있는 구조로 되어 있기 때문에 이러한 특성이 나타난다. 이후 인가전압을 더욱 증가시키면 재결합 영역이 넓어져(이것은 갭에너지가 가장 작은 적색층에서 캐리어 포화가 되면 갭에너지 차의 순서대로 재결합영역이 넓어짐) 청색과 녹색의 발광이 5V때보다는 더 강하게 발광을 해서 결과적으로 13V 일 때 적색, 녹색, 청색 빛의 합성으로 백색이 구현되고 있다.

그림 7은 제작된 백색 유기발광소자의 색좌표를 인가전압을 변화시키면서 Minolta사의 CS 1000 Spectroradiometer로 측정한 결과이다.

표 1. 전압변화에 따른 백색 유기 발광소자의 색좌표 값.

Table 1. CIE coordinates of white OLED with increasing voltage.

인가전압	x	y
5 V	0.47	0.34
6 V	0.42	0.35
7 V	0.39	0.35
8 V	0.37	0.35
9 V	0.36	0.35
10 V	0.35	0.35
11 V	0.34	0.35
12 V	0.33	0.34
13 V	0.33	0.33



그림 8. 제작된 백색 유기발광소자의 발광 사진.
Fig. 8. Photography of the fabricated white OLED.

전압이 증가할수록 적색에서 백색에 해당하는 색좌표 값으로 이동하는 것으로 나타났다. 전압 변화에 따른 각각의 색좌표 값을 표 1에 나타내었다.

분자 패턴으로 제작된 백색 유기발광소자에 인가전압을 5 V로 하였을 경우의 발광휘도는 803 cd/m²이었고 인가전압이 13 V일 때 발광휘도는 약 1400 cd/m²이었다. 이렇게 전압에 따라 발광색이 변하는 것은 양극에서 주입된 정공의 이동도가 유기물 내에서 전자보다 빠르기 때문에 음극쪽으로 이동해 정공방지층을 지나지 못하고 대기하고 있는 상태에서 인가전압이 증가함에 따라 음극전극에서 주입되는 전자가 HOMO준위에 대기하고 있는 정공과 재결합하여 빛을 방출하는데 전자의 관점에서 제일 먼저 정공과 만나는 층은 적색 발광층이고 다음으로 녹색발광층, 청색 발광층의 순서로 발광을 시작하게 된다. 즉, 인가전압에 따라 전자와 정공이 재결합하는 영역이 적색 발광층에서 청색 발광층으로 넓어지게 되면 최종적으로 적색, 녹색, 청색이 발광하게 되어 빛의 합성으로 백색광을 방출하는 것으로 사료된다.

그림 8은 동일한 조건으로 제작한 백색 유기발광소자의 실제 발광하는 모습을 찍은 사진으로 발광면적은 약 40 mm²이다.

4. 결 론

본 연구에서는 다층구조로 백색 유기발광소자를 ITO/CuPc/TPD/DPVBi:DPA/Alq₃/Alq₃:DCJTB/BCP/ Alq₃/Ca/Al 구조로 제작하였다. 제작된 백색 유기발광소자의 턴온전압은 약 5 V였고 최대발광 파장은 647 nm로 나타났으며 이 때 발광휘도는 803 cd/m²이었고 색좌표는 (0.47, 0.34)로 적색발광을 시작으로 인가전압이 13 V일 때 발광휘도는 약 1400 cd/m²이었고 표준 백색 발광의 좌표값인 (0.33, 0.33)에 정확하게 일치하였다. 본 연구에 의하면 다층구조 백색 유기발광소자를 구현하는데 있어서 적색발광 색소로 DCJTB를, 녹색발광층은 Alq₃를 청색발광층은 DPVBi를 사용할 경우 적색광은 인가전압에 변화를 하지 않았으며 녹색광과 청색광이 각각 상호 간섭하여 합쳐지는 것으로 확인되었다. 결론적으로 백색광은 녹색광과 청색광의 합성광과 순수한 적색광의 합성으로 인해 나타나는 것으로 확인되었다. 즉, 인가전압에 따라 전자와 정공의 재결합영역이 적색 발광층에서 청색 발광층으로 넓어지게 되어 모든 발광층이 발광하게

되면 빛의 합성으로 백색광을 방출하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R02-2000-00255)지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okyama, and K. Nagai, "Bright blue electoluminescence from poly(N-vinylcarbazole)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 19, p. 2627, 1993.
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 2, p. 152, 1997.
- [4] Q. T. Le, L. Yan, Y. G. Gao, M. G. Mason, D. J. Giesen, and C. W. Tang, "Photo-emission Study of Alq3 and Al/LiF/ Alq3 interface", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No. 1, p. 375, 2000.
- [5] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z.H. Kafafi, "Photo luminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 5, p. 2642, 1999.
- [6] 노병규, 김중연, 오환술, "유기물 적층 구조에 따른 유기발광소자의 발광특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 11호, p. 943, 2000.
- [7] 조재영, 노병규, 오환술, "PVK:Bu-PBD:C6 단 일층 녹색발광소자의 양자효율 개선에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 11호, p. 922, 2001.
- [8] 김형권, 이덕출, "유기발광소자의 막두께 및 음극전극의 변화에 따른 발광특성", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 10호, p. 897, 1998.
- [9] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, "Multi-layer white light-emitting organic electro-luminescent device", *Science*, Vol. 267, p. 1332, 1995.
- [10] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, and K. Nagai, "White-light-emitting organic electro-luminescent device using lanthanide complexes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, Part 2, No. 3B, p. 394, 1996.
- [11] J. Kido, "White Light Emitting Organic EL Devices", *月刊 ディ스플레이*, No. 10, p. 83, 1998.
- [12] Y. Yang and Q. Pei, "Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-di oxahptyl)-fluorene-2, 7-diyl]", *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, No. 7, p. 3294, 1997.
- [13] C. Chao and S. Chen, "White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 4, p. 426, 1998.
- [14] Y. Hamada, T. Sano, H. Fuji, and Y. Nismo, "White-light-emitting material for organic electroluminescent devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 1339, 1996.
- [15] S. Naka, K. Shinno, H. Okada, H. Anada, H. Onnagawa, T. Izumizawa, M. Uchida, and K. Furukawa, "White organic electro-luminescent devices with mixed single layer", *IEICE Trans. Electron.*, Vol. E80-C, No. 8, p. 1114, 1997.
- [16] Z. Y. Xie, J. S. Huang, C. N. Li, S. Y. Liu, Y. Wang, Q. Li, and J. C. Shen, "White light emission induced by confinement in organic multiheterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 5, p. 641, 1999.
- [17] Z. Q. Gao, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, "White light electroluminescence from a hole-transporting layer of mixed organic materials", *Synthetic Metals*, Vol. 111-112, p. 39, 2000.
- [18] Z. Y. Xie, J. Feng, J. S. Huang, S. Y. Liu, Y. Wang, and J. C. Shen, "Tuning of chromaticity in organic multiple-quantum well white light emitting devices", *Synthetic Metals*, Vol. 108, p. 81, 2000.