

論文2002-39TE-2-3

단일층 백색유기발광소자의 제작 및 특성분석

(The Fabrication and Characteristic Analysis of Single-Layer White Organic Light Emitting Devices)

金 仲淵*, 姜 聲鍾**, 盧 柄奎**, 姜 明求***, 吳 煥述****

(Jung-Yeoun Kim, Seong-Jong Kang, Byeong-Gyu Roh, Myung-Koo Kang, and Hwan-Sool Oh)

요 약

본 논문은 백색유기발광소자를 구현하기 위해서 빛의 3원색인 적, 녹, 청색의 형광색소를 적절하게 배합하여 단일층 백색광을 얻었다. 개별적인 적색, 녹색, 청색 유기고분자 발광소자의 성능이 가장 우수한 특성을 조사한 후 최적화된 값으로 백색유기발광소자를 제작하였다. PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%, 30wt%로 혼합한 용액에 Nile Red(0.015mol%), Coumarin6(0.04mol%), TPB(3mol%)를 각각 첨가하여 백색발광소자를 제작하였을 때 구동전압이 20V에서 휘도 785cd/m², 색좌표가 (0.32, 0.34)인 백색광을 얻었다

Abstract

In this paper, single-layer white organic light emitting device was fabricated on ITO glass substrate using PVK as host, Bu-PBD as electron transport layer, Nile Red, Coumarin 6, TPB as red, green, blue color fluorescent dyes. The red, green, blue organic light emitting devices were fabricated respectively. After the characteristic analysis of each color device, the white organic light emitting device was fabricated with optimized condition of each color device by spin coating method. we obtained white emission CIE coordination of (0.32, 0.34) and luminescence of 785cd/m² at driving voltage of 20V with condition of PVK(70wt%), Bu-PBD(30wt%), Nile Red(0.015mol%), Coumarin 6(0.04mol%), TPB(3mol%).

* 正會員, SK텔레콤

(SK Telecom.)

** 正會員, (현대)LCD

(Hyundai LCD Inc.)

*** 正會員, 極東情報大學 電子通信科

(Dept. of Electronics and telecommunications, Keuk-Dong College)

**** 正會員, 建國大學校 電子工學科

(Dept. of Electronics Engineering, Kon-Kuk University)

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

接受日字:2002年2月5日, 수정완료일:2002年5月9日

I. 서 론

21세기의 도래와 함께 고도의 정보화 사회에서 휴대가 가능한 정보기기의 발달과 더불어 저전력 소형화 및 경량화를 위해 평판 디스플레이의 중요성이 대두되고 있다. 이러한 평판 디스플레이의 종류에 사용되는 물질을 기준으로 무기물을 이용하는 소자와 유기물을 사용하는 소자로 구분된다. 무기물을 사용하는 소자로 광발광을 이용하는 PDP(Plasma Display Panel)와 전계발광(Electro-Luminescence)을 이용하는 무기(inorganic) EL, 음극발광을 이용하는 FED(Field Emission

Display)등이 있고¹¹⁾, 유기물을 사용하는 소자로는 액정 디스플레이와 유기 EL(electroluminescence) 디스플레이가 있다.

유기 EL 디스플레이는 LCD와 달리 백라이트가 필요 없는 자발광형 디스플레이 소자로서 고속응답이 가능한 고휘도, 고효율, 고화질의 박막형 소자이다. 넓은 시야각과 저소비전력의 낮은 구동전압을 가지며, 다양한 색상의 변화가 가능하고 제조공정이 간단하여 적은 투자로도 양산이 가능하다. 또한 스펀코팅을 이용하면 대면적화가 용이하고 구부릴 수 있는 유연한 기판을 사용할 수도 있어, 다른 분야 핵심 기술로 응용이 가능하며 향후 디스플레이 시장에서 고성장이 기대되는 제품이다¹²⁾.

단분자 또는 고분자 유기물층에서 빛이 발생하는 원리를 이용한 발광 디스플레이 소자로서 유기화합물에 의한 발광현상은 1960년대 안트라센의 발광현상의 발견으로 시작되었으나, 1987년 Tang등에 의해 발광층(emission layer, EML)과 정공수송층(hole transport layer, HTL)으로 이루어진 다층 구조로 된 녹색 발광 유기 EL 소자를 진공증착법으로 제작하여 유기 EL 소자의 연구를 본격적으로 시작하게 되었다¹³⁻⁴¹⁾. 최근에 일본의 Kido 팀에 의해 정공수송 물질인 폴리머인 PVK와 전자수송 물질로 Bu-PBD를 이용한 단층구조로 된 백색 발광 유기 EL 소자를 스펀코팅으로 제작하여 고분자를 이용한 유기백색발광소자의 가능성을 보여주었다¹⁵⁻⁷¹⁾.

본 연구에서는 제조공정이 간단하면서도 대면적화와 구부릴 수 있는 유연한 기판을 사용할 수 있는 스펀코팅 방법을 이용하여, 단일층 구조 백색유기발광소자를 제작하고 소자의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 소자의 발광효율을 높이고 원하는 색상 그리고 소자의 안정성을 얻을 수 있는 재료로 정공수송 특성이 우수한 폴리머인 PVK에 전자수송 특성이 우수한 Bu-PBD를 혼합하고 백색광 구현을 위해 빛의 3원색인 적색, 녹색, 청색의 형광색소인 Nile Red, Coumarin 6, TPB를 각각 첨가하였으며, 음극전극으로는 알루미늄을 사용하여 진공증착하였다. 고색순도를 갖는 백색 발광을 구현하기 위하여 적, 녹, 청색 각각 형광색소의 도핑농도 변화에 따른 적, 녹, 청색 발광소자의 전기적, 광학적 특성을 실험한 후, 최적인 도핑농도값을 결정하여 최적화된 백색발광소자를 제작하였다.

II. 실험

본 실험에서는 양극 기판으로 유리기판 위에 코팅된 ITO를 사용하였다. 실험에 사용된 ITO의 두께는 $1000 \text{ \AA} \pm 10\%$ 이며 면저항은 $20 \Omega/\square$ 인 ITO를 사용하여 소자를 제작하였다.

소자 제작을 위한 ITO 유리기판의 크기는 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 이며 양극으로 사용되는 ITO의 크기는 $7\text{mm} \times 8\text{mm}$ 으로 식각하였다. 식각공정은 ITO 패턴 마스크를 사용하여 사진공정을 이용하여 원하는 패턴을 얻었다.

본 논문에서는 정공수송 특성이 우수한 고분자 물질로서 PVK를 사용하였고 전자수송 특성이 우수한 물질로서 Bu-PBD를 사용하여 중량비가 각각 70wt%, 30wt%로 유기용매로 분자분산시켜 혼합하였으며 각각의 적, 녹, 청색의 색소는 PVK에 대한 mol%로 측정하여 첨가하였다.

각각의 적, 녹, 청색 및 백색 발광을 위한 유기용액을 제조한 후 스펀코팅 방법으로 유기물층을 형성하였으며 코팅을 하기 위한 용액은 의 마이크로전평(Sartorius 社)을 사용하여 0.1mg 단위까지 측정하였다. 유기용액을 제조하기 위해서 우선 정공수송 물질인 PVK와 전자수송 물질인 Bu-PBD의 wt%를 결정한 후 PVK의 질량에 대한 Bu-PBD의 질량을 산출하였다. 각각의 형광색소에 대한 mol%를 계산하기 위해 PVK의 질량에 해당하는 mol수를 계산한 후 여기에 해당하는 형광색소의 도핑농도인 mol%를 구하고 각 형광색소의 mol%에 해당하는 질량을 산출하였다. 형광색소의 질량이 극소량일 경우 형광색소를 유기용매인 클로로폼(CHCl_3)에 용해시킨 뒤 용액당 질량으로 정확한 질량을 제어하였다.

각각의 질량을 측정된 PVK와 Bu-PBD를 바이알(vial)에 넣은 후 여기에 형광색소를 첨가하였다. 두께 조절을 위해 최종적으로 유기용매를 다시 첨가하여 적당한 용액당 질량비로 희석하고 12시간 이상 방치하여 유기용매에 유기물이 완전히 용해되도록 한다.

용액이 완전히 용해된 후 스펀코터를 이용하여 유기물층을 형성한다. 전처리 과정으로서 ITO가 입혀진 유리기판을 올려놓은 후 마이크로단위 피펫을 사용하여 용해에 사용한 유기용매 $250 \mu\text{l}$ 를 회전수 3000rpm, 60초간 스펀코팅하여 불순물 제거 및 유리기판과 유기용액간 접착성을 좋게 하였다. 유기용매 코팅 후 제작한

유기용액 250 μ l를 같은 방법으로 3000rpm, 60초간 스퀴코팅하였다.

적, 녹, 청, 백색발광을 위한 유기용액은 먼저, 적색발광을 위한 유기용액은 PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%, 30wt%로 혼합한 용액에 적색 형광색소인 Nile Red를 각각 0.005~0.025mol%를 첨가하여 만들었으며, 녹색발광을 위한 유기용액은 PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%, 30wt%로 혼합한 용액에 녹색 형광색소인 Coumarin 6를 각각 0.01~0.05mol%를 첨가하여 만들었고, 청색발광을 위한 유기용액은 PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%, 30wt%로 혼합한 용액에 청색 형광색소인 TPB를 각각 1~5mol%를 첨가하여 만들었다. 그리고 마지막으로 백색발광을 위한 유기용액은 개별적인 적색, 녹색, 청색 유기 고분자 발광소자의 특성을 조사한 후 PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%, 30wt%로 혼합한 용액에 최적화된 적, 녹, 청색의 형광색소인 Nile Red(0.015mol%), Coumarin 6(0.04mol%), TPB (3mol%)를 각각 첨가하여 만들었다.

유기물층이 형성된 유기기판을 5 $\times 10^{-3}$ Torr의 진공 챔버 내에서 12시간 동안 유지하면서 유기물 층에 남아있는 유기용매를 증발시킨다.

유기물 층의 형성 후 필요한 부분 외의 유기물 층은 유기용매로 제거한 후 음극전극 형성에 필요한 패턴을 제작하였다. 유기물층 내에 전자를 공급하는 음극전극으로 알루미늄(3N, 시그마 알드리치社)을 진공증착하여 사용하였다.

음극전극을 증착하기 위해 챔버(chamber) 내의 진공을 5 $\times 10^{-7}$ Torr까지 낮추고 전류를 80A에서 3min, 100A에서 2min간 조절하여 1000Å 음극전극을 형성하였다. 두께조절은 INFICON사의 크리스탈 센서를 이용한 두께 제어 모니터를 사용하였다. 또한 증착과정에서 챔버 내부의 온도 센서를 이용하여 온도가 50 $^{\circ}$ C를 넘지 않도록 하였다.

제작된 소자의 구조와 공정 순서도를 그림 1과 2에

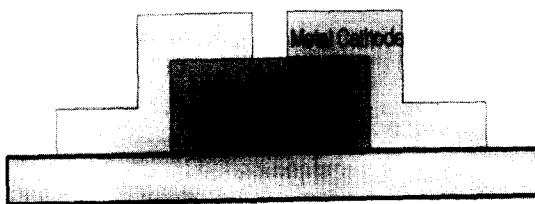


그림 1. 제작된 유기발광소자의 구조
Fig. 1. The structure of devices.

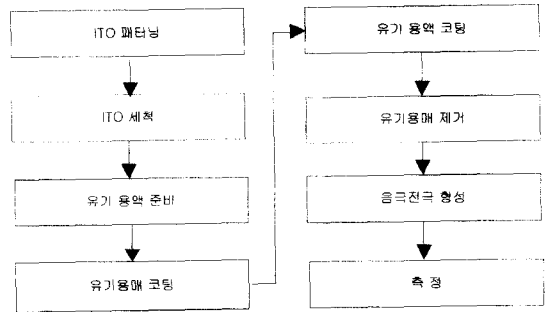


그림 2. 소자의 공정 순서도
Fig. 2. Flow-Chart of device.

나타내었다.

III. 측정 및 결과고찰

1. 단색 유기발광소자의 측정

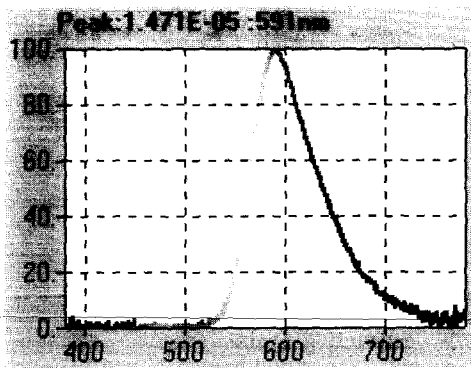
백색 유기발광소자 제작에 필요한 최적화된 적, 녹, 청색의 형광색소 농도를 찾기 위해 제작한 단색 유기 발광소자에 전압을 인가해주었을 때 발광하는 발광파장과 색좌표를 함께 측정하여 표 1에 나타내었으며 측정장비로는 Spectroradiometer(Minolta co., CS-1000)를 사용하였다.

표 1에서와 같이 적색 발광소자에서는 Nile Red의 도핑농도(mol%)가 증가함에 따라 최대파장이 584nm에

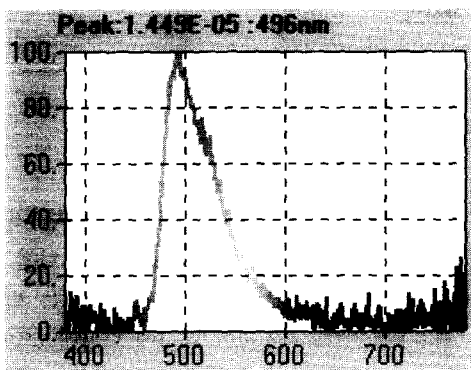
표 1. 적, 녹, 청색 유기발광소자의 파장과 색좌표 비교

Table 1. The wavelength and emission CIE coordination comparison of red, green, blue color OLED.

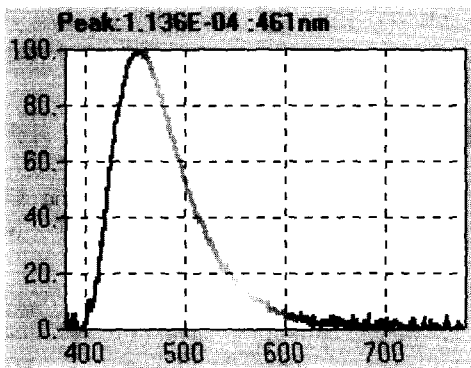
소자구분	파장	색좌표(X,Y)	색순도
적	0.005mol%	584nm (0.5502, 0.4415)	97.36
	0.010mol%	589nm (0.5620, 0.4329)	99.04
	0.015mol%	591nm (0.5680, 0.4258)	98.01
	0.020mol%	592nm (0.5650, 0.4108)	93.27
	0.025mol%	597nm (0.5782, 0.4100)	96.67
녹	0.01mol%	491nm (0.2108, 0.4926)	38.26
	0.02mol%	491nm (0.2081, 0.4963)	39.14
	0.03mol%	492nm (0.2057, 0.5076)	40.36
	0.04mol%	496nm (0.2048, 0.5102)	40.85
	0.05mol%	498nm (0.1965, 0.5285)	40.81
청	1mol%	458nm (0.1836, 0.2050)	62.72
	2mol%	458nm (0.1734, 0.1767)	63.68
	3mol%	461nm (0.1670, 0.1700)	71.52
	4mol%	462nm (0.1924, 0.2353)	56.01
	5mol%	473nm (0.2017, 0.2722)	49.50



(a)

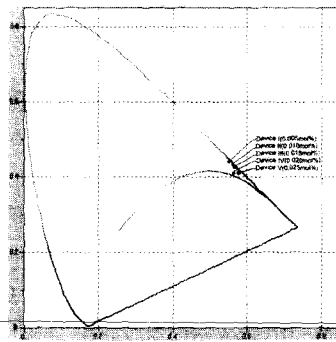


(b)

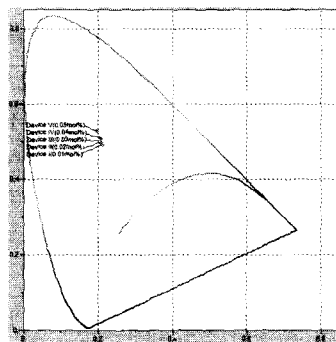


(c)

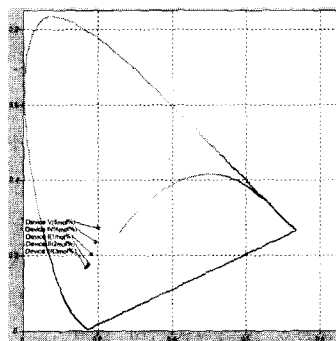
그림 3. 적색, 녹색, 청색발광소자의 EL스펙트럼 (a) Nile Red의 도핑농도가 0.015mol% (b) Coumarin 6의 도핑농도가 0.04mol% (c) TPB의 도핑농도가 3mol%
 Fig. 3. The EL spectrum of red, green, blue OLED. (a) The doping concentration of Nile Red is (0.015mol%). (b) The doping concentration of Coumarin 6 is (0.04mol%). (c) The doping concentration of TPB is (3mol%).



(a)



(b)



(c)

그림 4. 형광색소 도핑농도 변화에 의한 색좌표 (a) 적색발광소자의 색좌표 (b) 녹색발광소자의 색좌표 (c) 청색발광소자의 색좌표

Fig. 4. The emission CIE coordination as function of doping concentration of fluorescent dyes. (a) The emission CIE coordination of red OLED. (b) The emission CIE coordination of green OLED. (c) The emission CIE coordination of blue OLED.

서 597nm까지 증가하여 장파장 방향으로 최대파장이 이동함을 알 수 있었다. 녹색 발광소자에서는 Cou-

marin 6의 도핑농도가 증가함에 따라 최대파장이 491nm에서 496nm까지 증가하다가 감소하였고 색순도도 증가하다가 감소함을 알 수 있었다. 그리고 청색 발광소자에서는 TPB의 도핑농도가 증가함에 따라 최대파장이 458nm에서 473nm까지 증가하며 색순도는 3mol% 에서 최대임을 알 수 있었다.

그림 3은 적색의 경우 Nile Red의 도핑농도가 0.015mol%일 때 발광파장이 591nm이고, 녹색의 경우 Coumarin 6의 도핑농도가 0.04mol%일 때 발광파장이 496nm이며, 청색의 경우 TPB의 도핑농도가 3mol%일 때 발광파장이 461nm인 EL스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4는 적, 녹, 청색 각각에서의 형광색소 도핑농도 변화에 의한 색좌표를 나타내고 있다.

2. 백색 유기발광소자의 특성 측정

제작된 백색발광소자에 순방향바이어스를 인가하였을 때 전류-전압 특성을 조사하여 소자의 동작개시전압 및 금속과 유기물간의 계면특성을 조사할 수 있는데, 백색 유기발광소자의 전류-전압 특성을 HP사의 4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 이용하여 측정하였으며, 동작개시전압은 14V인 전류-전압 특성을 그림 5에 나타내었다.

그림 6과 7은 전계발광 스펙트럼과 색좌표를 Spectroradiometer로 측정한 결과이다. 그림 6에서 표시된 3종류의 피크파장 값이 각각 460nm, 490nm, 580nm이며, 이것은 청색, 녹색, 적색에 해당하는 발광피크 값이다. 이 발광피크가 합쳐져서 그림 7과 같이 색좌표가 최종

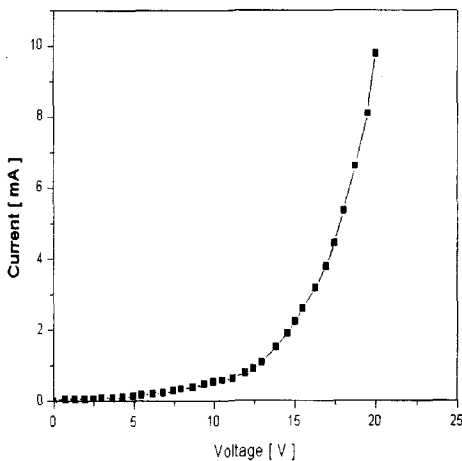


그림 5. 백색 유기발광소자의 전류-전압(I-V) 특성
Fig. 5. The current-voltage characteristics of white OLED.

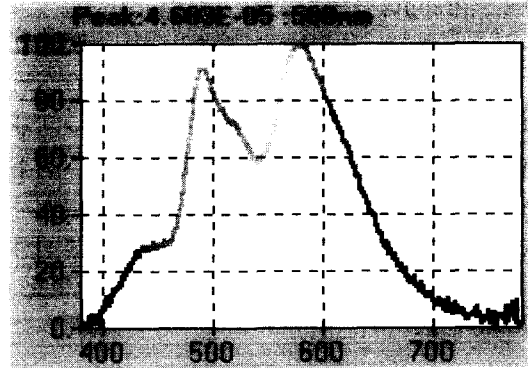


그림 6. 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼
Fig. 6. The EL spectrum of white OLED.

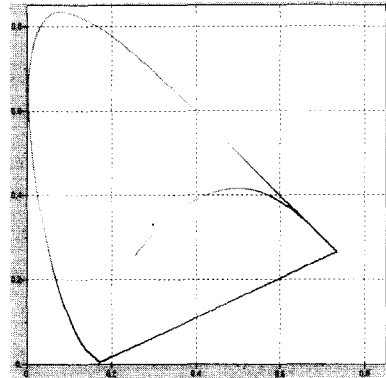


그림 7. 백색유기발광소자의 색좌표
Fig. 7. The emission CIE coordination of white OLED.

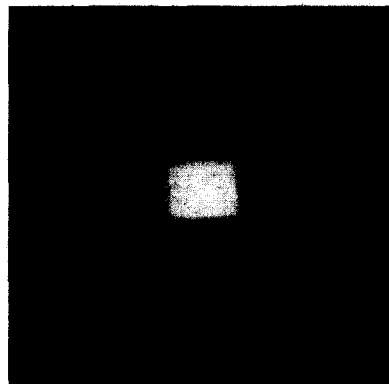


그림 8. 제작된 백색유기발광소자 발광사진
Fig. 8. The emission photograph of white OLED.

적으로 (0.3275, 0.3438)인 백색광을 볼 수 있었다.

그림 8은 제작된 백색 유기발광소자의 전계발광 사진으로 양극전극인 ITO와 음극전극인 알루미늄에 각각 전원을 연결한 후 서서히 증가하여 20V에서의 전계발

광을 측정하였다.

본 논문에서는 제조공정이 간단하면서도 대면적화와 구부릴 수 있는 유연한 기판을 사용할 수 있는 스피코팅 방법을 이용하였다. 단일층 구조의 백색 유기발광소자를 구현하기 위해 우수한 정공수송재료와 전자수송재료에 적합한 형광색소를 적당량 혼합하는 공정기술을 확립하는데 있으며, 앞으로 단위공정을 최적화하면 높은 휘도와 효율을 갖는 유기발광소자를 구현할 수 있으리라 사료된다.

IV. 결 론

본 논문에서는 스피코팅을 이용한 고색순도를 갖는 단일층 구조 백색유기발광소자를 제작하였다. 정공수송특성이 우수한 고분자인 PVK와 전자수송특성이 우수한 Bu-PBD를 유기용매인 클로로폼(CHCl₃)으로 혼합한 후, 적, 녹, 청색 형광색소인 Nile Red, Coumarin 6, TPB를 각각 도핑농도비의 변화에 따라 첨가하여 적, 녹, 청색의 단색발광소자를 구현하였다. 고색순도를 갖는 백색 발광을 구현하기 위하여 적, 녹, 청색 각각 형광색소의 도핑농도 변화에 따른 적, 녹, 청색 발광소자의 전기적, 광학적 특성을 실험한 후, 최적인 도핑농도를 결정하여 최적화된 백색발광소자를 제작하였다. PVK와 Bu-PBD를 각각 70wt%와 30wt%로 혼합한 용액에 Nile Red를 0.015mol%, Coumarin 6을 0.04mol%, TPB를 3mol% 혼합하여 소자를 제작하였으며, 구동전압 20V에서 휘도가 785cd/m²이고 색좌표가 (0.32, 0.34)인 백색광을 얻었다.

앞으로 제조공정이 간단하고 대면적화가 가능한 스피코팅 방법의 단위공정을 최적화 하면 발광효율을 높이고 원하는 색상 그리고 소자의 안정성 및 생산성을

가지는 유기발광소자를 구현할 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] M. Morimoto, and H. Watanabe, "Flat Panel Displays", NEC Technical Journal, Vol. 49, No. 1, pp. 82-86, 1996.
- [2] W. Conard Holton, "Light-emitting polymers : Increasing promise", Solid State Technology, Vol. 40, No. 5, pp. 163-167, 1997.
- [3] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl Phys. Lett, Vol. 51, No. 12, pp. 913-915, 1987.
- [4] C.W. Tang, S .A. Van Slyke, and C.H. Chen, "Electroluminescenc of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, No. 9, pp. 3610-3616, 1989.
- [5] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly (N-vinylcarbazole)", Appl. Phys. Lett, Vol. 67, No. 16, pp. 2281-2283, 1995.
- [6] G. E. Johnson, K, M. Mcgrane and M. Stolka, "Electroluminescence from single layer molecularly doped polymer film", Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 1, pp. 175-182, 1995.
- [7] Ching-lan Chao and Show-An Chen, "White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light emitting polymers", Appl. Phys. Lett. Vol. 73, No. 4, pp.426-428, 1998.

저 자 소 개

金 仲 淵(正會員) 第39卷 TE編 第1號 參照

盧 柄 奎(正會員) 第36卷 D編 第2號 參照

姜 明 求(正會員) 第39卷 TE編 第1號 參照

吳 煥 述(正會員) 第36卷 D編 第2號 參照



姜 賢 鍾(正會員)

1996년 2월 : 건국대학교 전자정보통신공학과 졸업(공학사). 2001년 8월 : 건국대학교 대학원 전자정보통신공학과 졸업(공학석사). 2001년 9월~현재 : 건국대학교 정보통신대학 전자정보통신과 박사과정.

<주관심분야 : 유기 EL, 유기 TFT>