

논문 16-7-11

DPVBi/Alq₃:Rubrene 구조를 사용한 2-파장 방식의 백색유기발광소자의 발광특성에 관한 연구

A Study on the Luminous Properties of the White-light-emitting Organic LED with Two-wavelength using DPVBi/Alq₃:Rubrene Structure

조재영*, 최성진*, 윤석범**, 오환술*

(Jae-Young Cho*, Sung-Jin Choi*, Seok-Beom Yoon**, and Hwan-Sool Oh*)

Abstract

The white-light-emitting organic LED with two-wavelength was fabricated using blue emitting material(DPVBi) and a series of orange color fluorescent dye(Rubrene) by vacuum evaporation processes. The basic structure of white-light-emitting OLED was ITO/NPB(150Å)/DPVBi(150Å)/Alq₃:Rubrene(150Å)/BCP(100Å)/Alq₃(150Å)/Al(600Å). The changes of the CIE coordiante strongly depended on the doping concentration of Rubrene and the thickness of NPB layer. We obtained the white-light-emitting OLED close to the pure white color light and the CIE coordinate of the device was (0.315, 0.330) at applied voltage of 13V when the doping concentration of Rubrene was 0.5wt% and the thickness of NPB layer is 200Å. At a current of 100mA/cm², the quantum efficiency was 0.35%.

Key Words : White-light-emitting OLED, Two-wavelength, DPVBi, Rubrene, Luminous property

1. 서론

저전압 구동, 넓은 시야각, 빠른 응답속도, 초박막화 등의 특성을 갖는 유기발광소자(OLED)의 연구는 1987년 Tang[1]이 10V의 구동전압으로 1,000 cd/m²의 휘도를 발표한 이후로 현재까지 계속적인 관심을 갖고 연구가 진행되어 그 결과 국내에서도 단색 유기발광소자가 휴대폰 등에 장착되어 시판되고 있으며 동화상 칼라 유기발광소자도 곧 시판될 예정이다. 그리고, 차세대 디스플레이로서 IMT-2000용으로 응용하기 위해 풀칼라 유기발광

소자 뿐만 아니라 구동 IC 칩 개발에도 끊임없는 연구가 진행되고 있는 실정이다[2].

1994년 Kido에 의해 다층 구조를 이용한 백색 유기발광소자가 발표된 이래로[3] 유기단분자를 이용한 진공증착방식의 적층형 백색유기발광소자[4-6]와 유기고분자인 폴리머를 이용한 스펀코팅 방식의 백색 유기발광소자의 연구개발[7-8]이 계속적으로 진행되어 왔으나 발광특성, 결정화, 재현성, 안정성, 수명 등의 문제점을 나타냈고 이를 향상시키고자 연구가 활발히 진행되고 있다[4,7,9].

유기발광소자의 풀칼라 구현 방식은 개별화소 구동방식, 색변환층에 의한 색변환방식, 백색발광과 칼라필터에 의한 방식(백색법) 등으로 구분할 수 있으며, 이 중 백색법은 기존의 LCD 공정을 그대로 이용 가능하고 디스플레이 이외의 광원으로 응용될 수 있는 큰 장점이 있기 때문에 많은 관심을 갖고 연구개발이 진행되고 있다[8].

* : 건국대학교 전자·정보통신공학과
(서울시 광진구 화양동 1번지,
Fax : 02-3437-5235

Corresponding Author : jycho@kkucc.konkuk.ac.kr)

** : 공주대학교 광응용과학전공

2003년 1월 11일 접수, 2003년 3월 13일 1차 심사완료,
2003년 4월 7일 최종 심사완료

기존의 삼원색을 이용하여 백색발광을 구현하는 3-파장 방식은 적색발광물질의 낮은 효율과 안정성의 문제로 인하여 새로운 2-파장 방식이 제안되었다[10]. 2-파장 방식은 빛의 3원색으로부터 백색광을 구현하는 것이 아니라 청색과 적색 또는 오렌지색과 같이 두 종류의 색만을 갖고 백색광을 구현하는 방식이다. 3-파장 방식보다 색간섭이 적고 색조절이 용이할 뿐만 아니라 구조적인 단순화로 인하여 제조 공정을 줄임으로써 제조 단가를 줄일 수 있는 장점 등을 갖고 있다.

따라서 본 연구는 현재 상용화되어 있는 청색계열의 발광재료 DPVBi와 오렌지계열의 형광색소 Rubrene을 Host 재료인 Alq₃에 중량비(wt%)에 따라 도핑함으로써 2-파장 방식의 적층형 백색 유기발광소자를 제작하고, 발광특성을 조사하여 백색광을 구현하기 위해 적합한 최적의 중량비와 유기물층의 두께들을 결정함으로써 풀칼라용 백색 유기발광소자를 개발하기 위한 공정조건을 최적화하고자 한다.

2. 실험

소자를 제작하기 위해 면저항 10Ω/□, 두께 1200Å의 ITO가 코팅된 유리기판을 준비하여 초기 ITO 크리닝과 10:1:2의 비율로 HCl:HNO₃:D.I. Water를 혼합한 용액을 사용하여 ITO 식각공정을 거쳐 패터닝을 한 후 1 inch × 1 inch 크기의 시편을 만들고 진공증착에 앞서 다시 한번 패터닝된 ITO를 아세톤으로 세척한 후 삼염화에틸렌(TCE)에 넣고 10분간 초음파세척을 한 후 이소프로필알콜에 10분간 초음파세척을 하고 난 뒤에 탈이온수로 세척하고 핫플레이트에 올려놓고 60℃로 가열한 후 마지막으로 질소 가스로 건조시키고 시편을 Glove box로 이동시킨다.

소자제작을 위한 유기물 증착과 금속 증착은 정공수송층으로 NPB, 청색발광층 DPVBi, Guest 재료인 형광색소 Rubrene을 Host 재료인 Alq₃에 도핑하여 증착시키고 발광영역을 제한하기 위하여 정공방지막 BCP를 삽입하고 전자수송층 Alq₃를 증착 후 음극전극인 Al을 다단계 증착에 의하여 진공증착하였다. 유기물과 금속 증착은 모두 10⁻⁷torr의 진공도에서 행하였다.

제작된 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB/DPVBi/Alq₃:Rubrene/BCP/Alq₃/Al이며, 각 층의 두께를 NPB 150Å, DPVBi 150Å, Alq₃:Rubrene

150Å, BCP 100Å, Alq₃ 150Å, Al 600Å으로 0.1~0.5Å/sec의 증착속도로 진공증착하였다.

소자제작을 위한 첫 번째 실험 방법은 유기물층의 두께를 고정하고 형광색소 Rubrene을 중량비(wt%)의 변화를 줌으로써 도핑하였다. 두 번째는 첫 번째 실험의 결과로부터 청색계열의 발광을 향상시키고자 Rubrene의 도핑량을 고정하고 정공수송층인 NPB층의 두께를 변화시켜 실험을 행하였다. 표1은 Rubrene의 도핑량과 NPB층의 두께에 따른 소자 분류이다.

표 1. Rubrene의 도핑농도 변화와 NPB층의 두께 변화에 따른 소자 분류.

Table 1. Classification of devices by varying the doping concentration of Rubrene and the thickness of NPB layer.

구 분		
실험 I	Rubrene의 도핑농도변화	0.5wt%
		1.0wt%
		1.5wt%
		5.0wt%
실험 II	NPB층의 두께 변화 (Rubrene 도핑농도 : 0.5wt%)	150Å
		160Å
		180Å
		200Å
실험 III	NPB층의 두께 변화 (Rubrene 도핑농도 : 1.0wt%)	150Å
		160Å
		180Å
		200Å
실험 IV	NPB층의 두께 변화 (Rubrene 도핑농도 : 1.5wt% 또는 5.0wt%)	150Å
		160Å
		180Å
		200Å

3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험은 Host 재료인 Alq₃에 Guest 재료인 형광색소 Rubrene을 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 5.0wt%으로 변화를 주면서 도핑하여 발광특성을 비교·조사하였다. 그림 1은 인가전압이 13V일 때 Rubrene의 도핑농도변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. Rubrene의 도핑농도가 1.0wt%, 1.5wt%, 5.0wt%인 경우의 EL 최대발광파장은 563nm, 430nm로 orange yellow광을 나타내었다. 도핑농도의 변화에 대하여 EL 최대발광파장은 거의 변화가 없으나, 도핑농도가 감소할수록 청색계열의 EL 강도가 조금씩 증가하는 결과를

나타내었다. 이는 도핑농도의 감소에 따라 Alq₃ : Rubrene 층에서 Rubrene의 발광센터가 적을 뿐만 아니라 이로 인하여 Rubrene내의 재결합사이트가 빨리 채워짐으로써 오렌지계열의 발광이 감소하고 그 후에 Alq₃내의 재결합사이트에서 녹색계열의 발광이 증가하고, NPB/DPVBi층에서 청색계열의 발광이 증가되었기 때문이라 사료된다. 도핑농도가 큰 경우(1.5 wt %, 5.0 wt %)는 재결합사이트가 채워지더라도 발광에 기여하지 않고 농도소광(concentration quenching)에 의한 비발광소멸이 이루어진 결과라고 사료된다.

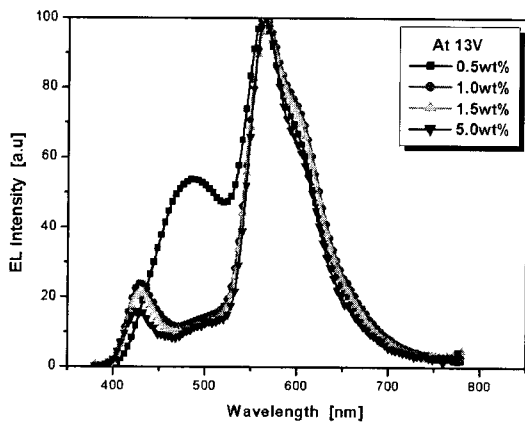


그림 1. Rubrene의 도핑농도변화에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 1. EL spectra of devices by varying the doping concentrations of Rubrene.

Rubrene의 도핑농도가 0.5wt%로 더욱 감소할 경우 EL 최대발광파장은 561nm와 488nm로 첫 번째 발광파장은 오렌지계열의 발광파장이고, 두 번째 발광파장은 청색계열의 발광과 녹색계열의 발광이 혼합되어 나타났다. 이는 Rubrene의 도핑농도가 더욱 감소함으로써 Alq₃:Rubrene층에서 Rubrene내 재결합사이트가 더욱 빨리 채워져 오렌지계열의 발광이 감소하고 Alq₃내 재결합사이트에서 녹색계열의 발광과 NPB/DPVBi층에서 청색계열의 발광이 조금이나마 균형을 이루기 때문이라 사료된다.

그림 2는 Rubrene의 도핑농도변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. Rubrene의 도핑농도가 5.0wt%인 경우 CIE 색좌표가 (0.450, 0.450)으로 도핑농도가 증가할수록 Alq₃:Rubrene의 발광영역에 근접하고, Rubrene의 도핑농도가 0.5wt%인 경

우 CIE 색좌표가 (0.345, 0.410)으로 청색이 다소 부족한 Greenish white광을 나타내고 있다. 도핑농도가 감소할수록 NPB/DPVBi의 발광영역에 근접함을 확인할 수 있다. 이는 EL 스펙트럼과 동일한 결과이다. 첫 번째 실험을 통하여 제작된 소자는 모두 청색이 다소 부족한 발광특성을 보이고 있다.

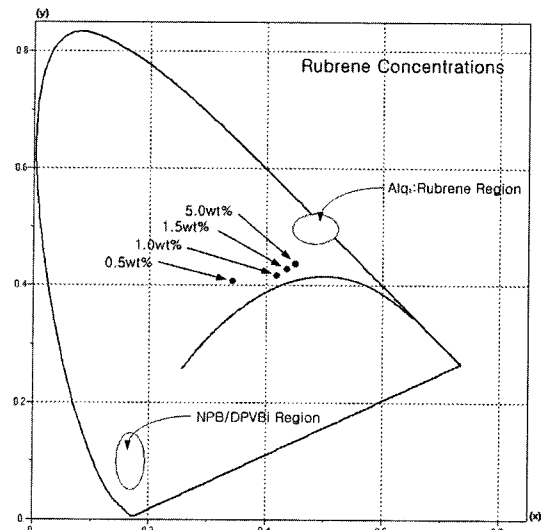


그림 2. Rubrene의 도핑농도변화에 따른 CIE 색좌표.

Fig. 2. CIE coordinates of devices by varying the doping concentration of Rubrene.

두 번째 실험은 첫 번째 실험의 결과로부터 청색계열의 강도를 향상시키고자 Rubrene의 도핑농도를 0.5wt%로 고정하고 정공수송재료인 NPB층의 두께를 150Å, 160Å, 180Å, 200Å으로 변화를 줌으로써 발광특성을 조사하였다.

그림 3은 Rubrene의 도핑농도가 0.5wt%이고 인가전압이 13V일 때 NPB층의 두께변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. NPB층의 두께가 150Å, 160Å인 경우의 EL 최대발광파장은 561nm와 484nm로 나타났으며 두께 증가에 의한 청녹색계열의 EL 강도가 증가하는 결과를 보이고 있다. 즉, NPB층이 160Å인 경우는 150Å인 경우보다 Rubrene의 도핑농도가 0.5wt%로 작기 때문에 Alq₃:Rubrene층에서 Rubrene내 적은 양의 재결합사이트가 빨리 채워져 오렌지계열의 발광이 감소하고 Alq₃내 재결합사이트에서 녹색계열의 발광과 NPB/DPVBi층에서 청색계열의 발광이 좀 더 균형을 이루기 때문에 청색발광과 녹색발광이 혼합된

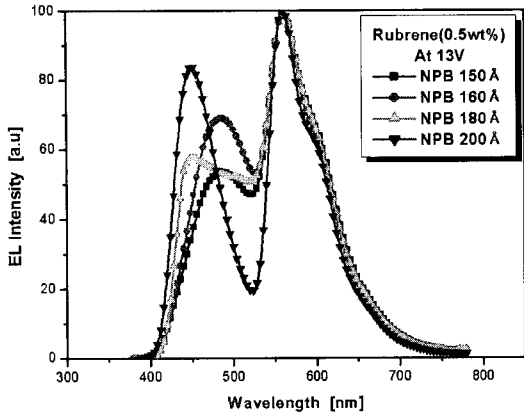


그림 3. NPB 층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 3. EL spectra of devices by varying the thickness of NPB layer.

결과라고 사료된다. 두께가 180Å, 200Å으로 더 증가를 한 경우는 EL 최대발광파장은 561nm와 451nm로 나타났으며 이는 두께가 증가할수록 NPB층 내 재결합사이트 영역이 넓어짐으로써 청색계열의 발광이 점점 향상됐기 때문으로 사료된다.

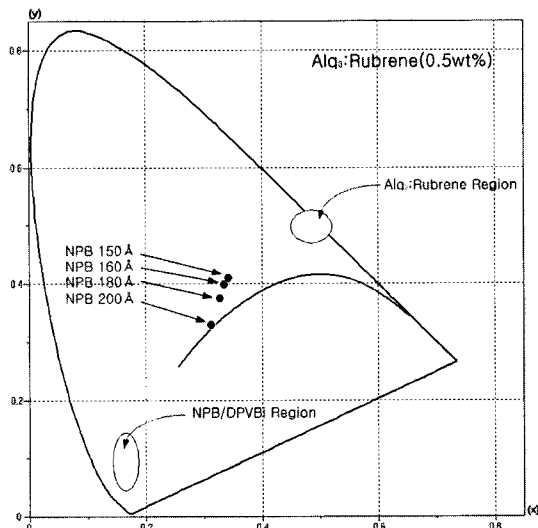


그림 4. NPB 층의 두께 변화에 따른 CIE 색좌표.

Fig. 4. CIE coordinates of devices by varying the thickness of NPB layer.

그림 4는 NPB층의 두께변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. EL 스펙트럼의 결과에서 살펴봤듯이 두께가 150Å인 경우는 (0.345, 0.410)으로 청색이 다소 부족한 백색광에서 출발하여 NPB층의 두께가 증가할수록 NPB층 내 재결합사이트 영역이 넓어짐으로써 청색계열의 발광이 향상되어 두께가 200Å인 경우는 13V의 인가전압일 때 CIE 색좌표가 (0.315, 0.330)인 순수한 백색광에 아주 근접한 백색광을 얻을 수 있었다. 그리고, 외부양자효율은 1000mA/cm²까지의 모든 전류에 대하여 0.35% 이상의 결과를 나타내었다.

세 번째 실험은 두 번째 실험과 같은 방법으로 첫 번째 실험의 결과로부터 청색계열의 강도를 향상시키고자 Rubrene의 도핑농도를 1.0wt%로 고정하고 정공수송재료인 NPB층의 두께를 150Å, 160Å, 180Å, 200Å으로 변화를 줌으로써 발광특성을 조사하였다.

그림 5는 Rubrene의 도핑농도가 1.0wt%이고 인가전압이 13V일 때 NPB층의 두께변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. NPB층의 두께가 증가하더라도 EL 최대발광파장은 564nm, 425nm로 변화가 없었다. 두께가 150Å, 160Å, 180Å으로 증가하는 과정에서 청색계열의 EL 강도만이 증가하는 것이 아니라 녹색영역의 언덕도 향상을 보였다.

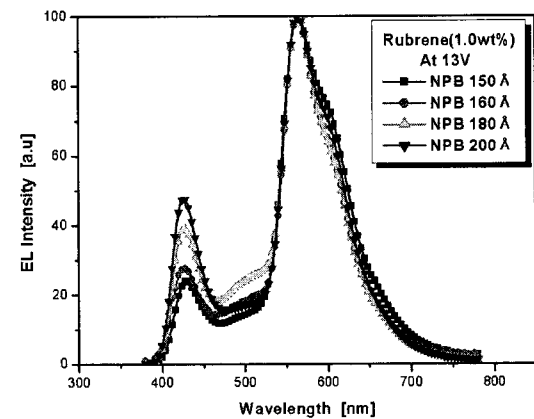


그림 5. NPB 층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 5. EL spectra of devices by varying the thickness of NPB layer.

이는 Rubrene의 도핑농도가 1.0wt%일 때 오렌지계열의 재결합사이트가 빨리 채워지고 모두 발

광에 기여함에 따라 0.5wt%일 때보다 오렌지계열의 발광은 감소하였고 녹색계열의 발광과 청색계열의 발광이 향상됐기 때문에 사료된다. 그러나, NPB층의 두께가 200Å으로 더욱 증가했을 때는 청색계열의 EL 강도는 증가를 그대로 보이는 반면에 녹색영역의 언덕이 다시 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이는 NPB층의 두께가 큰 증가로 인하여 청색발광과 녹색발광의 균형이 깨지기 시작함으로써 녹색영역이 언덕이 다시 내려가고 청색영역이 향상되는 결과라고 사료된다.

그림 6은 NPB층의 두께변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. NPB층의 두께가 150Å인 경우는 (0.420, 0.415)으로 오렌지영역 가까이서 출발하여 두께가 200Å인 경우는 (0.390, 0.390)으로 적색영역이 39%, 녹색영역이 39%, 청색영역이 22%로 청색이 부족한 yellowish white광을 발하고 있다. 추가적으로 NPB층을 더 증가시켜보았지만 더 이상의 청색계열의 EL 강도 향상과 CIE 색좌표의 청색영역으로의 이동을 얻을 수 없었다. 이는 두께를 증가시키더라도 구조적인 제한으로 인하여 전자와 정공이 균형을 이루게 됨으로써 향상을 보일 수 없다고 사료된다.

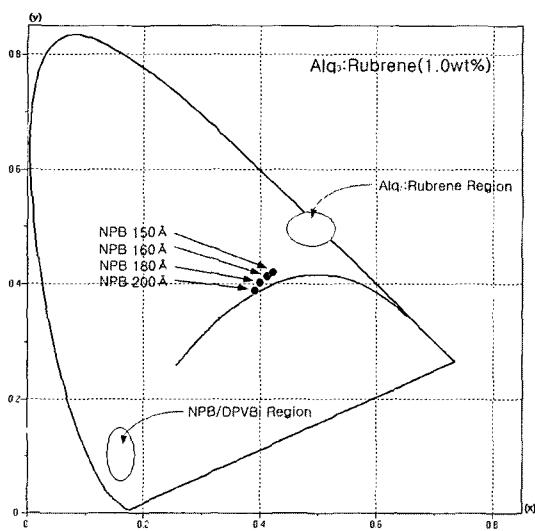


그림 6. NPB 층의 두께 변화에 따른 CIE 색좌표.
 Fig. 6. CIE coordinates of devices by varying the thickness of NPB layer.

네 번째 실험은 Rubrene의 도핑농도가 1.5wt%와 5.0wt%인 경우에 NPB층의 두께를 150Å, 160

Å, 180Å, 200Å으로 변화시켜 발광특성을 조사하였다. 그러나, NPB층의 두께를 증가시키더라도 EL 스펙트럼이나 CIE 색좌표 상에서 큰 변화없이 오렌지계열의 발광을 나타내고 있다. 이는 초기 Rubrene의 상당한 도핑량으로 인하여 Alq₃:Rubrene층 내의 재결합이 우세하여 NPB층의 증가에 더 이상 영향을 받지 않는 것으로 사료된다.

4. 결론

상용화된 청색발광재료 DPVBi와 Guest 재료인 형광색소 Rubrene을 사용하여 2-파장 방식의 적층형 백색 유기발광소자를 제작하고, Rubrene의 도핑농도(중량비wt%) 변화와 정공수송층인 NPB층의 두께 변화를 통하여 순수한 백색에 근접한 백색광을 구현하였다. 제작된 백색유기발광소자는 glass / ITO / NPB(150Å) / DPVBi(150Å) / Alq₃:Rubrene(150Å) / BCP(100Å) / Alq₃(150Å) / Al(600Å)의 기본 구조를 가지며 먼저 Rubrene의 도핑농도를 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 5.0wt%으로 변화를 줌으로써 발광특성을 확인한 결과 EL 스펙트럼으로부터 Rubrene의 도핑농도가 적을수록 청색계열의 EL 강도가 향상되고 0.5wt%일때 EL 최대발광 파장은 561nm와 488nm이며 CIE 색좌표는 (0.345, 0.410)으로 청색이 다소 부족한 Greenish white광을 얻었다. 첫번째 실험을 통하여 청색계열의 발광을 향상시키기 위해서는 구조적으로 정공수송층 NPB층의 두께 변화를 피하여 백색광을 구현하고자 했다. Rubrene의 도핑농도를 1.0wt%로 고정하고 NPB층의 두께를 증가시킨 결과 청색계열의 EL 강도를 향상시킬 수는 있었으나 NPB층의 두께가 200Å인 경우에서 보듯 여전히 청색이 부족한 결과와 더 이상의 두께를 증가시키더라도 순수한 백색광을 얻을 수 없었다. Rubrene의 도핑농도를 0.5wt%으로 고정하고 NPB층의 두께를 증가시킨 결과 두께가 150Å, 160Å인 경우의 EL 최대발광 파장은 561nm와 484nm로 나타났으며 두께 증가에 의한 청·녹색계열의 EL 강도가 증가하는 결과를 얻었고 두께가 160Å인 경우는 150Å인 경우보다 Rubrene의 도핑농도가 0.5wt%로 작기 때문에 Alq₃:Rubrene층에서 Rubrene내 적은 양의 재결합사이트가 빨리 채워지고 모두 발광에 기여함으로써 오렌지계열의 발광이 감소하고 Alq₃내 재결합사이트에서 녹색계열의 발광과 NPB/DPVBi층에서 청색계열의 발광이 좀 더 균형을 이루기 때

문에 청색발광과 녹색발광이 혼합된 결과를 얻을 수 있었으며 두께가 180Å, 200Å으로 더 증가할 경우 EL 최대발광파장은 561nm와 451nm로 나타났고 이는 두께가 증가할수록 NPB층 내 재결합사이트 영역이 넓어짐으로써 청색계열의 발광이 점점 향상된 결과이기 때문으로 사료된다. 두께가 증가할수록 NPB층 내 재결합사이트 영역이 넓어짐으로써 청색계열의 발광이 향상되어 두께가 200Å인 경우는 13V의 인가전압일 때 CIE 색좌표가 (0.315, 0.330)인 순수한 백색광(0.33, 0.33)에 아주 근접한 백색광을 얻을 수 있었다. 그리고, 외부양자효율은 모든 전류에 대하여 0.35%이상의 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2002년 건국대학교의 학술연구비 지원을 받아 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, "Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films", J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 5, p. 2642, 1999.
- [3] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, "Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device", Science, Vol. 267, p. 1332, 1995.
- [4] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, and K. Nagai, "White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, Part2, No. 3B, p. L394, 1996.
- [5] B. G. Roh, J. Y. Kim, and H. S. Oh, "A study on the emission properties of organic electroluminescence device by various stacked organics structures", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 11, p. 943, 2000.
- [6] B. G. Roh, M. G. Kang, and H. S. Oh, "A

study on the fabrication and characteristic analysis of multiheterostructure white organic light emitting devices", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, No. 5, p. 429, 2002.

- [7] J. Kido, "White light emitting organic EL devices", *서지 Display*, p. 83, 1998.
- [8] B. G. Roh, H. S. Oh, W. Y. Kim, and G. G. Malliaras, "High efficiency polymer light emitting diodes based upon single layer structures", IMID'01, DIGEST, p. 225, 2001.
- [9] Y. Yang and Q. Pei, "Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on Poly[9,9-bis(3,6-dioxahexyl)-fluorene-2, 7-diyl]", J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 7, p. 3294, 1997.
- [10] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, "White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, No. 7, p. 888, 1999.