

논문 17-2-16

DPVBi/Rubrene 구조를 사용한 2-파장 방식의 백색 유기발광소자의 광학적·전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Optical and Electrical Properties of the White-light-emitting Organic LED with Two-wavelength using DPVBi/Rubrene Structure

오환술^{1,a}, 조재영¹, 최성진¹, 강명구², 윤석범³

(Hwan-Sool Oh^{1,a}, Jae-Young Cho¹, Sung-Jin Choi¹, Myung-Koo Kang², and Seok-Beom Yoon³)

Abstract

The white-light-emitting organic LED(OLED) with two-wavelength was fabricated using the DPVBi of blue emitting material 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/Rubrene/BCP(100Å)/Alq₃(150Å)/Al(600Å). We analyzed the fabricated device through the changes of the DPVBi and Rubrene layer's thickness. We obtained the white-light-emitting OLED with white color light and the CIE coordinate of the device was (0.29, 0.33) at applied voltage of 13V when the thickness of DPVBi layer was 210Å and the thickness of Rubrene layer was 180Å. At a current of 100mA/cm², the quantum efficiency was 0.35% and at a voltage of 20V, it was 0.405%.

Key Words : White organic LED(OLED), Two-wavelength, DPVBi, Rubrene, Quantum efficiency

1. 서론

낮은 구동 전압, 광시야각, 응답속도, 초박막형, 단순화 공정에 따른 가격 경쟁력 등의 특성을 갖는 유기발광소자(OLED)는 1987년 Tang[1] 등에 의해 발광층과 정공수송층으로 이루어진 적층형 유기발광소자를 발표한 이후 지속적인 관심을 갖고 연구가 진행되어 유기발광소자가 휴대폰 및 그 외 표시소자 등에 장착되어 시판되고 있으며 동화상 풀칼라 유기발광소자도 시판 될 예정이다. 그리

고 구동 IC 칩 개발에도 끊임없는 연구가 진행되고 있는 실정이다[2].

유기발광소자의 개발은 빛의 3원색 R(red)·G(green)·B(blue)에 해당하는 단색 유기발광소자와 백색 유기발광소자 중심으로 개발이 진행되어 풀칼라 유기발광소자로 확장되었다. 현재 상용화가 이루어지고 있는 유기발광소자는 유기 단분자로 구성되는 적층형 구조로 제작된다.

유기발광소자를 풀칼라 디스플레이로 응용하기 위한 방법으로는 R(red)·G(green)·B(blue) 3원색의 독립발광을 통한 개별화소 구동에 의한 삼색발광법, 청색발광과 색변환층에 의한 색변환법, 백색발광과 칼라필터에 의한 백색법 등이 주로 연구되고 있다[3,4]. 삼색발광법은 적색발광물질의 낮은 효율과 안정성 및 청·적색 발광물질의 낮은 색순도 등이 문제점으로 지적되고, 색변환법 역시 색순도가 좋지 못한 것이 단점으로 지적되고 있다. 백색발광을 이용한 백색법은 기존의 LCD 공정을 그

1. 건국대학교 전자공학부

(서울시 광진구 화양동 1)

2. 극동정보대학 정보통신과

3. 공주대학교 광응용과학 전공

a. Corresponding Author : hsoh@kkucc.konkuk.ac.kr

접수일자 : 2003. 9. 25

1차 심사 : 2003. 10. 15

심사완료 : 2003. 11. 25

대로 사용하는 것이 가능하고 백색발광이 디스플레이 이외의 광원으로서는 다양한 응용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다[5].

백색법은 기존의 삼원색을 혼합한 3-파장(3-wavelength) 방식과 청색(또는 청록색)과 오렌지색 등을 혼합한 2-파장(2-wavelength) 방식이 있다[6,7]. 3-파장 방식이 가장 이상적인 방식으로 인식되어 왔으나 적색 발광물질의 낮은 효율 및 색순도와 안정성의 문제점을 나타낸다고 보고[8,9] 되어 이러한 문제점을 해결하기 위하여 높은 안정성과 효율 및 우수한 공정성을 갖는 2-파장 방식이 대두되었으며, 2-파장 방식은 3-파장 방식보다 색 간섭이 적고 색 조절이 용이하고 제조 공정을 줄임으로써 제조 단가를 줄일 수 있는 장점 등을 갖고 있다. 또한 청색 발광물질에 오렌지색 발광물질의 도핑에 의한 백색 유기발광소자가 높은 안정성과 효율을 갖는 특성을 나타냄으로써 2-파장 방식에 의한 백색광 구현이 적합한 것으로 연구결과가 보고 되고 있다[6].

따라서 본 연구는 발광재료로 DPVBi를 이용하여 청색계열의 발광을 구현하고 Rubrene을 이용하여 오렌지색 발광을 통한 백색발광을 얻고자 한다. 청색/오렌지색 구조의 적층형 발광층을 갖는 소자를 제작함으로써 유기 발광재료의 두께 변화를 통하여 백색 유기발광소자 제작을 위한 구조적 최적화를 이루고자 한다.

2. 실험

유기발광소자 제작을 위한 시료로서 면저항 10 Ω/□, 두께 1200Å의 ITO가 코팅된 유리기판을 준비하여 초기 ITO 크리닝과 10:1:2 비율의 HCl:HNO₃:D.I. Water의 혼합 용액을 사용하여 ITO 식각공정을 거쳐 패터닝을 한 후 1 inch × 1 inch 크기의 시편을 만들고 진공증착에 앞서 다시 한번 패터닝된 ITO를 초음파 세척기에서 중성세제, 초순수(D.I. Water), 삼염화에틸렌(TCE), 아세톤(acetone), 이소프로판올(isopropanol), 그리고 핫플레이트를 이용하여 최종적으로 세척하고 시편을 Glove box로 이동시켰다.

소자제작을 위한 유기물 증착과 금속 증착은 정공수송층으로 NPB, 청색발광층으로 DPVBi, 오렌지색발광층으로 Rubrene을 증착시키고 발광효율향상을 위한 정공방지층 BCP를 삽입하고 전자수송

층으로 Alq₃를 증착 후 음극전극인 Al을 다단계 증착에 의하여 진공증착하였다. 유기물과 금속 증착은 모두 5×10⁻⁷ torr의 진공도에서 행하였다.

제작된 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB/DPVBi/Rubrene/BCP/Alq₃/Al이며, 발광층을 제외한 유기물 각 층의 두께를 NPB는 150Å, BCP는 100Å, Alq₃는 150Å, Al은 600Å으로 0.1~0.5Å/sec의 증착속도로 진공증착하였다.

제작된 소자의 특성 평가를 위한 실험 방법은 발광층을 제외한 유기물층의 두께를 고정하고 청색 발광층 DPVBi와 오렌지색 발광층 Rubrene의 두께 변화를 통하여 광학적·전기적 특성을 평가하였다. Minolta 社의 CS-1000 측정 장비를 이용하여 EL 스펙트럼과 색좌표 특성을 평가하였고, Keithley 社의 Sourcemeeter와 Photodetector를 이용하여 전류밀도-전압-광출력 특성과 외부양자효율(external quantum efficiency) 특성을 평가하였다. 측정된 전류밀도-전압-광출력 특성으로부터 외부양자효율 특성을 얻을 수 있다. 이는 외부양자효율이 전류밀도 및 광출력과 최대발광파장의 함수로서 광출력 값을 전류밀도 값으로 나누어서 계산되어지는 값이기 때문에 가능하다. 표 1은 발광층의 두께 변화에 따른 제작된 소자의 분류이다. 설계된 소자의 에너지 대역도를 그림 1에 나타내었다.

표 1. 발광층의 두께 변화에 따른 소자 분류.
Table 1. Classification of devices by varying the thickness of emitting layer.

| Device | 유기물층 두께(Å) | | | | | |
|------------|------------|-------|---------|-----|------------------|-----|
| | NPB | DPVBi | Rubrene | BCP | Alq ₃ | |
| Device I | 1 | 150 | 150 | × | 100 | 150 |
| | 2 | 150 | × | 150 | 100 | 150 |
| Device II | 1 | 150 | 120 | 150 | 100 | 150 |
| | 2 | 150 | 150 | 150 | 100 | 150 |
| | 3 | 150 | 210 | 150 | 100 | 150 |
| Device III | 1 | 150 | 210 | 150 | 100 | 150 |
| | 2 | 150 | 210 | 180 | 100 | 150 |
| | 3 | 150 | 210 | 240 | 100 | 150 |

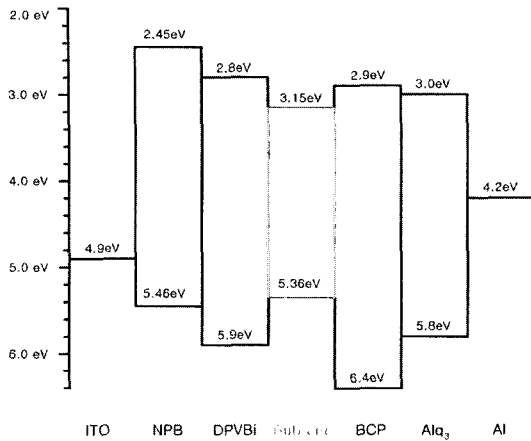


그림 1. 설계된 소자의 에너지대역도.
Fig. 1. Energy band diagram of the designed device.

3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험은 한 개의 발광층으로만 구성된 소자(Device I)에 대한 발광특성을 확인하였다. 그림 2는 청색발광재료 DPVBi만을 발광층으로 사용하여 인가전압이 13V일 때 ITO/NPB/DPVBi(150 Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 정규화된 EL 스펙트럼이다. 436nm의 EL 최대발광파장과 (0.16, 0.05)의 색좌표를 나타냈으며 순수한 청색영역에 가깝게 위치함을 알 수 있었다.

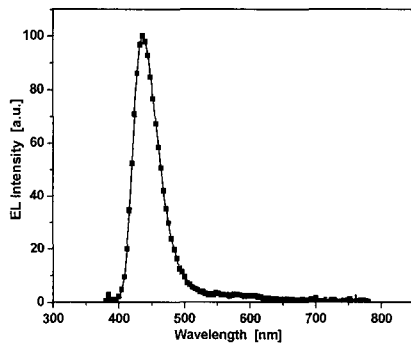


그림 2. ITO/NPB/DPVBi(150 Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 소자에 대한 EL 스펙트럼.
Fig. 2. EL spectrum of device having structure of ITO/NPB/DPVBi(150 Å)/BCP/Alq₃/Al.

그림 3은 오렌지발광재료 Rubrene만을 발광층으로 사용하여 인가전압이 13V일 때 ITO/NPB/Rubrene(150 Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 정규화된 EL 스펙트럼이다. 560nm의 EL 최대발광파장과 (0.49, 0.49)의 색좌표를 나타내며 yellowish-orange광을 발하고 있다.

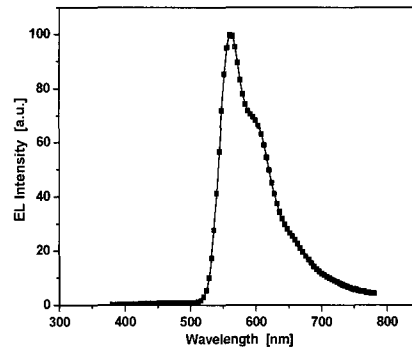


그림 3. ITO/NPB/Rubrene(150 Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 소자에 대한 EL 스펙트럼.
Fig. 3. EL spectrum of device having structure of ITO/NPB/Rubrene(150 Å)/BCP/Alq₃/Al.

두 번째 실험(Device II)은 Rubrene층의 두께를 150 Å으로 고정하고, DPVBi층을 각각 120 Å, 150 Å, 210 Å으로 변화를 주어 소자를 제작하였다. 그림 4는 인가전압이 13V일 때 DPVBi층의 두께 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다.

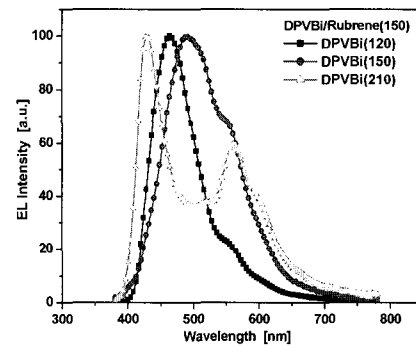


그림 4. DPVBi층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼.
Fig. 4. EL spectra of devices by varying the thickness of DPVBi layer.

그림 5는 DPVBi층의 두께 변화에 따른 색좌표의 변화이다.

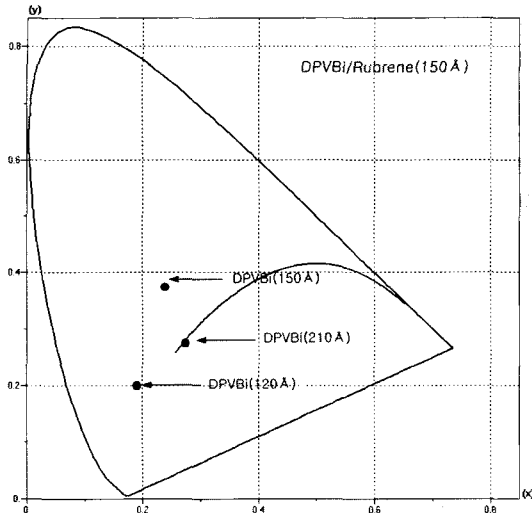


그림 5. DPVBi 층의 두께 변화에 따른 CIE 색좌표.

Fig. 5. CIE coordinates of devices by varying the thickness of DPVBi layer.

DPVBi 층의 두께가 120Å인 경우 464nm의 EL 최대발광파장과 색좌표가 (0.19, 0.20)인 적색영역 19%, 녹색영역 20%, 청색영역 61%인 밝은 청색광을 발하고 있다. DPVBi층의 두께를 150Å으로 증가시키면 청색과 오렌지색의 EL 스펙트럼이 겹치면서 491nm의 EL 최대발광파장과 (0.25, 0.37)의 색좌표로 적색 25%, 녹색 37%, 청색영역이 38%인 적색영역이 다소 부족한 greenish-white광을 나타내었다. 이러한 EL 최대발광파장과 색좌표의 변화는 DPVBi층의 두께가 Rubrene 층의 두께에 접근함으로써 DPVBi층과 Rubrene층에서의 발광이 균형을 이루게 되어 청색계열의 발광과 오렌지계열의 발광이 합쳐져서 나타나는 결과로 사료된다. 한편 DPVBi층의 두께를 210Å으로 증가시킬 경우 EL 최대발광파장이 낮은 파장인 429nm로 이동하면서 (0.28, 0.28)의 색좌표로 적색 28%, 녹색 28%, 청색영역이 44%인 bluish-white광을 나타내었다. 이는 DPVBi층의 두께가 더욱 두꺼워지고 또한 Rubrene층의 두께보다 두꺼워짐으로써 DPVBi층 내 재결합사이트 영역이 DPVBi층 두께 증가에 따라 넓어져서 Rubrene층에서의 발광보다

DPVBi층에서의 발광이 우세하여 그림 2에서 살펴본 DPVBi 단독인 경우의 EL 최대발광파장인 436nm에 근접한 429nm의 EL 최대발광파장을 나타내고 청색계열과 오렌지계열의 EL 최대발광파장이 함께 나타나는 결과라고 사료된다.

세 번째 실험(Device III)은 두 번째 실험 중에서 DPVBi층의 두께가 210Å이고 Rubrene층의 두께가 150Å인 경우 색좌표 (0.28, 0.28)의 결과로부터 청색영역을 줄이고 적색영역을 향상시키기 위해 DPVBi층의 두께를 210Å으로 고정하고 Rubrene층 두께를 각각 120Å, 150Å, 180Å, 240Å으로 변화를 주어 소자를 제작하였다. 그림 6은 인가전압 13V일 때 Rubrene층의 두께 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다.

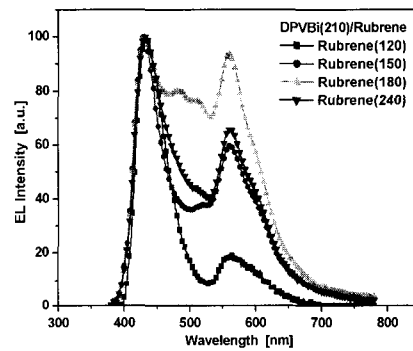


그림 6. Rubrene층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectra of devices by varying the thickness of Rubrene layer.

Rubrene층의 두께 변화에 대하여 EL 최대발광파장은 거의 변동이 없는 430nm와 560nm 영역으로 나타났으며 Rubrene 영역의 EL 최대발광파장인 560nm 영역에서 EL 강도만이 변화됨을 볼 수 있다. Rubrene층의 두께가 120Å인 경우 색좌표는 (0.21, 0.14)로 오히려 적색영역이 감소되고 청색영역이 향상된 purple광을 나타냈으며 이는 Rubrene층에서의 발광보다 DPVBi층에서의 발광이 월등히 우세하기 때문으로 사료된다. Rubrene층의 두께가 180Å인 경우 색좌표는 (0.29, 0.33)으로 청색영역이 감소하고 적색영역이 높아진 백색광을 얻었다. 이는 Rubrene층 내의 재결합사이트 영역의 증가로 인하여 Rubrene층에서의 발광이 향상되었기 때문으로 사료된다. 한편, Rubrene층을 240Å으로

DPVBi층의 두께보다 더욱 두꺼울 경우 Rubrene 영역의 EL 강도가 낮아져서 순수한 백색광을 얻을 수 없었다. 이는 Rubrene층에서의 농도 소광(quenching)에 의한 결과라고 사료된다. 그림 7은 Rubrene층의 두께 변화에 따른 색좌표의 변화이다.

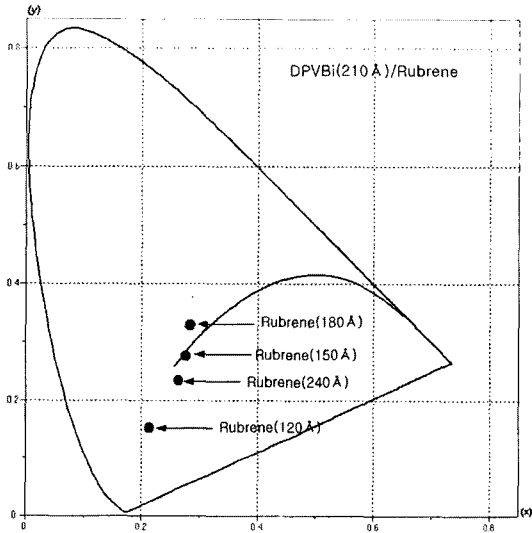


그림 7. Rubrene 층의 두께 변화에 따른 CIE 색좌표.
Fig. 7. CIE coordinates of devices by varying the thickness of Rubrene layer.

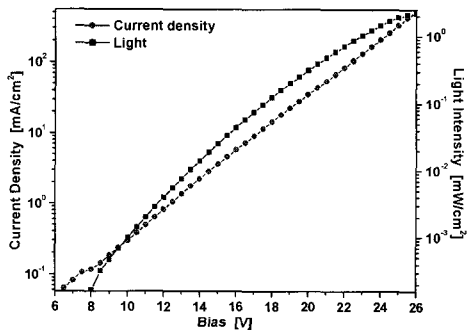


그림 8. 제작된 소자의 전류밀도-전압-광출력 특성.
Fig. 8. Current density-voltage-light characteristics of the fabricated device.

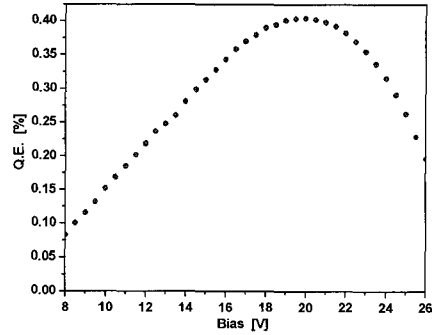


그림 9. 전압-외부양자효율 특성.
Fig. 9. Voltage-external quantum efficiency characteristics.

마지막 실험은 가장 좋은 발광특성을 나타내고 있는 구조를 사용하여 전기적 특성을 평가하였다. 제작된 소자의 기본구조는 glass/ITO/NPB(150Å)/DPVBi(210Å)/Rubrene(180Å)/BCP(100Å)/Alq3(150Å)/Al(600Å)이다. 그림 8은 전류밀도-전압-광출력 특성으로 동작 개시전압은 6.5V이고, 발광 개시전압은 8V로 나타났으며, 인가전압의 증가에 따라 전류밀도 변화율과 광출력 변화율이 증가하고 있다. 그림 9는 전압 대 외부양자효율 특성을 나타내고 있다.

인가전압의 증가에 따라 외부양자효율이 계속적인 증가를 나타내다 20V 이상에서 다시 감소를 하고 있다. 20V에서 0.405%의 최대양자효율을 나타내었다. 그림 10은 전류밀도 대 외부양자효율 특성을 나타내고 있다.

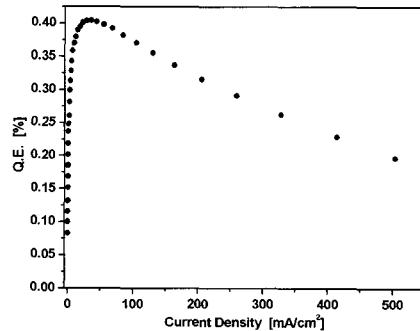


그림 10. 전류밀도-외부양자효율 특성.
Fig. 10. Current density-external quantum efficiency characteristics.

100mA/cm²이하의 모든 전류밀도에 대하여 외부 양자효율은 0.35%이상을 나타내고 있다. 그러나, 50mA/cm² 이상의 전류 주입에 대하여 외부양자효율이 급격한 감소를 나타내고 있는데 이는 전류의 계속적인 주입에 의하여 전자와 정공이 발광층 내에서 재결합을 하지만 재결합에 의한 여기자들 중에서 비발광 소멸하는 여기자 수의 증가에 따른 결과라고 사료된다.

4. 결론

청색계열의 발광재료 DPVBi와 오렌지계열의 발광재료 Rubrene을 사용하여 2-파장 방식의 적층형 백색 유기발광소자를 제작하였고, 발광층 재료인 DPVBi와 Rubrene의 두께 변화를 통하여 백색광을 구현하였다. 그 결과 청색발광재료 DPVBi층의 두께가 210Å이고 오렌지색 발광재료 Rubrene층의 두께가 180Å일 때 (0.29, 0.33)의 CIE 색좌표값을 갖는 백색광을 얻음으로써 가장 좋은 발광특성을 나타내었다. 이 소자의 동작개시 전압은 6.5V, 발광개시전압은 8V이며, 100mA/cm² 이하의 모든 전류 주입에 대하여 0.35%이상의 외부양자효율과 20V의 인가전압에서 0.405%의 최대양자효율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2003-000-10493-0) 지원으로 수행되었음.

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] Jing Feng, Feng Li, Wenbao Gao, and Shiyong Liu, "White light emission from exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline)

aluminum as chromaticity-tuning layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 25, p. 3947, 2001.

- [4] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 25, p. 4234, 2001.
- [5] 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.
- [6] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, and Xu Shao-hong, "Energy transfer and white emitting organic thin film electroluminescence", Thin Solid Films, Vol. 363, p. 61, 2000.
- [7] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, Zhu Wen-quing, Zhang Bu-xin, and Xu Shao-hong, "A white organic light emitting diode with improved stability", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, p. 3083, 2001.
- [8] Shiyong Liu, Jingsong Huang, Zhiyan Xie, Yu Wang, and Baijun Chen, "Organic white light electroluminescent device", Thin Solid Films, Vol. 363, p. 294, 2000.
- [9] Liu Zugang and Helena Nazare, "White organic light-emitting diodes emitting from both hole and electron transport layers", Synthetic Metals, Vol. 111, p. 47, 2000.