

## 신규 합성 청색재료를 사용한 백색 유기발광소자의 광학적·전기적 특성평가

윤석범\*

### Analysis of the Optical and Electrical Properties of a White OLEDs Using the newly Synthesized Blue Material

Seok Beom Yoon \*

#### 요 약

백색발광은 풀칼라, 백라이트 및 조명을 위한 전자발광 소자로의 응용에 매우 중요하다. 본 논문에서는 오렌지 발광을 내는 Rubrene 색소를 포함하는 청색 재료인 nitro-DPVT 박막을 사용한 단분자 유기 백색 발광소자를 구현하였다. 제작된 소자의 기본적 구조는  $\alpha$ -NPD / nitro-DPVT / nitro-DPVT:Rubrene / BCP/ Alq3 이다. 알루미늄은 음극재료로 사용하였으며 양극 재료는 ITO를 사용하였다. 백색 발광 스펙트럼은 가시광선 전 영역에 걸쳐 나타났고 14V에서 발광된 빛의 C.I.E. 색좌표는 (0.3347,0.3515)이다. 동작개시 전압은 2.5V이하에서 나타났고 양자효율은 0.35%이었다.

#### Abstract

White light emission is very important for applying electroluminescent device to full display, backlight and illumination light source. In this letter, Multilayer molecular organic white-light-emitting device using thin film of blue material nitro-DPVT with fluorescent dye Rubrene for an orange emission were fabricated. The basic structure of the fabricated device is  $\alpha$ -NPD / nitro-DPVT / nitro-DPVT:Rubrene / BCP/ Alq3. Aluminum is used as the cathode material and ITO was anode material. The white light emission spectrum covers a wide range of the visible region and the Commission Internationale de l'Éclairage (C.I.E.) coordinates of the emitted light was ((0.3347, 0.3515) at 14V. The turn voltage is as low as 2.5V and quantum efficiencies are 0.35%.

▶ Keywords : Multilayer, White OLED, Quantum efficiencies

• 제1저자 : 윤석범

• 접수일 : 2005.01.04, 심사완료일 : 2005.02.28

\* 공주대학교 컴퓨터멀티미디어 영상정보공학부 부교수

층형 백색 유기발광소자를 제작함으로써 guest 재료인 형광 색소 Rubrene의 도핑농도 및 정공수송층  $\alpha$ -NPD층의 두께 변화를 통하여 특성을 평가하고, 고효율화를 이루고자 한다.

## I. 서론

유기발광소자는 대면적의 평판디스플레이 시스템에 가장 적합한 것으로 주목받고 있다.[1-4] 다양한 색소, 금속층과 폴리머[5,6] 등을 이용한 유기발광소자의 제작으로 각각의 적색, 녹색, 청색 발광 및 백색발광을 가능케 함으로서 다양한 색상을 얻을 수 있다. 국내의 여러 회사에서는 이미 상용화에 들어가 유기발광소자가 휴대폰 및 그 외 표시소자 등에 장착되어 시판되고 있으며 가까운 시일 내에 IMT2000 휴대폰, PDA, CNS 등의 표시장치로서 응용이 가능할 전망이다. 현재 상용화가 이루어지고 있는 유기발광소자는 대부분 유기 단분자 재료로 구성되는 적층형 구조로 제작된다. 특히 백색 발광은 조명광원, 디스플레이의 후면광원 및 풀칼라에서 매우 중요하게 인식되어 왔고 많은 연구가 진행되고 있다.

유기 다층양자우물구조를 이용한 백색발광법을 이용하여 백색을 얻은 바 있다.[7] 또한 Feng et al은 Alq층을 가변하여 색도변화를 통한 Alq의 발광 스펙트럼을 가변하여 백색을 얻은바 있다.[8] Kido et al은 3개의 발광 색소를 이용한 단층구조에서 각각의 빛으로부터 혼합된 백색을 얻은바 있다.[9]

백색파장을 얻기 위해서는 2가지방법을 사용하는데, 하나는 기존의 삼원색을 혼합하여 백색을 얻는 3-파장(3-wavelength) 방식[10]과 청색(또는 청록색)과 오렌지색 등을 혼합하여 백색을 얻는 2-파장(2-wavelength) 방식이 있다[11].

청색(또는 청록색)과 오렌지색 등을 혼합한 2-파장(2-wavelength) 방식은 3-파장 방식에서 사용되던 물질을 그대로 사용하고 있어 2-파장 방식에 적합한 물질의 개발이 시급하다.

본 논문은 현재 상용화되고 있는 청색 발광재료 DPVBi로부터 신규 DPVBi 유도체, 즉 니트로기(-NO<sub>2</sub>)를 측쇄로 갖는 nitro-DPVT를 합성하여 청색 유기발광소자를 제작하여 발광특성을 평가한 후 청색발광재료 및 오렌지 발광을 구현하기 위한 host 재료로서 신규 합성한 nitro-DPVT를 사용하고, 오렌지색 발광 구현을 위한 guest 재료로 형광색소 Rubrene을 사용하여 2-파장 방식의 백색광을 얻고자 한다. 청색/오렌지색 발광층 구조를 갖는 2-파장 방식의 적

## II. 실험

기존의 유기기판위에 두께 1200Å, 면저항 10Ω/□ 스퍼터링된 ITO를 초기 세척 및 ITO 식각공정을 하였다. 1 inch × 1 inch 크기로 패터닝을 하여, 시편을 만들고 최종적으로 패터닝된 ITO를 세척하고 질소가스로 건조 후 시편을 진공증착기의 Glove box로 이동시킨다.

소자 제작은 기존의 청색발광재료 DPVBi와 신규 합성재료 nitro-DPVT의 발광특성을 평가하기 위하여 청색 유기 발광소자를 제작하였다. 기본 구조는  $\alpha$ -NPD/청색발광층/BCP/Alq3이다.  $\alpha$ -NPD는 정공수송층으로 사용하였고, DPVBi와 신규 합성한 nitro-DPVT를 청색발광 층으로 각각 사용하고 발광효율향상을 위한 정공방지층 BCP를 증착한 후 전자수송 층 Alq3를 증착 후 음극전극인 알루미늄을 증착하였다. 유기물과 금속전극 증착은 모두 10<sup>-7</sup> torr의 진공도에서 행하였다. 유기물 층의 두께는  $\alpha$ -NPD 200Å, 청색발광층은 100Å, BCP는 70Å, Alq3는 150Å으로 하여 초당 0.1~0.5 Å의 증착속도로 진공증착 하였다.

청색 유기발광소자의 특성 평가 후 청색/오렌지색 발광층 구조를 갖는 2-파장 방식의 백색 유기발광소자를 제작하였다. 신규 합성한 nitro-DPVT를 청색발광재료 및 오렌지색 발광 구현을 위한 host 재료로 사용하고, 오렌지색 계열의 형광색소 Rubrene을 guest 재료로 사용하였다.

기본 구조는 ITO 위에  $\alpha$ -NPD/nitro-DPVT/nitro-DPVT:Rubrene/BCP/Alq3로 하였고 금속은 알루미늄을 사용하였다. 발광층을 제외한 유기물 각 층의 두께는 청색 유기발광소자인 경우와 동일하게 증착하였고, 청색발광층 nitro-DPVT와 오렌지색 발광층 nitro-DPVT:Rubrene의 두께는 각각 100 Å으로 증착하였다.

제작된 소자의 특성 평가는 오렌지색 형광색소 Rubrene의 도핑농도 변화 및 정공수송층  $\alpha$ -NPD층의 두께 변화를 통하여 발광특성을 평가한 후 컴퓨터로 연결되고 자동화한 장치를 통하여 전류밀도-전압-광출력 특성과 외부양자효율 특성을 평가하였다.

(그림 1)은 발광특성 평가를 위한 시스템 블록도이다.

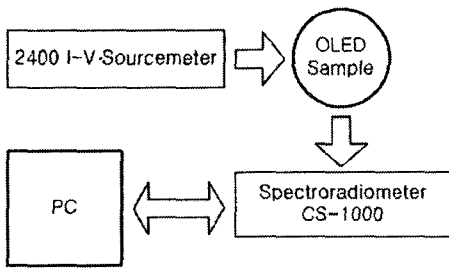


그림1. OLED 발광특성평가 시스템도.  
Fig. 1. System block-diagram measuring the luminous property of the fabricated OLED.

Keithley 社의 2400 I-V장치로 OLED 소자에 전압을 인가하고 Minolta 社의 spectroradiometer CS-1000과 컴퓨터를 이용하여 EL 스펙트럼, 색좌표 등의 발광 특성을 얻을 수 있다.

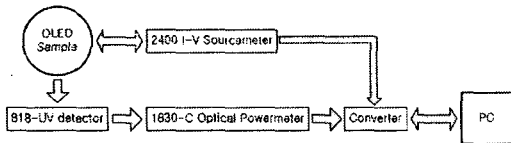


그림2. OLED의 전류밀도-전압, 양자효율측정 시스템도.  
Fig. 2. System block-diagram measuring current density-voltage-light intensity and quantum efficiency of the fabricated OLED.

(그림 2)는 전류밀도-전압-광출력 및 외부 양자효율 특성 평가를 위한 시스템 블록도이다. Keithley 社의 2400 I-V 장치로 OLED 소자에 전압과 전류를 인가하면 Newport 社의 818-UV 검출기로 발광을 검출하고 1830-C 광출력기를 통하여 광량으로 변환하고 Keithley 社의 변환기를 이용하여 컴퓨터에 정보를 제공한다. 컴퓨터에 저장된 측정된 전류밀도-전압-광출력 정보는 변환 소프트웨어를 이용하여 외부양자효율 특성을 얻을 수 있다.

### III. 결과 및 고찰

기존의 청색발광재료 DPVBi와 신규 합성한 DPVBi 유도체인 nitro-DPVT를 발광 층으로 사용한 청색 유기발광소자의 발광특성을 평가하였다. (그림 3)은 인가전압 변화에 따른 청색 유기발광소자의 정규화된 EL 스펙트럼이다.

신규 합성한 nitro-DPVT의 EL 최대발광파장은 인가전압 변화에 변화없이 DPVBi와 동일한 462nm로 나타났으며 83nm의 반치폭을 나타내고 있다. 이는 DPVBi 보다 조금 큰 특성이다. (그림 3)에서 인가 전압이 증가 할 경우 nitro-DPVT 반치 폭이 증가 하는데 백색 OLED 소자제작 후 인가 전압의 증가와 함께 백색발광을 더욱 쉽게 할 수 있다고 사료된다.

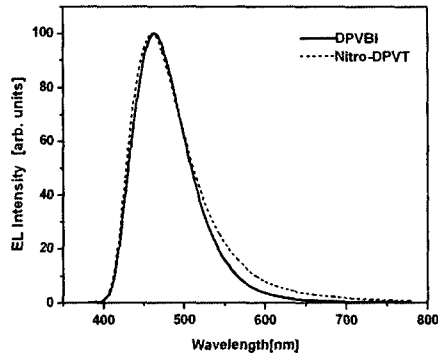


그림 3. 청색발광 물질 DPVBi와 nitro-DPVT의 청색 OLED에서의 EL 스펙트럼  
Fig. 3. Normalized EL spectra of the blue OLED using blue-emitting material DPVBi and nitro-DPVT.

(그림 4)는 인가전압이 18 V일 때 Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. Guest 재료인 형광색소 Rubrene의 도핑농도를 0.5wt%, 1.3wt%, 1.5 wt%로 변화를 주어 발광특성을 평가하였다. EL 최대발광 파장은  $\alpha$ -NPD층과 nitro-DPVT 층에 의한 청색계열의 455nm와 nitro-DPVT:Rubrene 층에 의한 오렌지색

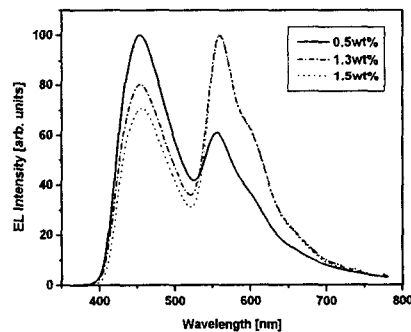


그림 4. Rubrene 도핑 농도 변화에 따른 EL스펙트럼.  
Fig. 4. Normalized EL spectra of devices by varying doping concentrations of Rubrene.

열의 560nm이다. Rubrene의 도핑농도가 증가함에 따라

계열의 EL 강도 및 반치폭이 증가함을 알 수 있다. 이는 Rubrene의 도핑농도가 증가할수록 host 물질로부터 에너지가 천이 되는 사이트들이 많아지기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. 또한, Rubrene의 도핑농도 0.5 wt%에서는 청색계열의 EL 강도가 우세하고 농도가 증가하면서 오렌지색 계열의 EL 강도가 증가함을 보이고 있다. <표 1>에서는 18V 인가전압에서 Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표를 나타내었다.

표1. Rubrene 농도에 따른 CIE 좌표  
Table 1. CIE coordinates of devices by varying the doping concentrations of Rubrene

Nitro-DPVT(100A) /Nitro-DPVT:Rubrene(varying)(100A)			
Rubrene 도핑농도	EL 최대 파장	CIE 좌표	
		X	Y
0.5 wt%	455 nm	0.2598	0.2724
1.3 wt%	560 nm	0.3259	0.3395
1.5 wt%	560 nm	0.3341	0.3469

(그림 5)는 Rubrene의 도핑농도를 1.3 wt%로 고정했을 때 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. 인가전압이 10V, 12V, 14V, 16V로 증가함에 따라 왼쪽 아래 방향 즉, 청색영역으로 이동함을 확인 할 수 있다. 16V의 인가전압일 때 (0.3347, 0.3515)의 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다.

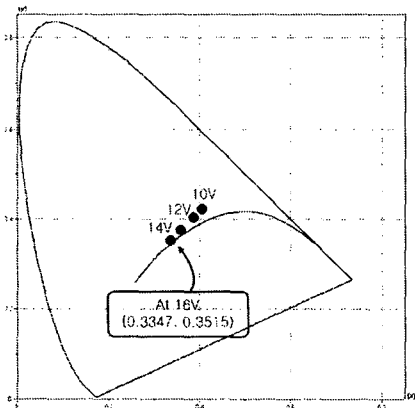


그림 5. 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표  
Fig. 5. CIE coordinates of the devices for various applied voltage.

(그림 6)은 Rubrene의 도핑농도를 1.3 wt%로 고정하고 인가전압이 16 V일 때 정공수송층 α-NPD 층의 두께

변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. α-NPD 층의 두께가 150Å, 200Å으로 증가함에 따라 왼쪽 아래방향 즉, 청색 영역으로 이동함을 확인 할 수 있다. α-NPD 층의 두께가 200Å일 때 (0.3347, 0.3515)의 순수한 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다. 그러나 α-NPD층의 두께를 300 Å으로 증가시킬 경우 오히려 오렌지색 영역으로 이동함을 보이고 있다. 이는 두께가 증가할 수록 파장 스펙트럼에서 청색계열의 EL 강도가 감소하는 것과 같은 이유라고 사료된다.

외부양자효율은 외부 전극으로부터 주입된 전자수에 대해 소자 내부에서 발생하여 최종적으로 밖으로 튀어나온 광자수의 비율이며 외부양자효율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_{ext} = 100 \times \frac{L \cdot \lambda_{max} \cdot e}{h \cdot c \cdot I} [\%] \dots\dots (1)$$

여기서,

$\eta_{ext}$  : 외부 양자효율

$N_{ph}$  : 광자수

$N_e$  : 전자수

$\nu [Hz]$  : 진동수

$\lambda_{max} [m]$  : EL 최대발광파장

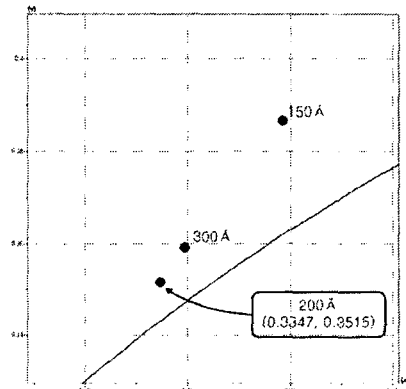


그림 6. α-NPD 층 두께 변화에 대한 CIE 색좌표  
Fig. 6. CIE coordinates of the devices for various thicknesses of the α-NPD layer.

따라서, 외부양자효율은 측정된 전류밀도 및 광출력과 EL 스펙트럼으로부터 얻어진 EL 최대발광파장의 함수로서 광출력 값을 전류밀도 값으로 나누어서 계산되어진다. 형광 색소 Rubrene의 도핑농도를 고정하고 청색/오렌지색 발광층의 두께를 각각 100 Å, 정공수송층 α-NPD층의 두께를

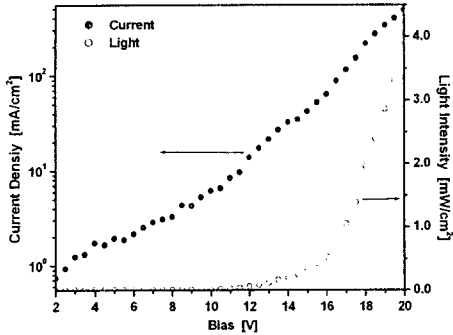


그림 7. 소자의 전류밀도-전압-광세기 특성  
Fig. 7. Current density-voltage-light intensity characteristics of the fabricated device.

200 Å으로 고정한 경우 전류밀도-전압-광출력 특성을 평가하였다. 제작된 소자의 기본구조는 α-NPD(200Å)/Nitro-DPVT(100Å)/Nitro-DPVT: Rubrene(100Å)/BCP(70 Å)/Alq3(150 Å)이다.

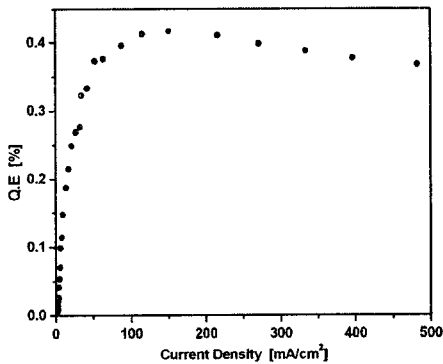


그림 8. 전류밀도-외부양자효율 특성  
Fig. 8. Current density-external quantum efficiency characteristics.

(그림 7)은 전류밀도-전압-광출력 특성으로 동작 개시전압은 2.5V이고, 발광개시전압은 3.5V로 나타났다.

(그림 8)은 전류밀도-외부양자효율 특성으로서 거의 모든 전류주입에 대하여 0.35% 이상 외부양자효율 특성과 100mA/cm<sup>2</sup> 모든 전류 주입에 대하여 0.4% 이상의 외부양자효율 특성을 얻었다.

#### IV. 결론

상용화되고 있는 청색 발광재료 DPVBi로부터 신규 DPVBi 유도체인 nitro-DPVT를 합성하여 청색 유기발광소자로 사용하였다. 전압, 전류 및 광학적 특성을 측정하기 위하여 전기적 광학적 측정 장비를 컴퓨터로 자동화하였고 측정된 정보로부터 발광특성을 평가하였다.

청색발광재료 및 오렌지 발광을 구현하기 위한 host 재료로서 nitro-DPVT를 사용하고, 오렌지색 발광 구현을 위한 guest 재료로 형광색소 Rubrene을 사용하여 청색/오렌지색 발광층 구조를 갖는 2-파장 방식의 백색광을 얻었다. 소자의 기본 구조는 α-NPD / nitro-DPVT / nitro-DPVT:Rubrene / BCP / Alq3이고 양극재료로 ITO를 음극재료로 알루미늄을 사용하였다. Guest 재료인 형광색소 Rubrene의 도핑농도 변화를 통하여 특성을 평가한 결과 Rubrene의 도핑농도가 1.3 wt%일 때 16V의 인가전압에서 CIE 색좌표 (0.3347, 0.3515)를 나타내는 백색광을 얻었고, Rubrene의 도핑농도를 1.3 wt%로 고정하고 정공수송층 α-NPD층의 두께 변화를 통하여 특성을 평가한 결과 α-NPD층의 두께가 200Å일 때 CIE 색좌표 (0.3347, 0.3515)로 순수한 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다. 또한 소자의 동작개시전압은 2.5V, 발광개시전압은 3.5V이며, 거의 모든 전류 주입에 대하여 0.35% 이상의 외부양자효율 특성을 얻을 수 있었다.

또한 기존의 3파장 방식을 통한 백색 발광은 보고된 바 있으나 구조적 변화를 통해 청색 및 오렌지 발광을 통한 2 파장 백색 발광을 구현하였다.

본 연구는 2003년도 공주대학교 자체학술연구비 지원에 의해서 연구되었음.

### 참고문헌

[1] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, "Organic electro luminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, 51, pp. 913-915 1987

[2] Y. Si, Y. Zhao, X. Chen, and S. Liu, "A Simple and Effective ac Pixel Driving Circuit For Active Matrix OLED," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 50, no. 4, pp. 1137-1140, April, 2003.

[3] S. B. Yoon, H. S. Oh, "High-Efficiency Red Polymer LED's Based upon fluorescent Dye Dopants", *J. Kor. Phys. Soci.*, vol.40, no. 2, pp. 330-334, 2002

[4] O. Prache, "Active matrix molecular OLED microdisplays," *Displays*, vol. 22, pp. 49-56, 2000

[5] J. Kido, T. matsumoto, "Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer," *Appl. Phys. Lett.*, 73(20), pp. 2866-2868, 1998

[6] R. C. Kwong, "Display Properties of High-efficiency Electrophosphorescent Diodes," *SID 02 DIGEST*, pp. 1365-1367, 2002

[7] S. Liu, J. Huang, Z. Xie, Y. Wang, B. Chen, "Organic white light electroluminescent devices," *Thin Solid Films* 363, pp.294-297, 2000

[9] J. Feng, F. Li, W. Gao, and S. Liu, "White light emission exciplex using Alq3 as chromaticity-tuning layer," *Appl. Phys. Lett.* 78(25) , pp. 3947-3949, 2001

[10] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, "Sing-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly (N-vinylcarbazole)," *Appl. Phys. Lett.* 67 (16), 1995

[11] Zhang, X. Jiang, W. Zhu, B. Zhang and S. Xu, "A White organic light emitting diode with improved stability", *J. Phys. D: Appl. Phys.*,

vol. 34, p. 3083, 2001

[12] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, "White-light-emitting organic electro-luminescent devices based on interlayer sequential energy tranfer", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 7, p. 888, 1999

### 저자소개



윤석범

2001년 3월~2005년 현재

공주대학교 멀티미디어정보

영상공학부 부교수

<관심분야> 양자전자공학 디스플레이공학

레이공학