

Alq₃:Rubrene-GDI4234 형광 시스템을 이용한 적색 OLED의 제작과 특성 평가

Fabrication and Characterization of Red Emitting OLEDs using the Alq₃:Rubrene-GDI4234 Phosphor System

장지근^{1,a}
(Ji-Geun Jang^{1,a})

Abstract

The red emitting OLEDs using Alq₃:Rubrene-GDI4234 phosphors have been fabricated and characterized. In the device fabrication, 2-TNATA [4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine] as the hole injection material and NPB [N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine] as the hole transport material were deposited on the ITO(indium tin oxide)/glass substrate by vacuum evaporation. And then, red color emissive layer was deposited using Alq₃ as the host material and Rubrene(5,6,11,12-tetraphenyl-naphthacene)-GDI4234 as the dopants. Finally, small molecule OLEDs with structure of ITO/2-TNATA/NPB/Alq₃:Rubrene-GDI4234/Alq₃/LiF/Al were obtained by in-situ deposition of Alq₃, LiF and Al as the electron transport material, electron injection material and cathode, respectively. Red OLEDs fabricated in our experiments showed the color coordinate of CIE(0.65, 0.35) and the maximum power efficiency of 2.1 lm/W at 7 V with the peak emission wavelength of 632 nm.

Key Words : Red emitting OLED, Alq₃, Rubrene, GDI4234, Luminance

1. 서 론

유기 발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 형광 유기물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 디스플레이 소자로서 저전력 구동, 자체 발광, 넓은 시야각, 우수한 고해상도, 풀 칼라, 높은 재현성, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 장점을 갖고 있다[1,2].

유기화합물에 의한 발광 연구는 1960년대에 안트라센의 발광현상 발견으로부터 시작되었으나, 1987년 미국 코닥사의 Tang이 적층형 저분자 박막을 이용하여 저전압 구동이 가능한 유기 EL 소

자를 개발한 이후 본격적으로 시작되었다[3-5].

저분자 발광 재료를 이용한 OLED는 현재 상용화 단계에 있으며, 기존의 대표적인 평판 디스플레이(flat panel display)인 LCD(liquid crystal display)와 PDP(plasma display panel)를 대체할 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 저분자 OLED의 특징으로는 물질의 합성이 용이하며, 다층 박막 구조의 형태로 만들기가 쉽다는 점이다. 전류구동 소자인 유기 발광다이오드는 전극으로부터 발광층까지 다층 박막을 통해 전자와 정공의 주입과 이동, 그리고 발광층에서 엑시톤(exciton)의 형성과 재결합에 의하여 밴드 갭 에너지에 해당하는 고유의 빛을 발산한다. 다층 구조의 OLED에서 캐리어의 주입과 이동은 전극과 캐리어 수송 재료의 종류 및 이들 간의 계면상태에 따라 크게 영향을 받는다[6,7]. 또한 유기 형광물의 구성과 공정처리는 발광층에서 엑시톤의 형성과 재결합에 영향을

1. 단국대학교 전자공학과
(충남 천안시 안서동 산 29)
a. Corresponding Author : semicgk@dankook.ac.kr
접수일자 : 2006. 2. 21
1차 심사 : 2006. 3. 22
심사완료 : 2006. 3. 28

미친다. 따라서 고성능 OLED를 개발하기 위해서는 다층 구조에서 각각의 박막에 대한 적절한 재료의 선정과 공정 설계가 중요하며, 이중 박막들 사이의 표면 상태와 접착력을 개선시켜 소자의 전기·광학적 특성을 최적화하는 연구가 필요하다 [8,9]. 나아가, 유기물은 산소나 습기의 노출로부터 쉽게 열화됨으로 장시간 수명의 높은 신뢰성을 갖추기 위해서는 유기 박막의 증착 단계에서부터 패키지가 완성되기까지 진공상태에서 in-situ 제작과 밀봉이 필요하다[10].

현 수준에서 OLED의 개발 성능을 색상별로 비교하면 적색의 경우가 녹색이나 청색의 경우에 비해 휘도나 발광 효율이 떨어진다[11]. 유기 디스플레이를 풀 칼라로 대면적화하기 위해서는 적색 소자에 대한 성능 개선이 지속적으로 요구되며, 이를 위해 새로운 형광재료의 개발이나 공정 기술의 연구가 필요하다.

본 실험에서는 Alq₃:Rubrene-GDI4234의 형광 시스템을 이용하여 고성능 적색 OLED를 제작하고 그 특성을 평가하였다. 소자 제작 과정에서는 음극 분리 격벽을 갖는 ITO/glass 기판을 준비한 후, 기판을 고진공 시스템에 장착하고 in-situ 방식으로 ITO/2-TNATA/NPB/Alq₃:Rubrene-GDI4234/Alq₃/LiF/AI 구조의 다층 박막을 증착하였다. 진공 증착이 끝난 소자는 대기로 나오기 전에 투습 및 투산소 방지를 위해 glove box로 옮겨져 봉지(encapsulation)된다. 제작된 소자의 특성 평가에서는 전류-전압 관계, 휘도, 전력 효율, CIE-색 좌표 및 발광 스펙트럼을 조사하였다.

2. 실험

96×64 매트릭스 픽셀(pixel)의 패널을 설계하고 단위 픽셀의 면적을 240×240 μm²으로, 서브 픽셀의 발광면적을 205×45 μm²으로 나타내어 공정에 필요한 마스크를 제작하였다. 소자 제작에서는 먼저 ITO(1500 Å)/glass 기판으로부터 ITO를 패터닝(patterning)하고 inter-insulator (SiO₂: 100 Å)와 음극분리 격벽(photoresist: ~4 μm)을 형성하여 유기 박막을 증착하기 위한 전단계를 준비하였다(그림 1). 이후 패터닝된 기판을 그림 2의 진공 증착기에 장착하고 PT (plasma treatment)실에서 O₂와 Ar을 사용하여 플라즈마 처리하였다. 유기 박막을 증착하기 전에 플라즈마 처리는 기판 준비 과정에서 생긴 오염을 제거하고 ITO로부터 정공의 주입 장벽을 낮추기 위함이다. 그림 2의 진공 증착기는 플라즈마 처리실, 유기물 증착실(OC), 금속

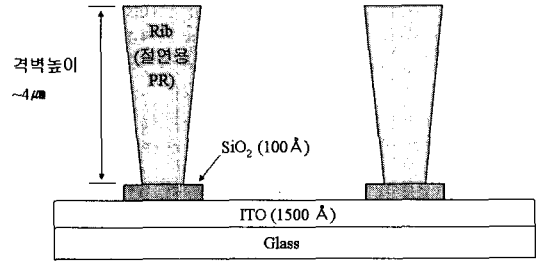


그림 1. 음극분리 격벽을 갖는 ITO/유리 기판.
Fig. 1. ITO/glass substrate with cathode isolation ribs.

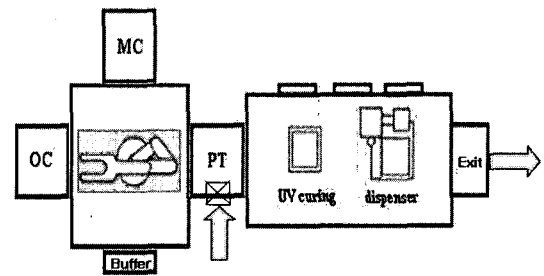


그림 2. OLED in-situ 공정 시스템.
Fig. 2. OLED in-situ processing system.

증착실(MC), 봉지를 위한 glove 박스가 자동전달 장치에 의해 서로 연결될 수 있어 기판의 장착으로부터 봉지가 완성되기까지 시료를 대기중으로 꺼내지 않고 in-situ 처리가 가능한 시스템이다.

박막의 증착 과정에서는 시료를 고진공(5×10^{-8} Torr) 상태의 OC(organic chamber)로 옮기고, open 마스크를 사용하여 600 Å 두께의 2-TNATA[4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine] 정공 주입층(hole injection layer: HIL)과 200 Å 두께의 NPB [N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine] 정공 수송층(hole transport layer: HTL)을 형성하였다. 다음으로 셀 마스크를 사용하여 Alq₃ (aluminum tris-(8-hydroxyquinoline)의 호스트와 Rubrene (5,6,11,12-tetraphenyl naphthacene)/GDI4234의 dual 도펀트를 50 : 5 : 1의 비율로 co-evaporation 하여 336 Å 두께의 형광층을 형성하였다. 계속하여 전자 수송층(electron transport layer: ETL)으로 300 Å 두께의 Alq₃를 증착한 후, 시료를 MC(metal chamber)로 옮겨 최종적으로 LiF(10 Å)/Al(1800 Å)의 음극을 순차적으로 증착하였다. 봉지 과정에

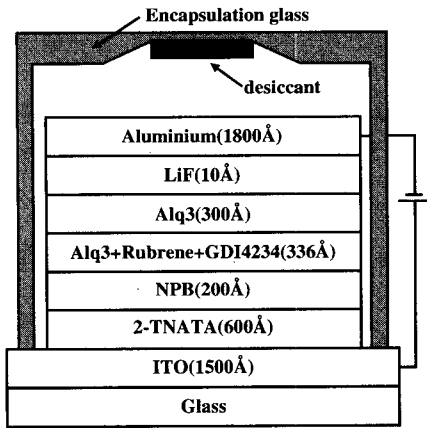


그림 3. 제작된 소자의 적층 구조.
Fig. 3. Stacked layers of the fabricated device.

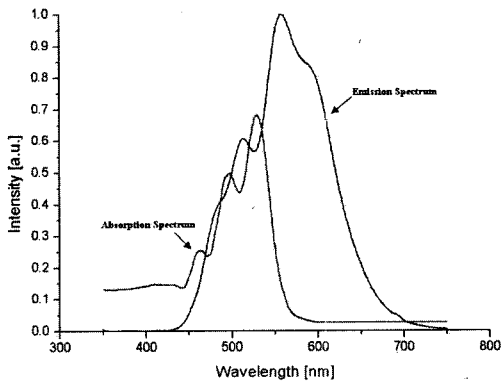
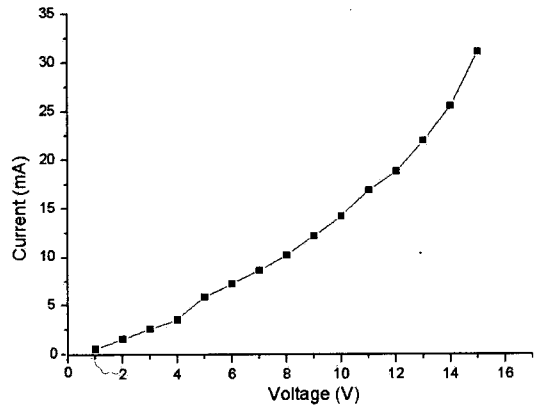


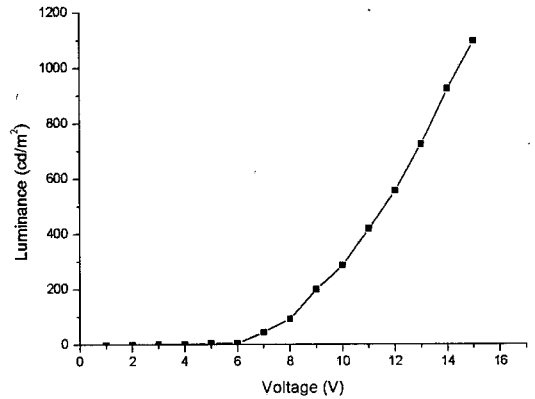
그림 4. 사용된 형광 재료의 UV-vis 영역에서 흡수 및 PL 스펙트럼.
Fig. 4. Absorption and PL spectrum of the fluorescent material at the UV-vis region.

서는 시료를 glove box로 옮기고 디스펜스 (dispenser)를 이용하여 UV 경화 방식으로 흡습제가 장착된 뚜껑 유리(encapsulation glass)을 봉합하였다.

그림 3은 제작된 소자의 적층 구조를, 그림 4는 Alq₃의 호스트와 Rubrene/GDI4234의 dual 도펀트를 50 : 5 : 1의 비율 혼합한 재료의 UV-vis 영역에서 흡수 및 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. 사용된 형광 재료의 PL 스펙트럼은 매우 넓은 파장 범위에 걸쳐 방출되며, 중심 파장은 550~600 Å 으로 나타났다.



(a) current-voltage characteristics



(b) luminance-voltage characteristics

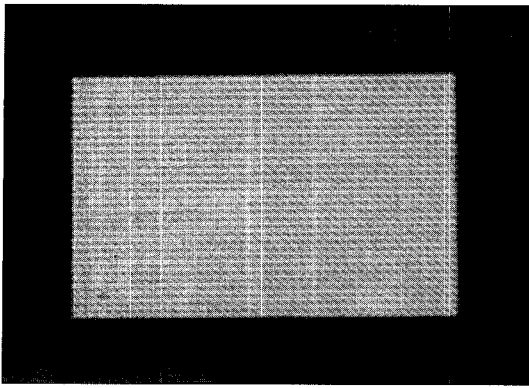
그림 5. 전류-전압 특성과 휘도-전압 특성.
Fig. 5. Current-voltage characteristics and luminance-voltage characteristics.

3. 결과 및 고찰

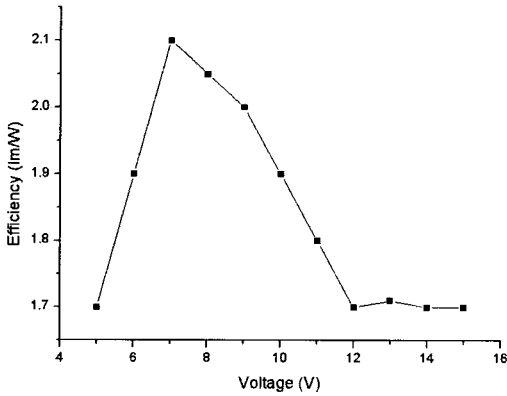
HP4145B 반도체 파라미터 측정기와 CS-1000 Spectro Radiometer를 이용하여 OLED 소자의 전기광학적 특성을 조사하였다.

그림 5는 제작된 소자의 전압에 따른 전류 및 휘도 특성 곡선이다. OLED는 전류 구동소자이므로 기본적으로 전류-전압 특성 곡선은 휘도-전압 특성 곡선과 유사한 경향을 나타낸다.

그림 5(b)의 특성 곡선에서 턴-온(turn-on) 전압은 약 6 V로 나타났으며, 10 V 동작전압에서 전류와 휘도는 각각 13.6 mA와 286 cd/m²으로 나타났다. 구동 전압이 8~15 V 범위에서 휘도는 전압



(a) red emitting image



(b) power efficiency-voltage characteristics

그림 6. 적색 발광 OLED의 사진과 전력효율-전압 특성.

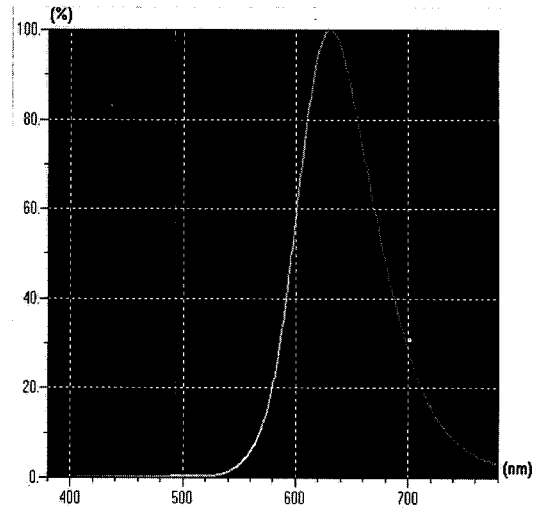
Fig. 6. Red emitting OLED image and power efficiency-voltage characteristics.

에 따라 선형적으로 변화되는 경향을 보였으며, 15 V에서 휘도는 약 1,100 cd/m²까지 증가하였다. 실험에서 얻어진 휘도는 일반 모바일 디스플레이 제품에 응용하기에 충분한 성능이다. 그림 6은 10 V에서 적색 발광되는 OLED의 사진과 구동 전압에 따른 전력효율 특성을 보여주고 있다.

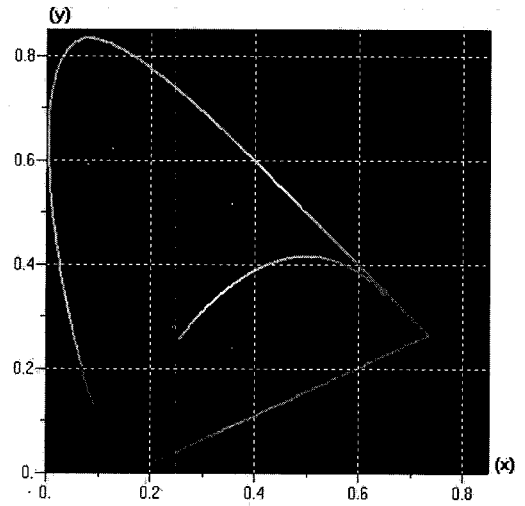
OLED의 전력효율은 다음 식 (1)과 같이 표현되며,

$$\eta = (\pi \times L) / (J \times V) \quad (1)$$

여기서, J(A/m²)는 소자에 흐르는 전류밀도를, V는 인가 전압을, 그리고 L(cd/m²)은 발광 상태의 휘도를 나타내고 있다[12]. 그림 6(b)는 전압에 따



(a) emission spectrum



(b) CIE coordinate chart

그림 7. 방출 스펙트럼과 CIE 좌표 차트.

Fig. 7. Emission spectrum and CIE coordinate chart.

른 전류 및 휘도 특성으로부터 식 (1)을 이용하여 전력효율을 계산한 그래프이다. 이 그림에서 최대 효율은 구동 전압이 7 V 일 때 2.1 lm/W로 나타나고 있다.

그림 7은 10 V 동작 전압에서의 발광 스펙트럼과 CIE(Commission Internationale de l'Éclairage) 색 좌표 값을 보여주고 있다.

그림 7에서 발광 스펙트럼 상의 중심 파장은 632 nm 이며, FWHM(full width at half maximum)을 통한 발광 파장 범위는 약 620~660 nm 로 나타나고 있다. CIE 차트 상에서 색 좌표는 $x = 0.65$, $y = 0.35$ 로 나타났으며, 제작된 소자의 발광 색은 NTSC 표준 적색인 CIE(0.67, 0.33)과 거의 유사한 적색을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 ITO/glass 기판으로부터 음극분리 격벽을 형성하기까지 전처리 공정을 실시한 후 5×10^{-8} Torr 이하의 고진공 상태에서 in-situ 방식으로 ITO/2-TNATA/NPB/Alq₃:Rubrene-GDI4234/Alq₃/LiF/Al 구조의 적색 발광 OLED 소자를 제작하였다. 소자 설계에서는 96×64 매트릭스 픽셀을 어레이하고 단위 픽셀의 면적을 $240 \times 240 \mu\text{m}^2$ 으로, 서브 픽셀의 발광면적을 $205 \times 45 \mu\text{m}^2$ 으로 나타내었다.

제작된 소자의 전류와 휘도 특성은 10 V 동작 전압에서 각각 13.6 mA와 286 cd/m²으로 나타났다. 또한 최대 효율은 구동 전압이 7 V 일 때 2.1 lm/W로 나타났다. 발광 스펙트럼은 632 nm의 중심 파장을 가지며, FWHM 은 약 40 nm의 파장 범위를 나타내었다. CIE 차트 상에서 색 좌표는 $x = 0.65$, $y = 0.35$ 로 나타났으며, 발광색은 NTSC 표준 적색과 유사한 적색을 나타내었다.

본 연구에서는 ITO/glass 기판으로부터 전처리 단계를 거쳐 각 박막 층의 형성과 패키지에 이르기까지 적절한 공정 설계가 이루어지고 in-situ process를 통한 신뢰성 있는 제조 기술을 확보함으로써, 고성능 적색 발광 OLED를 성공적으로 제작할 수 있었다.

그림 7의 EL 특성은 그림 5의 PL 특성과 비교하여 적색 이동을 가지고, 좁은 방출 스펙트럼을 나타내는데, 이는 EL에서 호스트-도펀트 에너지 전이가 더욱 효율적으로 나타난 결과로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] 신동찬, "OLED 소자의 광학특성 향상기술", 정보 디스플레이, 5권, 4호, p. 13, 2005.

- [2] 키도 준지, "유기 EL", 청문각, p. 34, 2004.
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [4] J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, Vol. 347, p. 539, 1990.
- [5] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 4, 1999.
- [6] S. C. Gong, I. J. Back, J. H. Yoo, H. S. Lim, H. J. Chang, and G. K. Chang, "The electrical and optical properties of polymer light emitting diode with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al structure at various concentration of MEH-PPV", J. of the Microelectronics & Packaging Society, Vol. 12, No. 2, p. 155, 2005.
- [7] T. P. Nguyen and P. Destruel, "Electroluminescent devices based on organic materials and conjugated polymers", Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices, Vol. 1—Organic Light Emitting Diodes, p. 90, 2003.
- [8] T. K. Hatwar, J. P. Spindler, M. L. Ricks, R. H. Young, L. Cosimbescu, W. J. Begley, and S. A. Van Slyke, "White OLED structures optimized for RGB and RGBW formats", Asia Display/IMID '04 Digest, p. 816, 2004.
- [9] H. Kanno, Y. Hamada, and H. Takahashi, "Development of OLED with high stability and luminance efficiency by co-doping methods for full color displays", IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 10, No. 1, p. 30, 2004.
- [10] 김우영, "유기EL 소자 제작공정", 한국진공연구조합, 2권, 27호, 2001.
- [11] 최연수, 류한성 "유기EL 디스플레이의 전망 및 과제", The Magazine of the IEEK, 26권, 2호, p. 28, 1999.
- [12] 강정원 김영섭, 오명환 임성규, 장지근, 장진, 장호정, 허경무, "정보디스플레이공학", 청문각, p. 155, 2005.