

## Stacked GDI602(691)/GDI602(Rubrene) 형광층을 갖는 2-파장 유기발광소자

장지근<sup>†</sup> · 장호정 · 오명환 · 강정원 · 이준영 · 공명선\* · 이영관\*\* · 김희원

단국대학교 전자공학과

\*단국대학교 화학과

\*\*성균관대학교 화학공학과

## Two Wavelength OLED with the Stacked GDI602(691)/ GDI602(Rubrene) Fluorescent Layer

Ji-Geun Jang<sup>†</sup>, Ho-Jung Chang, Myung-Hwan Oh, Jung-Won Kang, Jun-Young Lee,  
Myoung-Seon Gong\*, Young-Kwan Lee\*\* and Hee-Won Kim

Department of Electronics Engineering, Dankook University

\*Department of Chemistry, Dankook University

\*\*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyeonggi, 440-746, Korea

(2007년 2월 27일 받음, 2007년 4월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** A new organic light emitting device(OLED) with two peak wavelength(blue and yellow) emission was fabricated using the selective doping in a single fluorescent host, and its electrical and optical characteristics were investigated. The fabricated device showed the luminance and efficiency of 1600 Cd/m<sup>2</sup> and 2.4 lm/W under the applied voltage of 10V, respectively. And its electroluminescent spectra had two peak wavelengths of 470nm and 560nm emitting bluish white light. The OLED with dual wavelength emission in this experiment is likely to be developed as a white OLED with simpler fluorescent system than conventional devices.

**Key words** Dual wavelength emission, OLED, Selective doping, Luminance, Efficiency.

### 1. 서 론

전류구동 소자인 유기 발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 전극으로부터 발광층까지 다층 박막을 통해 전자와 정공의 주입과 이동, 그리고 발광층에서 엑시톤(exciton)의 형성과 재결합에 의하여 밴드갭 에너지에 해당하는 고유의 빛을 발산한다.<sup>1,2)</sup> OLED는 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. 현재 상용화가 이루어지고 있는 OLED는 유기 저분자 물질로 구성되는 다층형 구조를 갖는다.

OLED를 천연색 디스플레이(full color display)로 실현하기 위한 방법으로는 R(red), G(green), B(blue) 삼원색의 개별 구동과 조합에 의한 삼색 발광법, 청색발광과 색변환층을 이용하는 색변환법, 그리고 백색발광과 컬러필

터를 사용하는 방법이 있다.<sup>3,4)</sup> 현재 가장 널리 사용되는 삼색 발광법은 적색 발광물질의 낮은 효율과 청색 물질의 낮은 색순도 등의 문제점을 갖고 있으며, 색변환법 역시 낮은 색순도가 단점으로 지적되고 있다. 천연색 디스플레이 구현에서 백색 발광법을 이용하면, 삼색 발광법에서의 복잡한 공정을 거치지 않고도 쉽게 단일 광원으로 부터 R/G/B 발광의 단위 화소를 제작할 수 있다. 이에 따라, 고성능 백색 유기발광소자(White Organic Light Emitting Diode: WOLED)의 개발은<sup>5-9)</sup> 오늘날 중요한 연구 과제로 대두되고 있다.

백색 발광은 기본적으로 적(red), 녹(green), 청(blue) 3-파장 빛을 혼합하거나 청황 2-파장 빛을 혼합하여 얻어지며, 종래의 WOLED 소자에서 발광층은 각각의 색을 발하는 서로 다른 형광체가 적층된 구조를 갖는다. 백색광을 구현하기 위해서는 3-파장 발광 방식이 가장 이상적이지만, 아직까지 적색과 청색 발광물질의 낮은 효율과 안정성에 문제점이 있어 백색 발광을 위한 3-색 간의 균형적 혼합이 어렵다. 또한 장시간 사용시 R/G/B 형광물질들의 특성 변화와 열화(degradation)되는 정도가 달

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : semicgk@dankook.ac.kr (J. - G. Jang)

라 일정한 비율의 색 혼합이 계속적으로 유지되지 않는다. 이에 비해 2-과장 방식의 OLED는 기본적으로 발광색의 수가 적으므로 서로 다른 빛들 간의 간섭에서 오는 이러한 문제점들이 어느 정도 해결되며, 3-과장 방식보다 형광 시스템의 구성이 간단하여 제작이 용이하다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 GDI602를 공통 형광 호스트로 사용하고 GDI691과 rubrene(Rb)을 각각 청색과 황색 도펀트로 사용한 새로운 2-과장 OLED를 제작하였다. 제작된 소자는 하나의 형광 호스트에 두가지 서로 다른 도펀트를 사용하여 청황 2-과장 발광을 구현함으로써, 기존의 소자들에 비해 보다 간단한 형광체의 구성이 이루어지며, 장시간 사용에서 형광체의 물성 변화에 따른 안정된 동작특성을 기대할 수 있다.

유기발광소자의 발광 특성은 전극과 캐리어 주입 및 수송 재료의 구성에도 크게 영향을 받는다. 따라서 WOLED를 제작할 때는 각각의 다층 박막에 대한 적절한 재료의 설계도 중요하며, 전극과 유기물 사이의 계면상태가 우수하여야 한다.<sup>10,11)</sup> 나아가 유기물은 산소나 습기의 노출로부터 쉽게 열화됨으로,<sup>12,13)</sup> 유기 박막의 증착 단계에서 부터 소자 제작이 완성되기까지 진공상태의 in-situ 공정이 필요하다.

본 논문에서는 GDI602 호스트에 GDI691(2%)과 rubrene(10%)이 선택적으로 도핑된 발광층(emissive layer, EML)을 갖는 ITO/2-TNATA/NPB/EML/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 구조의 OLED를 in-situ 진공증착 방식으로 제작하고, 그 특성을 분석하였다.

## 2. 이론 및 실험방법

유기발광소자의 발광층은 보통 호스트(host)-도펀트(dopant) 시스템으로 구성된다. 일반적으로 호스트는 높은 에너지 갭을 가지며 호스트에서 형성된 엑시톤은 보다 낮은 에너지 갭을 갖는 도펀트로 에너지 전이를 이

룬다. 발광색은 호스트-도펀트 조합에 의해 결정되며, 백색 발광을 이루기 위하여는 2-과장 이상의 색상 혼합이 이루어져야 한다. OLED의 발광층을 높은 양자효율의 도펀트로 도핑하면 소자의 발광효율을 크게 증가시킬 수 있다. 발광영역을 호스트-도펀트 시스템으로 구성할 경우, 호스트 엑시톤은 그의 에너지를 발광 도펀트 엑시톤으로 전이한다. 유사하게, 도펀트의 에너지 준위는 이동성 캐리어의 트랩으로 작용하여 도펀트 상에 엑시톤 형성을 유발한다. 호스트 내에 수 % 정도의 도핑 농도만으로도 호스트 발광을 완전히 소거하면서, 발광 스펙트럼을 변화시킬 수 있다. 한 가지 이상의 도펀트들이 유기 박막에 존재할 때, 엑시톤은 그의 에너지를 호스트에서 제 1 도펀트로, 그리고 다시 제 2 도펀트 등으로 다단계 과정을 거쳐 전이할 수 있다. 이 과정은 단순히 Frster 전이의 각 단계에서 분자간 에너지 준위들의 충분한 겹침을 필요로 한다. 단일 분자의 스펙트럼은 보통 가시영역 전체에 걸쳐 방출되지는 않으므로 백색 발광을 얻기 위해서는 한 종류 이상의 분자 여기가 필요하다. 호스트에서 도펀트로 에너지의 불완전한 전이는 양쪽 모두로부터 빛의 방출을 야기한다. 이러한 기술은 저분자 다층구조로부터 백색광을 얻는 데 이용될 수 있다. 본 실험에서는 GDI602를 공통 호스트로 사용하고 청색 발광층에서는 GDI691를, 황색 발광층에서는 rubrene(Rb)을 각각 도펀트로 사용하여 1-호스트/2-도펀트 시스템으로 고효율 청황 2-과장 발광 OLED 제작을 연구하였다.

Fig. 1은 발광층에 사용된 호스트/도펀트 재료의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼 분석이다. OLED 구조에서 호스트 엑시톤의 에너지는 발광 도펀트 엑시톤으로 전이되어야 하므로 호스트 물질의 에너지 갭이 도펀트 물질의 에너지 갭보다 커야 한다. Fig. 1에서 GDI602의 중심발광파장은 약 440 nm로, GDI691과 rubrene(Rb)의 중심발광파장은 약 470 nm와 560 nm로 각각 나타나, 호스트-도펀트의

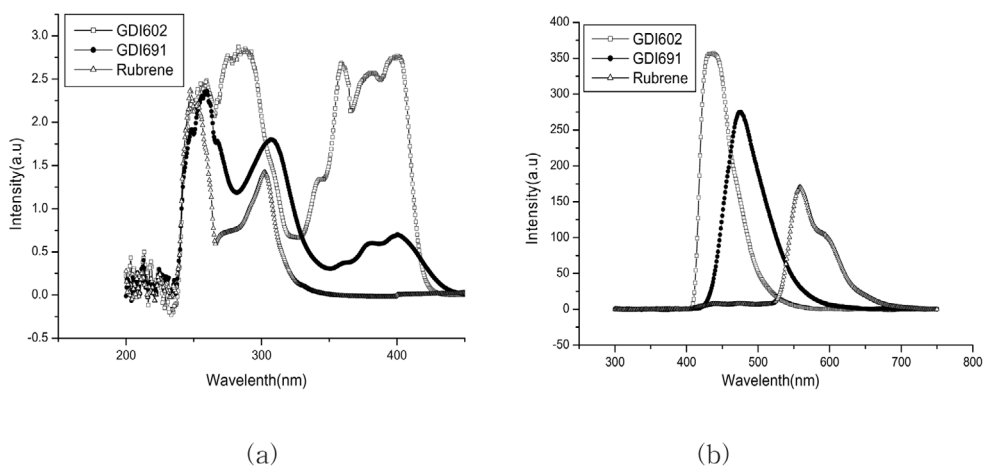


Fig. 1. (a) UV absorption and (b) PL emission spectra for the used materials.

시스템 구성이 적합하게 이루어지고 있음을 볼 수 있다.

시편 제작을 위한 기관으로는 면저항이  $10 \Omega/\square$ , 두께가  $1500\text{\AA}$ 인 ITO가 코팅된 유리 기관을 사용하였다. 소자제작 과정으로는 먼저 ITO/glass를  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  크기로 자르고, ITO 전극을 패터닝(patterning)하기 위해 AZ1512 포토레지스트를 2500 rpm으로 30초간 회전 도포하고, 80에서 20분간 soft baking하여 잔류 용제를 제거하였다. 이 후 양극 마스크를 씌어 자외선을 노광하고, AZ500 현상액으로 60초간 현상한 후, 120에서 30분간 hard baking을 실시하였다. 다음으로 60의 MAS02 용액을 사용하여 ITO를 식각하고, 아세톤을 사용하여 포토레지스트를 완전히 제거한 후, 기관의 세정을 위해 메탄올, 이소프로필 알코올, 탈이온수에서 순차적으로 초음파 세척을 실시하였다.

유기 박막을 증착하기 위한 전처리 과정으로 시편을 플라즈마 처리실(plasma chamber)로 옮기고, 200 W 전력에서  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/2$ , 1 mTorr 분위기로 2분간 플라즈마 처리하였다. OLED 제작에서 선행 플라즈마 처리는 양극으로부터 정공주입 장벽을 낮추고, 표면 오염제거 및 ITO와 유기막과의 접착력을 개선시켜 준다. Fig. 2는 플라즈마 처리 전후의 ITO 전극 표면에 대한 AFM(Atomic

Force Microscopy) 사진이다. Fig. 2에서 플라즈마 처리된 ITO 전극의 표면거칠기(rms: 1.06 nm)는 비 플라즈마 처리된 경우(rms: 1.58 nm)에 비해 작게 나타나고 표면 평활성이 우수함을 볼 수 있다.

유기박막의 증착에서는 플라즈마 처리된 시편을 고진공상태( $\leq 5 \times 10^{-8}$  Torr)의 organic chamber로 옮기고, 2-TNATA를 사용하여 약  $600\text{\AA}$  두께의 정공주입층(Hole Injection Layer: HIL)과 NPB를 사용하여 약  $250\text{\AA}$ 의 정공수송층(Hole Transport Layer: HTL)을 차례대로 형성하였다. 다음으로 발광층(Emissive Layer: EML)을 증착하는 단계에서는 먼저 GDI602와 GDI691을 50:1의 비율로 co-evaporation 하여  $204\text{\AA}$  두께의 GDI602:GDI691(2%)층을 형성하고, 이 후 GDI602와 Rubrene을 10:1의 비율로 동시 증착하여  $220\text{\AA}$  두께의 GDI602:Rubrene(10%)층을 형성하였다. 전자 수송층(Electron Transport Layer, ETL)으로는 약  $300\text{\AA}$  두께의  $\text{Alq}_3$ 를 형성하였다.

진공증착의 마지막 단계로 시편을 metal chamber로 옮기고 음극 마스크를 씌워 전자 주입층(Electron Injection Layer: EIL)으로 약  $10\text{\AA}$  두께의 LiF를, 음극으로 약  $1800\text{\AA}$  두께의 Al을 형성하였다. Fig. 3은 제작된 OLED

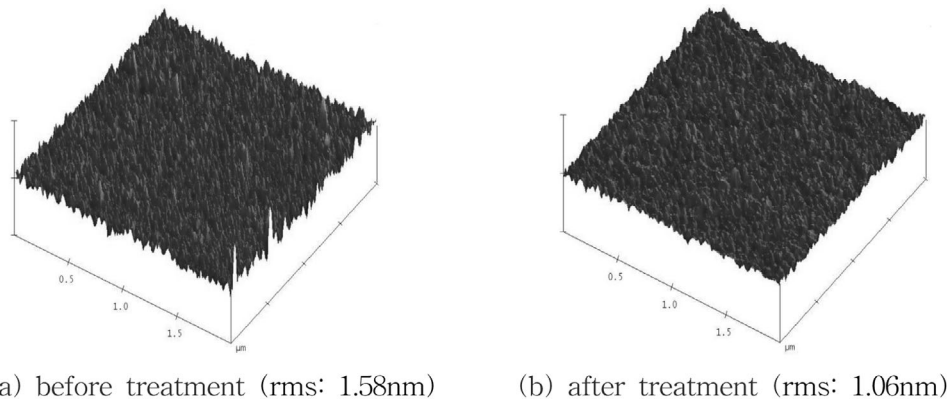


Fig. 2. ITO surface before and after plasma treatment.

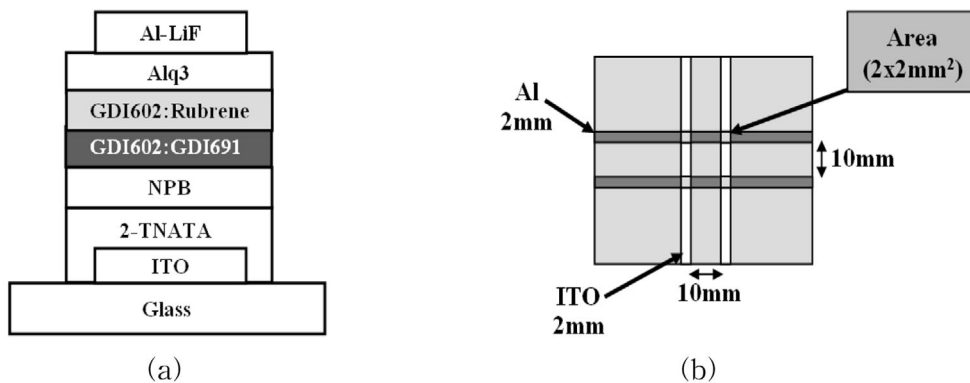


Fig. 3. Structure of the fabricated device. (a) stacked layers (b) composite layout.

시편의 적층구조와 레이아웃(layout) 배치이다.

시편의 구조를 살펴보면, 한 기판에 4개의 단위 소자가 집적되어 있으며, 한 단위 소자의 발광면적(음극과 양극의 교차면적)은  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 로 나타나고 있다.

### 3. 결과 및 고찰

HP4145B 반도체 분석기로 전류-전압 특성을, CS-1000 spectro-radiometer로 휘도, 발광스펙트럼, CIE 좌표를 측정하였다.

제작된 소자의 전압-전류밀도 특성과 휘도-전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 전류밀도(실선 곡선)는 인가전압에 따라 지수함수적으로 증가하는 전형적인 다이오드 특성곡선을 보여주고 있다. OLED는 전류 구동소자이므로 기본적으로 전류-휘도 관계가 선형적으로 나타나, 휘도-전압 관계(점선 곡선)도 다이오드 특성을 나타낸다.

휘도-전압 곡선에서 제작된 소자는  $10\text{ Cd/m}^2$ 을 기준하여 약 4V의 임계전압과 동작전압 10 V에서 약  $1600\text{ Cd/m}^2$ 의 휘도를 나타내고 있다. 발광효율은 인가전압에 대한 전류밀도와 휘도를 알면 다음의 관계식으로부터 계산된다.<sup>14)</sup>

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

여기서,  $J(\text{A/m}^2)$ 는 소자에 흐르는 전류밀도를,  $V$ 는 인가전압을, 그리고  $L(\text{Cd/m}^2)$ 은 발광 상태의 휘도를 나타낸다.

Fig. 5는 전압에 따른 전류 및 휘도 특성으로부터 식 (1)을 이용하여 발광효율을 계산하여 나타낸 그림이다. 소자의 발광효율은 임계전압에서부터 8 V에 이르기까지는 전압이 증가함에 따라 빠르게 감소되다가 8 V 이상의 전압 영역에서는 완만하게 감소되는 특성을 보이고 있다. 전압 증가에 따른 효율의 감소는 전류와 휘도 간의 선형성에 그 원인이 있으며, 제작된 소자는 10 V의 동작전압에서 약  $2.4\text{ lm/W}$ 의 발광효율을 나타내었다.

Fig. 6은 인가전압의 변화에 따른 발광 스펙트럼을 보

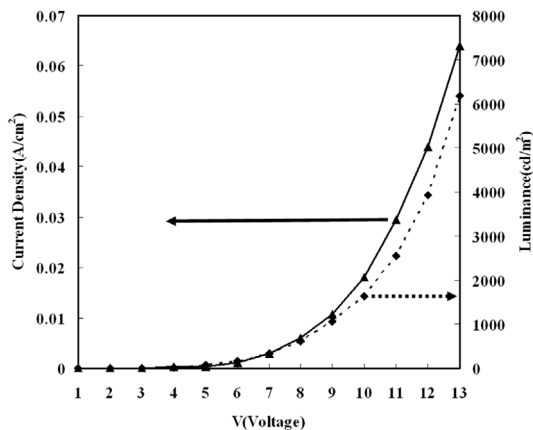


Fig. 4. Current-voltage and luminance-voltage characteristics.

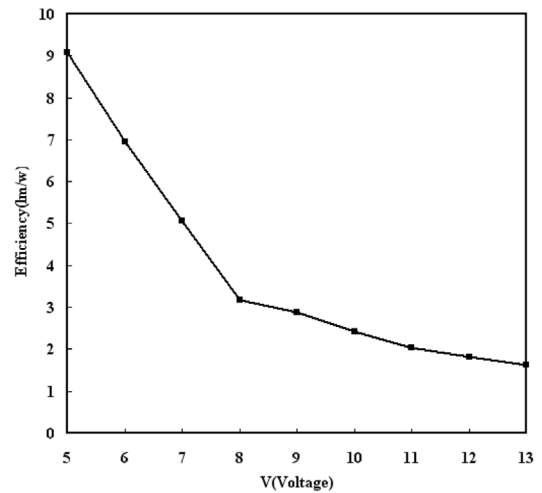


Fig. 5. Power efficiency-voltage characteristics.

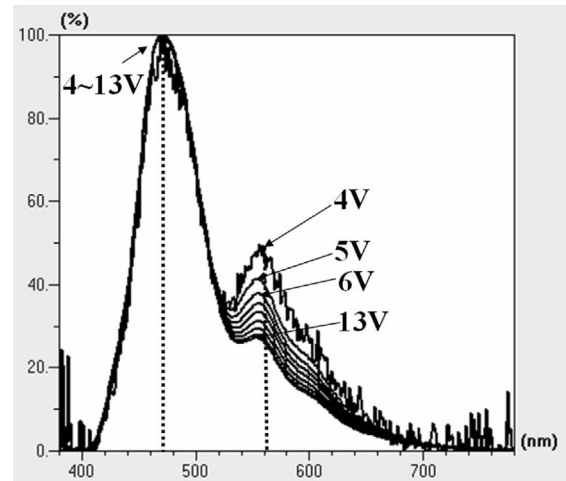


Fig. 6. Emission spectra according to the applied voltages.

여주고 있다. 제작된 소자는 모든 인가전압에서 2 개의 중심파장(470 nm의 청색과 560 nm의 황색)을 가지며, 중심파장의 위치는 인가전압에 관계없이 일정하게 나타났다. 그러나 인가전압이 증가하면 청색광에 대한 황색광의 상대적 세기가 약화되어, 전체적 발광색은 청색 방향으로 이동되는 특성을 나타내었다.

Fig. 7은 인가전압에 따른 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색좌표의 변화이다. 실험에서의 소자는 저전압 영역에서 청백(bluish white) 발광을 나타내었으며, 인가전압이 6V, 8V, 10V, 12V로 증가함에 따라 소자의 CIE 색좌표는 각각 (0.22,0.28), (0.21,0.27), (0.20,0.26), (0.20,0.25)로 이동되었다. Fig. 8은 구동전압 10V에서 청백 발광의 사진이다.

본 연구에서 제작된 소자는 비록 전반적으로 황색 발광에 대한 청색 발광의 세기가 높게 나타나 청백색의 발광

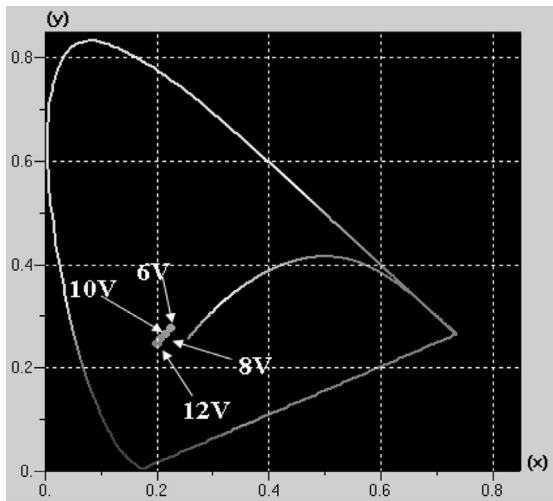


Fig. 7. Coordinates on the CIE chart according to the applied voltages.

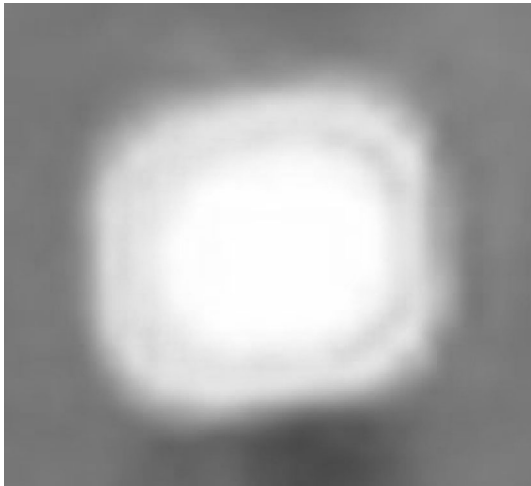


Fig. 8. The photograph of bluish white emission at 10V.

특성을 나타내고 있지만, 실험에서의 도핑 농도와 두께를 적절히 선택하여 2-파장 발광 세기를 잘 조절해 줄 경우 백색 발광의 OLED가 얻어질 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

GDI602 형광 호스트에 GDI691과 Rubrene를 선택적으로 도핑한 새로운 청·황 2-파장 방식의 유기발광다이오드를 제작하고 그 특성을 분석하였다. 제작된 소자는 ITO/2-TNATA /NPB/EML/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al의 기본구조를 가지며, 청색 발광층으로 GDI602:GDI691(2%)을, 황색 발광층으로 GDI602:Rubrene(10%)을 사용하였다.

HP4145B 반도체 분석기와 CS-1000 spectroradiometer로 측정된 소자의 발광특성은 구동전압 10V에서 약 1600 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도와 2.4 lm/W의 효율을 나타내

었다. 발광 스펙트럼은 모든 인가 전압에서 2 개의 일정한 중심파장(470 nm의 청색과 560 nm의 황색)을 나타내었으며, 인가 전압이 증가함에 따라 청색광에 대한 황색광의 상대적 세기가 감소되었다. 이로 인해 전체적 발광색은 인가 전압이 증가함에 따라 청색 방향으로 이동되는 경향을 보였으며, 구동전압 10 V에서 CIE(0.20,0.26)의 청백 발광이 얻어졌다.

본 연구에서는 새로운 형광시스템을 도입한 소자의 설계와 glass/ITO 기판의 준비, 플라즈마 처리, 각 박막의 적절한 공정 처리와 in-situ 형성을 통해 고회도 고효율 특성의 청황 2-파장 WOLED를 성공적으로 제작할 수 있었다.

본 연구는 하나의 형광 호스트(GDI602)에 두가지 서로 다른 도펀트(GDI691, Rubrene)를 사용하여 청황 2-파장 발광 OLED를 구현함으로써, 기존의 서로 다른 형광 호스트를 사용하는 WOLED들에 비해 간단한 형광 시스템의 구성으로 백색 OLED의 제작 가능성을 보여주고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI 04-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. C. Shin, *Information Display*, **5**(4), 13 (2004).
2. J. Y. Lee, *Information Display*, **7**(1), 4 (2006).
3. Ji Geun Jang, *Organic Electronics*, p. **320**, Chungmunkag, Korea (2006).
4. T. K. Hatwar, J. P. Spindler, M. L. Ricks, R. H. Young, L. Cosimbescu, W. J. Begley, and S. A. Van Slyke, in *Proceedings of the 24th International Display Research Conference in conjunction with the 4th International Meeting on Information Display (EXCO, Daegu, August 2004)*, ed. S. W. Lee (Korea Information Display Society, Seoul, Korea, 2004) p. 816
5. B. G. Roh, M. G. Kang, and H. S. Oh, *J. of KIEEME (in Korean)*, **15**(5), 429 (2002).
6. M. K. Kang, *J. of KIEE*, **43**(2), 73-74 (2006).
7. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
8. Liu Zugang and Helena Nazare, *Synthetic Metals*, **111**, 47 (2000).
9. C. W. Ko and Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(25), 4234-4236 (2001).
10. B. D. Jin, *Information Display*, **7**(1), 4 (2006).
11. T. P. Nguyen and P. Destruel, *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*, Vol. 1-Organic Light Emitting Diodes, ASP, **90** (2003).
12. Gao, Y., Park, K. T., and Hsieh, B. R., *J. Appl. Phys.* **73**, 7894-7899 (1993).
13. Do, L.-M., Han, E.-M., Niidome, Y., Fujihira, M., Kanno, T., Yoshida, S., Maeda, A., and Ikushima, A. J., *J. Appl. Phys.* **76**, 5118 (1995).
14. H. J. Chang, W. H. Kang, *Organic Electroluminescence Display*, p. 52, Seongandang, Korea, (2006).