

청색 형광과 적색 인광 물질을 사용한 백색 OLED의 발광 특성

박찬석, 주성후^a

대진대학교 신소재공학과

Emission Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using Blue Fluorescent and Red Phosphorescent Materials

Chan-Suk Park and Sung-Hoo Ju^a

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 11159, Korea

(Received September 17, 2015; Revised October 8, 2015; Accepted October 9, 2015)

Abstract: We studied white organic light-emitting diodes using blue fluorescent and red phosphorescent materials. White single OLEDs were fabricated using SH-1 : BD-2 (3 vol.%) and CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.%) as emitting layer (EML). The white single OLED using SH-1 : BD-2 (3 vol.% 8 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 22 nm) as emitting layer showed maximum current efficiency of 8.8 cd/A, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of (0.403, 0.351) at 1,000 cd/m², and variation of CIE coordinates with (0.402 ± 0.012, 0.35 ± 0.002) from 500 to 3,000 cd/m². The white tandem OLED using SH-1 : BD-2 (3 vol.% 12 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 18 nm) showed maximum efficiency of 19.6 cd/A, CIE coordinates of (0.354, 0.365) at 1,000 cd/m², and variation of CIE coordinates with (0.356 ± 0.016, 0.364 ± 0.002) from 500 to 3,000 cd/m². Maximum current efficiency of the white tandem OLED was more twice as high as the single OLED. Our findings suggest that tandem OLED was possible to produce improved efficiency and excellent color stability.

Keywords: OLED, Tandem, Fluorescent, Phosphorescent, White, Color stability

1. 서론

최근 기후 변화에 의한 환경 위기와 고유가에 의한 자원 위기가 맞물려 녹색성장 및 에너지 산업에 대한 관심이 높아지면서 조명산업에서도 저전력, 친환경적인 새로운 광원의 필요성이 높아지고 있다. 조명은 국내 소비전력의 약 20%를 차지하고 있으며 이로 인한 CO₂ 배출량은 연간 17억 톤에 달하고 있어 조명의 효율 증

가는 환경 문제에 큰 영향을 주고 있다 [1].

유기 전계 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 유기물질에서의 전기적인 발광현상을 발견한 이후 빠른 속도로 발전해 왔으며 여러 분야에 다양하게 응용되고 있다 [2]. 백색 OLED는 디스플레이 나 조명용 광원으로 사용될 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 백색 OLED를 제작하기 위해서는 청색, 녹색 및 적색 발광층을 가지는 3 파장 방식의 방법이 있으나 구조가 복잡하고 제작이 어려운 단점이 있다. 3 파장 방식의 이러한 문제점으로 높은 안정성과 효율을 보이는 2파장 방식이 조명용으로 대두되고 있다. 그러나 2파장 방식은 연색지수가 낮고 인가전압에 따라 발광색이 변화된다는 문제점이 있다 [3-9].

a. Corresponding author; sunghooju@daejin.ac.kr

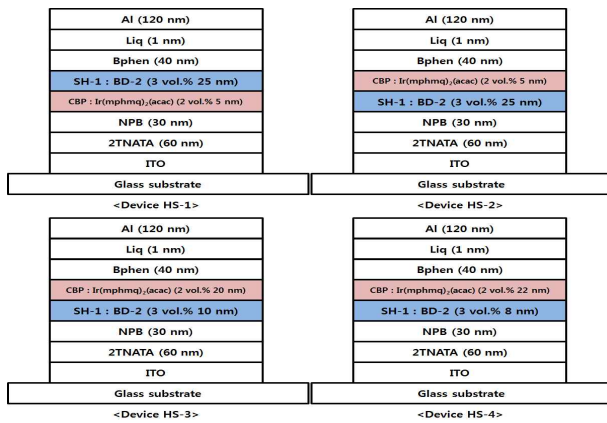


Fig. 1. Structure of white single OLEDs.

본 연구에서는 OLED를 이용하여 조명을 구현하기 위하여 발광효율과 색 안정성을 향상시키고, 색 제어가 가능한 OLED를 제작하기 위하여 적색 인광과 청색 형광을 사용하여 2파장 방식의 백색 발광 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED의 전기적 광학적 특성을 분석하기 위하여 전류-전압-휘도(I-V-L), 발광 스펙트럼 및 CIE 1931 색좌표를 측정하여 구조에 따른 발광 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

면저항 10 Ω/□의 ITO (indium tin oxide)가 증착된 유리 기판위에 열 기상증착 방법으로 1.0 × 10⁻⁶ torr 이하의 고진공에서 유기물은 1 Å/s, Liq는 0.5 Å/s, Al은 CGL 층의 경우 0.5 Å/s, 음극 층의 경우 2 Å/s, MoO_x는 0.5 Å/s의 증착속도로 유기물 및 금속 박막을 증착하여 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극인 ITO에 (+) 전압을 인가하고, 음극인 Al에 (-) 전압을 인가하는 전원 인가 장치로 Keithley 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 발광 스펙트럼은 Photo Research사의 PR-650 Spectrascan을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

백색 발광 OLED를 제작하기 위하여 형광 물질을

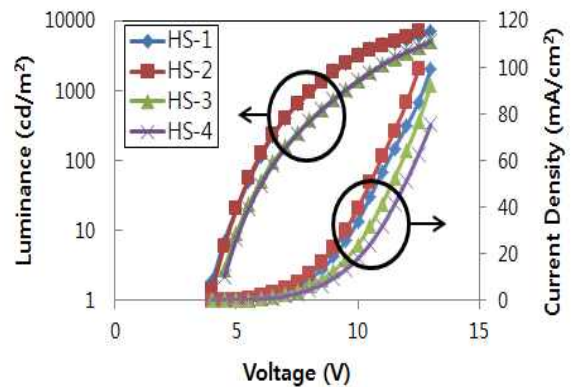


Fig. 2. Luminance and current density vs. applied voltage characteristics of white single OLEDs.

적용한 연구를 [10] 바탕으로 청색 형광과 적색 인광 물질을 적용하여 그림 1과 같이 4가지 구조를 가지는 단층구조 백색 OLED를 제작하였다. 소자 구조는 ITO / 2-TNATA (4,4,4-tris(2-naphthylphenyl)-amino tri-phenylamine) / NPB (N,N'-bis-(1-naphyl)-N, N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) / EML / Bphen (4-7-diphenyl-1,10-phenanthroline) / Liq / Al의 구조로 발광층에 변화를 주어 소자를 제작하였다. 발광층으로는 청색 형광 모체로 SH-1과 청색 형광 활성체로 BD-2, 적색 형광 모체로 CBP (N,N'-Dicarbazolyl-4,4'-biphenyl)와 적색 인광 활성체 Ir(mphmq)₂(acac) (Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)-4-methyl-quinoline](acetylacetonate) iridium (III))를 사용하였다. HS-1의 발광층으로는 CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 5 nm) / SH-1 : BD-2 (3 vol.% 25 nm), HS-2의 발광층으로는 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 25 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 5 nm), HS-3의 발광층으로는 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 10 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 20 nm), HS-4의 발광층으로는 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 8 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 22 nm)를 사용하여 소자를 제작하였다.

그림 2는 단층구조 백색발광 OLED의 인가전압에 대한 발광휘도와 전류밀도를 나타낸 것이다. 발광층으로 적색층이 5 nm 증착된 HS-1, 2 소자들이 20, 22 nm가 증착된 HS-3, 4 소자보다 높은 전류밀도를 나타내었다. 또한 HS-1, 2 소자들의 발광휘도가 HS-3, 4 소자보다 높은 발광휘도를 나타내었다. 이러한 현상은 적색 발광층과 청색 발광층의 전하 이동도 차이에

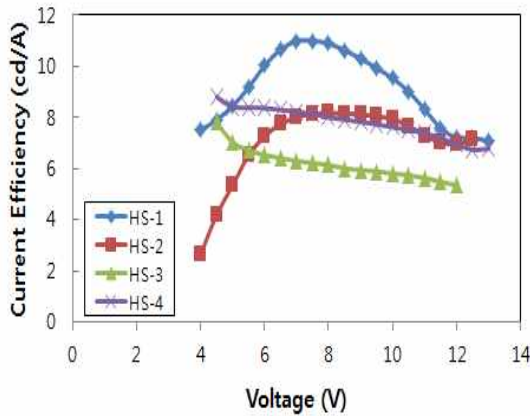


Fig. 3. Current efficiency vs. applied voltage characteristics of white single OLEDs.

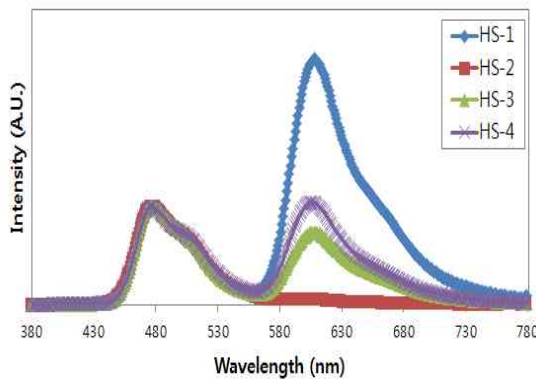


Fig. 4. The electroluminescent spectra of white single OLEDs.

의하여 HS-1, 2 소자들에 흐르는 전류가 많아 발광휘도도 높게 나타난 것이다.

그림 3은 단층구조 백색발광 OLED의 인가전압에 대한 전류 발광효율을 나타낸 것이다. HS-1, 2, 3, 4의 최대 발광효율은 각각 11, 8.2, 7.8, 8.8 cd/A로 HS-1이 가장 우수한 발광 효율을 나타내었다. 적색층이 얇게 증착된 HS-1, 2가 비슷한 경향의 전류 발광 효율 변화를 나타내었고, 적색층이 두껍게 증착된 HS-3, 4 소자가 비슷한 경향으로 전류 발광효율 변화를 나타내었다.

그림 4는 1,000 cd/m²에서 단층구조 백색발광 소자에 대한 전계발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 적색 발광층이 양극전극 쪽에 적층되어 있는 HS-1 소자는 적색 발광이 강하게 나타났고, 청색 발광층이 양극전극 쪽에 적층되어 있는 HS-2 소자는 청색 발광 강도가 높게 나타났다. HS-1과 2 소자의 발광 스펙트럼으로부터

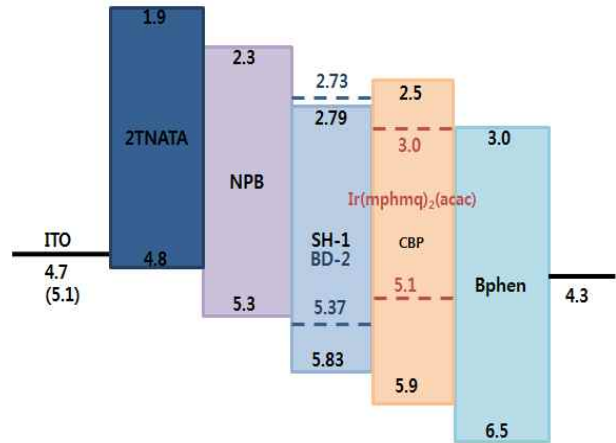


Fig. 5. The energy levels of white single OLED.

양극전극 쪽에 적층되는 발광층의 색이 강하게 발광하는 것을 알 수 있었다. HS-3, 4 소자들은 HS-2 소자와 같이 청색 발광층을 양극전극 쪽에 적층하고 청색 발광층의 두께를 10, 8 nm로 감소시켰다. 청색 발광층의 두께가 얇아지면서 상대적으로 청색의 강도가 감소하고 적색의 강도가 증가하여 HS-4 소자에서는 적색과 청색의 발광 강도가 유사하게 나타났다.

그림 5는 제작한 단층구조 백색 OLED의 에너지 준위를 나타낸 것이다[11]. HS-1 소자는 적색 발광층이 양극전극 쪽에 적층되어 HOMO 준위가 5.9 eV인 CBP와의 에너지 장벽에 의하여 정공 수송층에서 청색 발광층으로 정공의 이동이 제한되어 청색 발광층의 두께가 두꺼움에도 불구하고 적색 발광 강도가 높게 나타났다. 그러나 HS-2 소자는 청색 형광 모체의 HOMO 준위가 적색 형광 모체의 HOMO 준위보다 낮기 때문에 정공 주입이 HS-1에 비해서 용이할 수 있다. 그러나 적색 형광모체의 LUMO 준위가 청색 형광모체의 LUMO 준위보다 높아 전자가 청색 형광모체에 축적되어 청색의 발광 강도가 높아지게 된다. 이러한 이유로 발광층의 위치가 변하여도 재결합 영역이 양극전극 쪽에 형성된다. HS-2 소자에서 청색의 강도가 높게 나타나 청색 발광층의 두께를 감소시킨 HS-3, 4 소자를 제작하였다. HS-3 소자는 HS-2 소자와 비교하여 청색의 발광강도가 상대적으로 낮아지고 적색의 발광 강도가 상대적으로 강해진 것을 확인할 수 있었고, 청색 발광층이 HS-3 소자보다 더 얇게 증착된 HS-4 소자에서 청색과 적색의 강도가 비슷하게 나타났다.

그림 6은 단층구조 백색발광 OLED에 대한 500 cd/m²에서부터 3,000 cd/m²까지의 범위에서의 색좌표

Table 1. Emission characteristics of white single OLEDs.

	Max. Current Density (mA/cm ²)	Max. Current Efficiency (cd/A)	Max. Luminance (cd/m ²)	CIE @ 1,000 cd/m ²	CIE (500 ~ 3,000 cd/m ²)
HS-1	99.2	11	7,017	(0.504, 0.344)	(0.497 ± 0.014, 0.343 ± 0.001)
HS-2	99.2	8.2	7,086	(0.151, 0.325)	(0.152 ± 0.008, 0.323 ± 0.003)
HS-3	92.5	7.8	5,137	(0.315, 0.333)	(0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003)
HS-4	75.3	8.8	5,117	(0.403, 0.351)	(0.402 ± 0.012, 0.350 ± 0.002)

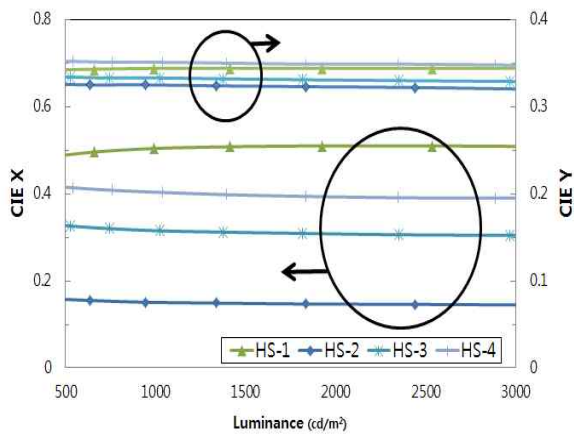


Fig. 6. CIE (x, y) coordinates of white single OLEDs.

를 나타낸 것이다. 발광휘도가 변화할 때 HS-1, 2, 3, 4 소자의 색좌표는 각각 (0.497 ± 0.014, 0.343 ± 0.001), (0.152 ± 0.008, 0.323 ± 0.003), (0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003), (0.402 ± 0.012, 0.350 ± 0.002)를 나타내었다. 그림 4의 발광 스펙트럼 특성과 유사하게 적색 발광층이 양극전극 쪽에 적층되어 있는 HS-1 소자의 경우 x 좌표가 높게 나타났고, 청색 발광층이 양극전극 쪽에 적층되어 있는 HS-2 소자의 경우 x 좌표가 가장 낮게 나타났다. HS-4 소자의 CIE (x, y) 좌표는 (± 0.012, ± 0.002)의 변화로 우수한 색 안정성을 가지는 백색 발광을 나타내었다. 1,000 cd/m²에서의 색좌표는 HS-1, 2, 3, 4 소자의 경우 각각 (0.504, 0.344), (0.151, 0.325), (0.315, 0.333), (0.403, 0.351)을 나타내었다.

표 1은 단층구조 백색발광 OLED의 발광 특성을 정리한 것이다. HS-1 소자는 11 cd/A로 가장 높은 전류 발광효율을 나타내었지만 1,000 cd/m²에서의 색좌표가 (0.504, 0.344)인 발광을 나타내었다. HS-3과

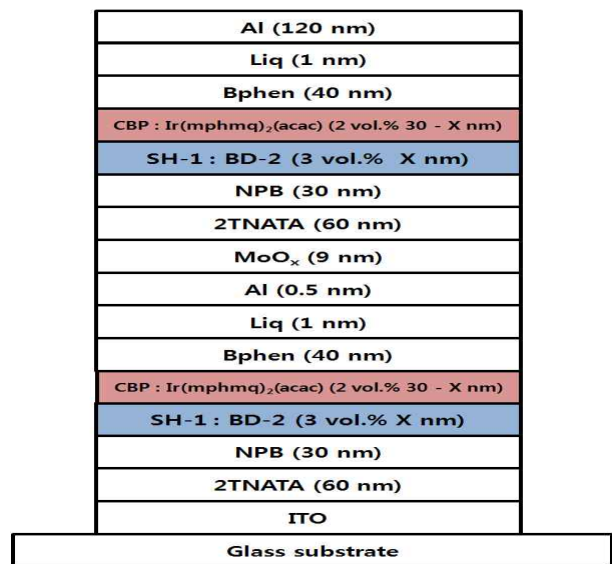


Fig. 7. Structure of white tandem OLEDs.

HS-4 소자의 발광 효율은 HS-1 소자보다 낮았지만 1,000 cd/m²에서 색좌표가 (0.315, 0.333), (0.403, 0.351)로 백색을 나타내었고 500 ~ 3,000 cd/m²에서 (0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003), (0.402 ± 0.012, 0.35 ± 0.002)의 우수한 색 안정성을 나타내었다.

그림 7은 적색 인광과 청색 형광을 사용한 백색 적층 OLED의 구조로 HS-3과 HS-4 소자를 기본 구조로 적용하여 제작하였다. 소자 구조는 ITO / 2-TNATA (60 nm) / NPB (30 nm) / EML / Bphen (40 nm) / Liq (1 nm) / Al (0.5 nm) / MoO_x (9 nm) / 2-TNATA (60 nm) / NPB (30 nm) / EML / Bphen (40 nm) / Liq (1 nm) / Al(120 nm)로 구성하였다. EML의 구조는 SH-1 : BD-2 (3 vol.% X nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 30 - X nm)로 X

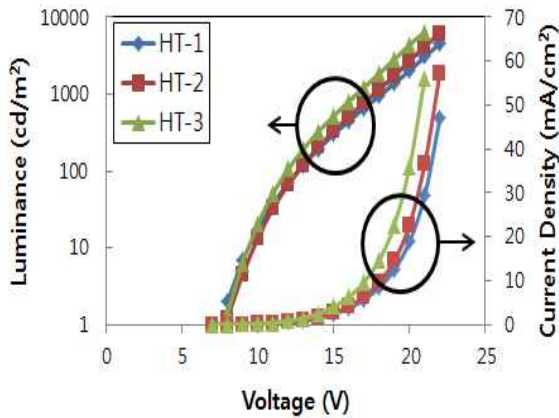


Fig. 8. Luminance and current density vs. applied voltage characteristics of white tandem OLEDs.

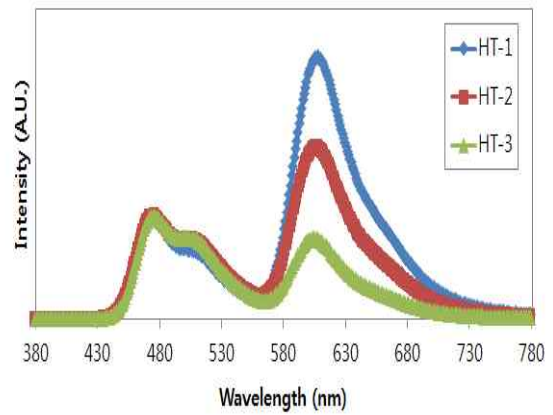


Fig. 10. The electroluminescent spectra of white tandem OLEDs.

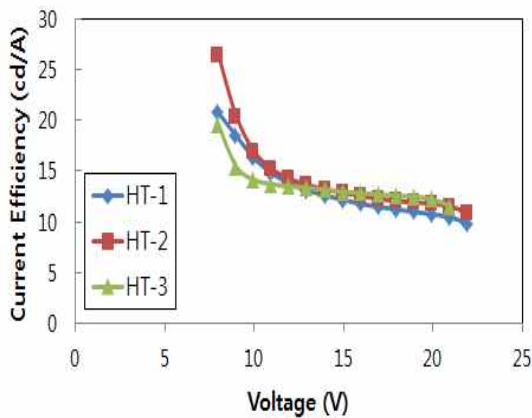


Fig. 9. Current efficiency vs. applied voltage characteristics of white tandem OLEDs.

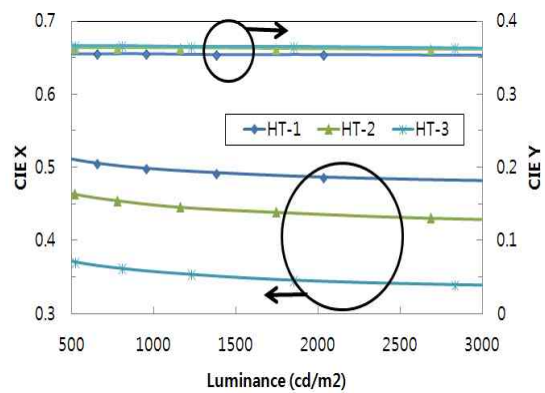


Fig. 11. CIE (x, y) coordinates of white tandem OLEDs.

를 각각 8, 10, 12 nm로 변화시켜 HT-1, HT-2, HT-3 소자를 제작하였다.

그림 8은 적층구조 백색 OLED의 인가전압에 따른 발광휘도와 전류밀도를 나타낸 것이다. 적층 OLED에서도 단일 OLED와 유사하게 적색 발광층의 두께가 감소할수록 전류밀도는 증가하는 경향을 나타내었고, 발광 휘도의 변화도 유사한 경향을 나타내었다. 단일 구조 OLED인 그림 2의 전류밀도와 비교하면 적층구조 OLED의 전류밀도는 감소하는 현상을 나타내었다. 전류밀도의 감소는 적층구조 OLED의 경우 전하 생성층에서 전자와 정공이 생성되어 외부에서 주입된 전류는 감소하나 발광휘도는 증가하는 것이다 [12].

그림 9는 적층구조 백색 OLED의 인가전압에 따른

전류 발광효율을 나타낸 것이다. HT-1, 2, 3의 최대 발광효율은 각각 20.8, 26.4, 19.6 cd/A로 HT-2가 가장 우수한 발광효율을 나타내었다. 초기 전류 발광효율은 차이가 나지만 고전압에서는 유사한 전류 발광효율을 나타내었다. 백색 혼합 단층 구조 OLED인 HS-4 소자의 전류 발광효율 8.8 cd/A와 비교하여 적층 구조 OLED의 전류 발광효율은 2배 이상 증가되었다.

그림 10은 1,000 cd/m²에서 각 소자에 대한 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. HT-1 소자는 적색의 발광 강도가 높아져서 주황색 발광을 나타내었고, HT-2, 3 순으로 적색의 두께가 얇아지면서 적색의 발광 강도가 낮게 나타났다. HT-2와 HT-3 소자들은 백색 발광을 나타내었으며 적색과 청색의 두께 조절에 의하여 색 제어가 가능함을 알 수 있었다.

Table 2. Emission characteristics of white tandem OLEDs.

	Max. Current Density (mA/cm ²)	Max. Current Efficiency (cd/A)	Max. Luminance (cd/m ²)	CIE @ 1,000 cd/m ²	CIE (500 ~ 3,000 cd/m ²)
HT-1	47.0	20.8	4,600	(0.499, 0.355)	(0.498 ± 0.016, 0.354 ± 0.001)
HT-2	57.3	26.4	6,207	(0.446, 0.364)	(0.448 ± 0.017, 0.363 ± 0.001)
HT-3	56.0	19.6	6,472	(0.354, 0.365)	(0.356 ± 0.016, 0.364 ± 0.002)

그림 11은 500 cd/m²에서 3,000 cd/m²까지의 색좌표를 나타낸 것이다. 백색 적층 소자들의 발광휘도가 500 ~ 3,000 cd/m²까지 변화할 때 HT-1, 2, 3 소자의 색좌표는 각각 (0.498 ± 0.016, 0.354 ± 0.001), (0.448 ± 0.017, 0.363 ± 0.001), (0.356 ± 0.016, 0.364 ± 0.002)를 나타내었다. 1,000 cd/m²에서 HT-1, 2, 3 소자의 색좌표는 (0.499, 0.355), (0.446, 0.364), (0.354, 0.365)를 나타내었다. HT-1에서 HT-3으로 적색 발광층이 얇아질수록 색좌표 중 y축 값은 변화가 없지만 x축 값은 작아졌다. HT-3 소자가 1,000 cd/m²에서 (0.354, 0.365)로 백색 발광을 하고 색 안정성이 우수한 소자임을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 적층에 의해 효율을 향상시키고 색 제어가 용이한 소자의 제작이 가능함을 알 수 있었다.

표 2는 백색 혼합 적층 구조 OLED의 발광 특성을 정리한 것이다. HT-2 소자는 26.4 cd/A로 가장 높은 효율을 나타내었고 1,000 cd/m²에서 색좌표 (0.446, 0.364)인 백색 발광을 하였고, 500 ~ 3,000 cd/m² 휘도 범위에서 (± 0.017, ± 0.001)의 색좌표 변화로 우수한 색 안정성을 나타내었다. HT-3 소자는 19.6 cd/A의 발광 효율로 1,000 cd/m²에서 색좌표 (0.354, 0.365)의 백색 발광을 하였고, 500 ~ 3,000 cd/m² 휘도 범위에서 (± 0.016, ± 0.001)의 색좌표 변화로 우수한 색 안정성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 청색 형광과 적색 인광 물질을 사용한 발광층의 변화에 의하여 백색 발광 OLED를 제작하였다. SH-1 : BD-2 (3 vol.% 10 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 20 nm)와 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 8 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.%

22 nm)의 발광층을 적용한 단층구조 백색발광 OLED는 각각 최대 전류 발광효율 7.8, 8.8 cd/A를 나타내었고, 500 cd/m²에서 3,000 cd/m²까지의 휘도 범위에서 색좌표는 각각 (0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003), (0.402 ± 0.012, 0.350 ± 0.002)로 우수한 색 안정성을 나타내었다. 발광층이 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 12 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 18 nm) 구조를 적용한 적층구조 백색발광 OLED는 19.6 cd/A의 최대 전류 발광효율로 단일구조 OLED와 비교하여 두 배 이상의 효율을 나타내었고, 500 ~ 3,000 cd/m² 휘도 범위에서 색좌표는 (0.356 ± 0.016, 0.364 ± 0.002)로 우수한 색 안정성을 나타내었다. 따라서 적층에 의하여 효율을 향상시키고 색 제어가 용이한 소자의 제작이 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] H. J. Kim and C. W. Yi, *J. KIEE*, **26**, 1 (2012).
- [2] J. Y. Lee and S. H. Kim, *J. KIC News*, **10**, 2 (2007).
- [3] J. H. Lee, J. I. Lee, and H. Y. Chu, *Synth. Met.*, **159**, 991 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.12.031>]
- [4] F. Jing, L. Feng, G. Wenbao, and L. Shiyong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3947 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1379788>]
- [5] C. W. Ko and Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4234 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1425454>]
- [6] T. Tsuboi, H. Murayama, S. J. Yeh, and C. T. Chen, *Opt. Mater.*, **29**, 1299 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2006.06.005>]
- [7] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loebl, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, and M. Kreyenschmidt, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 640 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.04.009>]

- [8] H. D. Chun and S. H. Ju, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 11 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.3.115>]
- [9] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 167 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1638624>]
- [10] C. S. Park and S. H. Ju, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **48**, 115 (2015).
- [11] C. S. Park and S. H. Ju, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 9 (2015).
- [12] T. H. Kwak and S. H. Ju, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **47**, 3 (2014).