

# Stacked Emissive 구조를 이용한 2-파장 방식의 백색 유기발광다이오드

장지근\*, 김희원\*, 강의정\*, 신세진\*, 안종명\*, 신현관\*, 장호정\*

\*한국대학교 공학대학 전자공학과

## 초록

2파장 백색 발광층의 구성에서 청색 재료로 GDI602, 또는 GDI602: GDI691(2%)을, 황색 재료로 Alq3:Rubrene(10%)를 사용하여 새로운 백색 유기발광다이오드를 제작하고 이들의 특성을 분석하였다. 제작된 소자들은 12V의 구동전압에서 GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 갖는 경우 약 950 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도와 0.8 lm/W의 효율을, GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene 발광층을 갖는 경우 약 1800 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도와 1.2 lm/W의 효율을 나타내었다. 또한 발광 스펙트럼의 특성으로는 인가전압에 따라 중심파장의 위치는 일정하나 2파장 사이의 상대적 세기가 변화되었으며, 인가전압이 증가할 경우 CIE 색좌표가 청색 방향으로 다소 이동되었다. GDI602/ Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 갖는 소자의 경우 9V에서 x=0.33, y=0.32로, GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene 발광층을 갖는 소자의 경우 6V에서 x=0.32, y=0.33으로 순수 백색광에 가까운 특성이 얻어졌다.

## 1. 서론

1994년 Kido에 의해 다층 구조를 이용한 백색 유기발광소자가 발표된 이후[1] 유기 단분자를 이용한 진공증착 방식의 백색 유기발광다이오드(White Organic Light Emitting Diodes: WOLED)[2-4]와 고분자 폴리머를 이용한 스펀코팅 방식의 WOLED가 계속적으로 연구되어 왔다[5-6]. 백색 유기발광다이오드는 액정표시소자(LCD: Liquid Crystal Display)에 백라이트(backlight)의 면광원으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 컬러 필터를 이용하여 RGB 픽셀(pixel)을 기존의 복잡한 shadow 마스크 공정을 거치지 않고도 제작할 수 있다는 장점 때문에 풀컬러(full color) 디스플레이 구현에 활발한 응용이 모색되고 있다[7].

현재 상용화가 이루어지고 있는 OLED(Organic Light Emitting Diodes)는 유기 단분자로 구성되는 적층형 구조로 제작된다. OLED를 풀컬러 디스플레이로 실현하기 위한 방법으로는 R(red), G(green), B(blue) 삼원색의 개별화소 구동과 조합에 의한 삼색 발광법, 청색발광과 색변환층에 의한 색변환법, 그리고 백색발광과 컬러필터를 사용하는 방법이 있다[8-9]. 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[10-11].

WOLED의 문제점은 인가전압이 높아질수록 색좌표의 이동이 생긴다는 것과 시간이 지남에 따라 RGB 각각의 색에서 휘도와 효율이 변하여 발광색의 균형이 무너진다는 것이다. 그러므로 인가전

압의 변화와 시간의 경과에 따라 안정된 동작을 할 수 있는 백색 유기발광다이오드의 개발은 매우 중요한 과제이다.

백색발광의 메카니즘으로는 기존의 삼원색을 혼합한 3파장 방식과 청색과 황색을 혼합한 2파장 방식을 들 수 있다. 백색광을 구현하기 위해서는 3파장 방식이 가장 이상적인 것으로 인식되어 왔으나, 적색 물질의 낮은 효율 및 안정성에 문제점이 있어 최근에는 이를 해결하기 위해 높은 안정성 및 효율을 갖는 2파장 방식이 대두되고 있다. 2파장 방식은 3파장 방식보다 색간섭이 적고 제조공정이 간단하다는 등의 장점을 갖는다.[12-13]

본 연구에서는 GDI602와 GDI691을 청색발광 재료로 이용하고 Alq3:Rubrene(10%)를 황색 발광재료로 사용하여 2파장 방식의 stacked emissive 구조를 갖는 WOLED를 제작하였다. 제작과정에서 청색 발광층의 구성을 변화시키고 효율, 색순도 및 전기적 안정성 등을 분석함으로써 새로운 고성능 WOLED의 개발을 위한 구조 및 공정 조건을 제안하고자 한다.

## 2. 실험 방법

소자 제작을 위한 기판으로는 면저항이  $12\Omega/\square$ , 두께가 1500Å인 ITO가 코팅된 유리기판을 사용하였다. 먼저, ITO/glass를 30mm x 30mm 크기로 자르고, ITO 패턴을 만들기 위해 AZ1512 감광액을 2500 RPM으로 30초간 회전 도포하고, 80°C에서 20분간 soft baking하여 잔류 용제를 제거하였다. 이 후, 패턴 마스크를 씌어 자외선을 노광하고, AZ500 현상액으로 60초간 현상한 후, 120°C에서 30분간 hard baking을 실시하였다. ITO의 식각은 60°C의 MAS-02 용액을 사용하였으며, 아세톤을 사용하여 감광액을 완전히 제거한 후, 메탄올, 이소프로필 알코올, 탈이온수에서 순차적으로 초음파 세척을 하였다. 유기 박막을 증착하기 위한 전단계의 마지막 과정으로 시편을 질소 분위기에서 80°C, 10분간 건조시키고 glove 상자로 이동하였다.

소자 제작을 위한 유기물 증착과 금속 증착은 정공 주입층으로 2-TNATA, 정공 수송층으로 NPB, 청색발광 재료로 GDI602:(GDI691), 황색발광재료로 Alq3:Rubrene(10%), 전자 수송층으로 Alq3, 전자 주입층으로 LiF, 음극전극으로 Al을 사용하였다.

본 실험은 WOLED 구현에 있어서 새로운 2파장 적층 구조로 GDI602 또는 GDI602:GDI691(2%)을 청색 재료로 이용하고 Alq3:Rubrene(10%)를 황색 재료로 사용하였을 경우의 발광 특성을 규명하고자 하며, 이를 위해 GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 갖는 소자와 GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%)발광층을 갖는 2종류의 소자를 제작하였다. GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 구조에서 청색 발광층의 GDI691 재료는 GDI602에 대한 도펀트로 작용하여 청색발광의 색순도 및 효율 개선을 목적으로 하고 있다.

유기 박막과 금속의 형성은 모두  $5 \times 10^{-8}$  Torr 이하의 고진공 상태에서 In-Situ 방식으로 증착되었으며, 유기 박막의 증착 전에 시편을 glove 상자에서 PT실(Pretreatment Chamber)에 옮겨 2분간 플라즈마 ( $O_2/Ar$  혼합비= 2/1, RF 전력: 200 W) 처리하였다. WOLED 제작에서 선행 플라즈마 처리는 양극으로부터 정공주입 장벽을 낮추고, 표면 오염제거 및 ITO와 유기막과의 접착력을 개선시켜 준다. 유기물 증착과정에서는 시편을 고진공 상태의 OC실(Organic Deposition Chamber)로 옮기고 정공 주입층(Hole Injection Layer, HIL)으로 600Å 두께의 2-TNATA[4,4',4"-tris(2-naphthylphenyl)-phenylamino)-triphenylamine]와 정공 수송층(Hole Transport Layer, HTL)으로 250Å 두께의 NPB [N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-di phenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]를

증착하였다. 다음으로 Alq3과 Rubrene을 10;1의 비율로 co-evaporation 하여 220Å 두께를 형성한 후, 청색발광 물질을 증착하는 단계에서는 shadow 마스크를 이용하여 200Å 두께의 GDI602를 증착하는 경우(시편 1)와 GDI602(host): GDI691(dopant)를 50 : 1의 비율로 co-evaporation 하여 204Å 두께의 GDI602:GDI691(2%)를 증착하는 경우(시편 2)로 구분하였다. 이 후 전자 수송층(Electron Transport Layer, ETL)으로 약 300Å 두께의 Alq3를, 전자 주입층(Electron Injection Layer: EIL)으로 약 10Å 두께의 LiF를, 음극으로 약 1800Å 두께의 Al 을 순차적으로 진공 증착하였다. 그림 1은 제작된 WOLED 소자(전극교차면적: 2mm×2mm)의 구조이다.

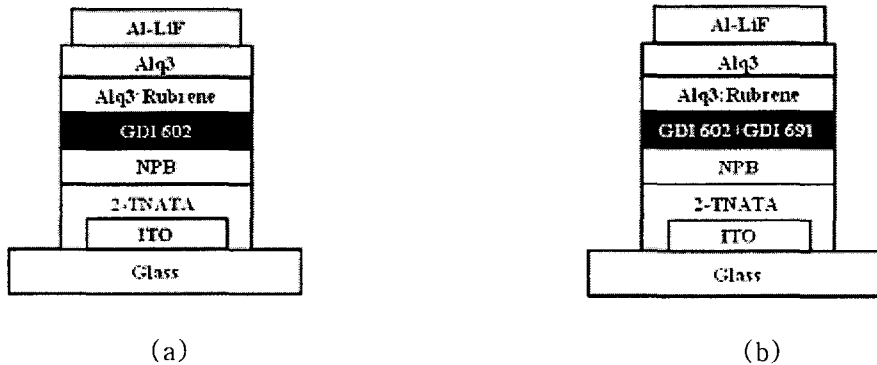


그림 1. 제작된 WOLED 소자 (a) GI602/Alq3:Rubrene(10%) 구조(시편 1),  
(b) GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 구조(시편 2)

### 3. 실험결과 및 고찰

HP4145B Semiconductor Parameter Analyzer와 CS-1000 Spectro Radiometer를 이용하여 제작된 소자들의 전기·광학적 특성을 조사하였다.

그림 2는 시편 1과 시편 2의 인가 전압에 따른 휘도의 세기를 보여주고 있다.

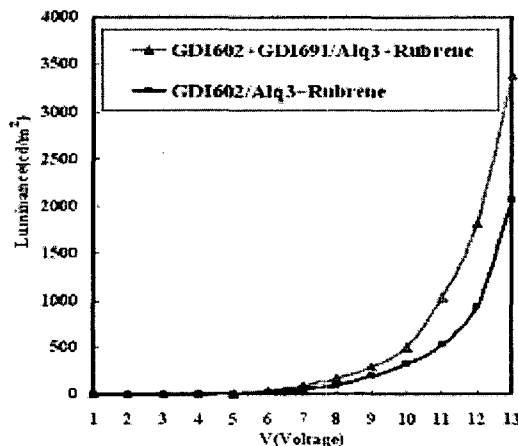
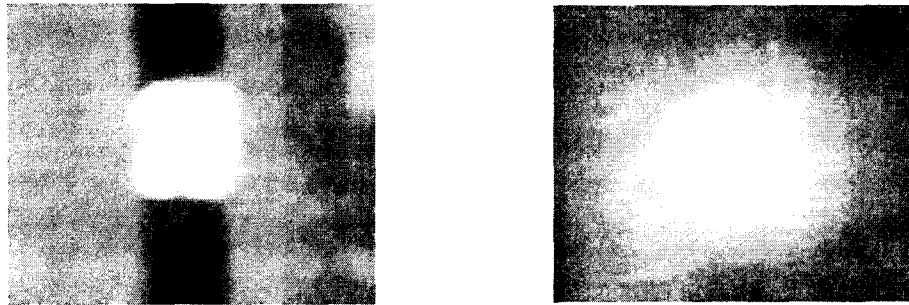


그림 2. 휘도-전압 특성 곡선

그림 2에서 10 Cd/m<sup>2</sup>를 기준한 두 시편의 임계전압은 모두 약 5V로 나타나고 있으며, 그 이상의 구동전압에서는 GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 구조를 갖는 시편 2의 경우가 GI602/Alq3:Rubrene(10%) 구조를 갖는 시편 1보다 우수한 휘도 특성을 보여주고 있다. 12V 동작 전압에서 휘도 세기는 시편 2에서 약 1800 Cd/m<sup>2</sup>, 시편 1에서 약 950 Cd/m<sup>2</sup>로 나타나, 시편 2가 시편 1에 비

해 거의 2배의 밝기를 나타내었다. 그림 3은 10V에서 발광되고 있는 두 시편의 실물 사진을 보여주고 있다.



(a)

(b)

그림 3. 10V 인가 전압에서 시편들의 발광 사진 (a) 시편 1, (b) 시편 2

그림 4는 제작된 소자들의 발광효율을 동작전압에 따라 계산하여 나타낸 그림이다. 그림 4에서 시편들의 발광효율은 임계전압에서부터 전압이 증가함에 따라 다소 감소되는 특성을 보이다가 약 8V 부근에 이르러 시편 1의 경우는 0.9 lm/W로, 시편 2의 경우는 1.31lm/W로 포화되는 특성을 보이고 있다.

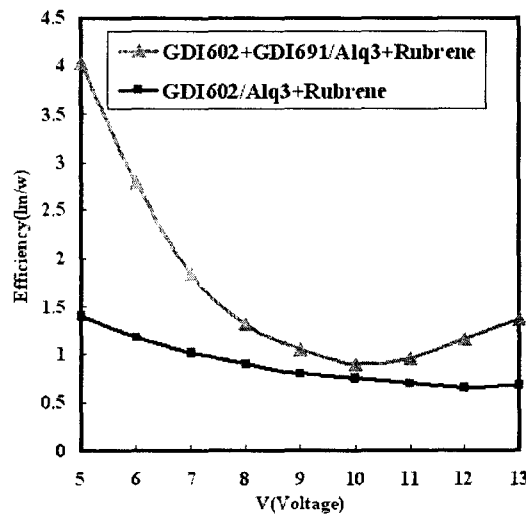


그림 4. 발광효율-전압 특성 곡선

그림 5와 그림 6은 각각 시편 1과 시편 2에 대한 인가전압의 변화에 따른 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 두 시편 모두 인가전압에 따른 중심 발광파장의 변화는 없으며, 시편 1의 경우 중심 발광파장은 460nm와 564nm로, 시편 2의 경우 중심발광파장은 472nm와 564nm로 나타났다. 두 시편에서 황색 중심파장의 동일함과 청색 중심파장의 차이는 사용되는 발광재료의 동일함과 차이에서 비롯된다. 그림 5(시편 1)의 경우 인가전압이 10V에 이르기까지 청색광이 황색광보다 약하게 나타나며, 전압이 더 이상 높아지면 청색광이 황색광보다 강하게 나타나는 특성을 갖는다. 이에 비해 그림 6(시편 2)의 경우 임계전압을 지나 6V에서부터 바로 청색광이 황색광보다 강하게 나타난다. 또한 두 시편 모두에 대해 인가전압이 증가함에 따라 황색광에 대한 청색광의 상대적 세기가 증가함을 볼 수 있는데, 이로 인해 높은 전압에서 백색발광이 청색쪽으로 이동된다.

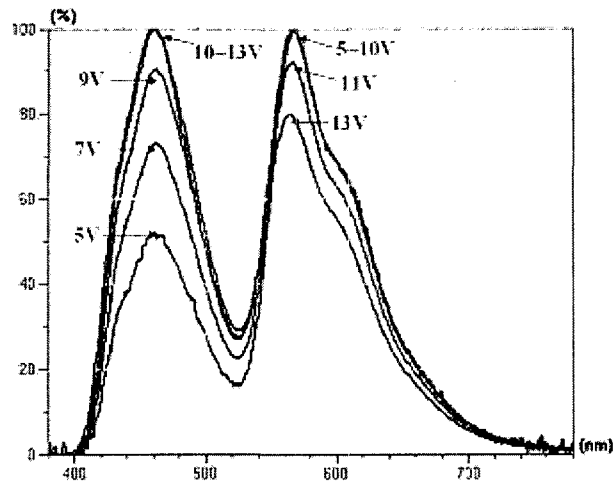


그림 5. GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 이용한 WOLED 소자의 동작전압에 따른 EL 스펙트럼

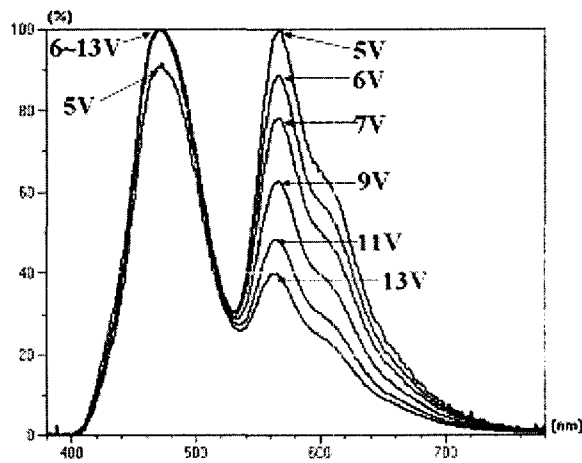


그림 6. GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 이용한 WOLED 소자의 동작전압에 따른 EL 스펙트럼

그림 7과 그림 8은 제작된 소자들의 인가전압에 따른 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색좌표상의 위치를 나타낸 그림이다.

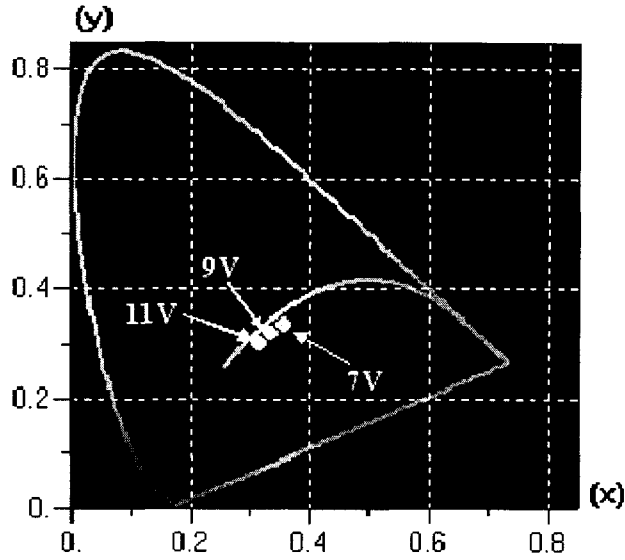


그림 7. GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 이용한 WOLED 소자의 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표

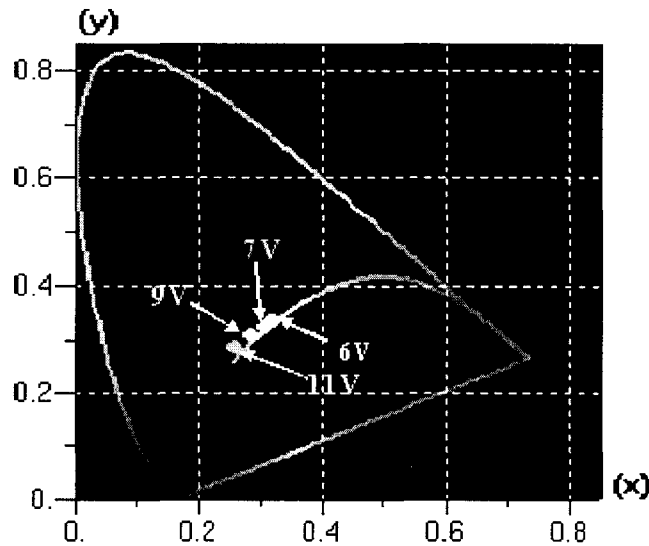


그림 8. GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 이용한 WOLED 소자의 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표

인가전압이 7V, 9V, 11V로 증가함에 따라 시편 1은 색좌표가 각각 (0.35,0.34), (0.33,0.32), (0.31,0.30)로 나타났으며, 시편 2는 색좌표가 각각 (0.31,0.33), (0.28,0.31), (0.26,0.29)로 나타났다. 실험에서의 소자 발광특성은 전압이 증가함에 따라 모두 왼쪽 아랫방향 즉, 황색 방향에서 청색 방향으로 약간씩 이동됨을 확인할 수 있었다. 시편 1에서는 9V에서  $x=0.33$ ,  $y=0.32$ 로, 시편 2에서는 6V에서  $x=0.32$ ,  $y=0.33$ 으로 순수 백색광의 가까운 특성이 얻어졌다.

#### 4. 결론

새로운 백색 발광층의 구성으로 청색 재료로 GDI602, 또는 GDI602: GDI691(2%)을, 황색 재료로

Alq3:Rubrene(10%)를 이용하여 2과장 방식의 백색 유기발광다이오드를 제작하고 이들의 특성을 분석하였다.

제작된 소자들은 Glass/ITO/2-TNATA/NPB/EML/Alq3/LiF/Al의 기본 구조를 갖는다. 실험 결과 구동전압 12V에서 GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 갖는 소자는 약 950 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도와 0.8 lm/W의 효율을, GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene 발광층을 갖는 소자의 경우는 약 1800 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도와 1.2 lm/W의 효율을 나타내었다.

실험에서 두 종류의 시편들은 모두 인가전압에 따라 색순도가 다소 변화되었으며, 전반적으로 전압이 증가할 경우 색좌표 상에서 황색 방향에서 청색 방향으로 이동됨을 확인할 수 있었다. GDI602/ Alq3:Rubrene(10%) 발광층을 갖는 소자의 경우 9V에서 x=0.33, y=0.32로, GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene 발광층을 갖는 소자의 경우 6V에서 x=0.32, y=0.33으로 순수 백색광의 가까운 특성이 얻어졌다.

본 연구를 통해 새로운 2과장(청,황) 발광층의 구성으로 넓은 전압 범위에서 안정된 특성의 고성능 WOELD를 제작할 수 있었으며, 실험 소자들의 비교에서는 GDI602:GDI691(2%)/Alq3:Rubrene(10%) 구조의 소자가 GDI602/Alq3:Rubrene(10%) 구조의 소자에 비해 전반적으로 발광 특성이 우수하게 나타남을 살펴볼 수 있었다.

## 5. 감사의 글

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

## 6. 참고문헌

- [1] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, "Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device", Science, Vol. 267, p. 1332, 1995.
- [2] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, and K. Nagai, "White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 35, Part 2, No. 3B, p. L394, 1996.
- [3] B. G. Roh, J. Y. Kim, and H. S. Oh, "A study on the emission properties of organic electroluminescence device by various stacked organics structures", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 11, p. 943, 2000.
- [4] B. G. Roh, M. G. Kang, and H. S. Oh, "A study on the fabrication and characteristic analysis of multiheterostructure white organic light emitting devices", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, No. 5, p. 429, 2002.
- [5] J. Kido, "White light emitting organic EL devices", 월간 Display, p. 83, 1998.
- [6] B. G. Roh, and 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.
- [7] M. K. Kang, "The Fabrication and Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes using Blue and Orange Emitting Materials" J. of KIEE(in Korean), Vol. 43, No. 2, p. 73-74, 2006.
- [8] 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.
- [9] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode". *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 25, p. 4234-4236, 2001.
- [10] 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.
- [11] J. Y. Cho, S. J. Choi, S. B Yoon, H. S. Oh, "A Study on the Luminous Properties of the White-light-emitting Organic Led with Two-wavelength using DPVBi/Alq3: Rubrene Structure", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 16, No. 7, p. 616-617, 2003.
- [12] 추혜용, 이정익, "백색 OLED", *물리학과 첨단기술* 6월호, p.25-29, 2005.
- [13] 배우진, "백색 유기발광소자(WOLED)와 최근 개발동향", *월간 전자부품* 9월호 p.58-62, 2006.