

논문 2006-43IE-2-1

청색과 오렌지색 발광재료를 사용한 백색 유기발광소자 제작 및 특성 분석

(The Fabrication and Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes using Blue and Orange Emitting Materials)

강 명 구*

(Myung-Koo Kang)

요 약

Two-wavelength에 의한 백색 유기발광소자를 청색계열의 발광재료 DPVBi와 오렌지계열의 발광재료 Rubrene 물질을 사용하여 제작하였다. 소자의 구조는 glass/ITO/TPD(225Å)/DPVBi/Rubrene/BCP(210Å)/Alq₃(225Å)/Al(1000Å)로 하였다. 청색 발광층인 DPVBi와 오렌지색 발광층인 Rubrene층의 두께비율을 변화시켜 가면서 백색광을 구현하였다. 청색발광재료 DPVBi층의 두께가 210Å이고 오렌지색 발광재료의 Rubrene 층의 두께가 180Å일 때 구동전압 15V에서 1000cd/m² 휘도와 (0.29, 0.33)의 CIE 색좌표값을 갖는 백색광을 얻었다.

Abstract

The white organic light emitting diode(OLED) with two-wavelength was fabricated using the DPVBi of blue emitting material and a series of orange color fluorescent dye(Rubrene) by vacuum evaporation processes. The basic structure of OLED was ITO/TPD(225Å)/DPVBi/Rubrene/BCP(210Å)/Alq₃(225Å)/Al(1000Å). We analyzed the fabricated device through the changes of the DPVBi and Rubrene layer's thickness. We obtained the white OLED with the CIE coordinate of the device was (0.29, 0.33) and luminescence of 1000cd/m² at applied voltage of 15V when the thickness of DPVBi layer was 210Å and the thickness of Rubrene layer was 180Å.

Keywords : White OLED, Two-wavelength, DPVBi, Rubrene, CIE

I. 서 론

1987년 Tang^[1] 등에 의해 발광층과 정공수송층으로 이루어진 적층형 유기발광소자를 발표한 이후 시야각이 넓고 박막화가 가능하여 벽걸이형이나 휴대용으로 응용이 가능하고 고휘도의 발광을 얻을 수 있으며, 응답속도가 CRT와 같은 수준으로 빠르며 구동전압이 낮고 RGB 발광색의 선택이 용이한 특징 등을 갖고 있다. 또한 유기발광소자의 일부분은 LCD 제조공정의 앞 공정과 거의 동일하므로 LCD 제조라인을 활용할 수 있는

장점을 갖고 있기 때문에 차세대 디스플레이 소자의 후보로서 지속적인 관심을 가지고 연구가 진행되어 휴대폰 및 그 외 표시소자 등에 장착되어 시판되고 있으며 동화상 풀칼라 유기발광소자도 시판될 예정이다. 그리고 플렉시블한 기판위에 소자를 제작할 수 있어 전자종이(e-paper) 등의 어플리케이션 적용이 가능하며 의류나 기타 광고판의 용도로 적용이 가능하여 계속적으로 적용분야를 넓혀가고 있다^[2].

유기발광소자의 개발은 빛의 3원색 R(red), G(green), B(blue)에 해당하는 단색 유기발광소자와 백색 유기발광소자 중심으로 개발이 진행되어 풀칼라 유기발광소자로 확장되었다. 특히 백색 유기발광소자에 관해서는 효율, 수명특성 개선에 관한 지속적인 연구가 지금도 진

* 정회원, 극동정보대학 정보통신과
(Dept. of Information Technology and
Communication KeukDong College)

접수일자: 2006년2월23일, 수정완료일: 2006년6월9일

행 중이다. 일반적으로 유기발광소자의 발광은 발광층에 사용하는 유기물 특성에 의해서 결정되는데, 현재 백색발광의 경우 단일 색소로부터 발광특성을 얻을 수 없다. 이로 인하여 여러 개의 색소를 혼합하여 동시에 발광시킴으로써 백색광을 구현하고 있다.

현재 상용화가 이루어지고 있는 유기발광소자는 유기 단분자로 구성되는 적층형 구조로 제작된다. 유기발광소자를 풀칼라 디스플레이로 응용하기 위한 방법으로는 R(red), G(green), B(blue) 3원색의 독립발광을 통한 개별화소 구동에 의한 삼색발광법, 청색발광과 색변환층에 의한 색변환법, 백색발광과 컬러필터에 의한 백색법 등이 주로 연구되고 있다^[3,4]. 현재 가장 널리 사용되는 삼색발광법은 적색발광물질의 낮은 효율과 안정성 및 청, 적색 발광물질의 낮은 색순도 등이 문제점으로 지적되고, 색변환법 역시 색순도가 좋지 못한 것이 단점으로 지적되고 있다. 백색발광을 이용한 백색법은 기존의 LCD 공정을 그대로 사용하는 것이 가능하고 백색발광이 디스플레이 이외의 광원으로써 다양한 응용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다^[5].

백색법은 기존의 3원색을 혼합한 3-파장 방식과 청색과 오렌지색을 혼합한 2-파장 방식이 있다^[6,7]. 백색법에 의한 백색광을 구현하기 위해 3-파장 방식이 가장 이상적인 방식으로 인식되어 왔으나 적색 발광 물질의 낮은 효율 및 색순도와 안정성의 문제점을 나타낸다고 보고되어^[8,9], 이러한 문제점을 해결하기 위하여 높은 안정성과 효율 및 우수한 공정성을 갖는 2-파장 방식이 대두되었으며, 2-파장 방식은 3-파장 방식보다 색간섭이 적고 색 조절이 용이하고 제조공정을 줄임으로서 제조 단가를 줄일 수 있다는 장점 등을 갖고 있다.

본 연구는 백색 유기발광소자를 제작하기 위해 정공수송능력의 우수성을 갖고 있는 TPD 재료와 DPVBI 발광재료를 이용하여 청색계열의 발광을 구현하고 Rubrene 발광재료를 이용하여 오렌지색 발광을 통한 백색발광을 얻고자 한다. 청색/오렌지색 2-파장 방식의 적층형 발광층을 갖는 소자를 제작함으로써 유기발광재료의 두께변화를 통하여 백색 유기발광소자 제작을 위한 구조 및 공정조건의 최적화를 이루고자 한다.

II. 소자제작 실험

본 실험에서 사용된 유기발광소자 제작을 위한 시료는 면저항과 막 두께가 각각 $20\Omega/\square$ 와 1200\AA 인 ITO를 사용하였다. ITO 패턴을 만들기 위해 ITO가 코팅된 유

리기판을 포지티브 AZ7220 감광액을 스핀코터를 사용하여 3500RPM으로 45초간 회전시켜 감광액의 두께를 $2\mu\text{m}$ 으로 도핑하고 90°C 에서 30분간 소프트베이크(softbake)하여 잔류용제를 제거하였고, 패턴 마스크를 씌워 수은램프로 12초간 자외선을 쬐어 노광(expose)하였다. 현상(development)은 AZ300 현상액으로 70초간 현상하였고 60°C 에서 30분간 하드베이크(hard bake)하였다. ITO 식각은 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{D.I water}$ 를 10:1:2의 비율로 혼합한 용액에서 4분간 식각하였으며 감광액 제거는 감광액제거제 AZ700 용액 속에 30분간 담가 남아있는 감광액을 완전히 제거하였다. ITO 기판을 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 크기로 잘라 시편으로 사용하였다.

소자제작을 위한 유기물증착과 금속증착은 정공수송층으로 TPD, 청색계열 발광층으로 DPVBI와 적색계열 발광층으로 오렌지색을 띠는 Rubrene을 사용하였으며 전자수송층으로는 Alq_3 를 사용하였다. 한편 DPVBI와 Rubrene 발광층에서만 전자-정공의 재결합이 일어나도록 정공수송억제층으로 BCP층을 삽입하였다. 음극전극으로 Al을 사용하였으며 10^{-6}Torr 에서 진공증착하였다.

본 실험은 표 1에서와 같이 세가지 경우로 분류하여 실험하였으며 실험 I은 DPVBI와 Rubrene이 단독층으로 존재하는 각각의 경우에 대하여, 실험 II는 Rubrene층을 고정하고 DPVBI층 두께를 변화시킨 경우에 대하여, 실험 III은 DPVBI층을 고정하고 Rubrene층의 두께를 변화시킨 경우에 대해서 소자를 제작하였다.

제작된 소자의 구조는 그림 1과 같이 glass/ITO/TPD/DPVBI/Rubrene/BCP/ Alq_3 /Al이며, 표 1에서와 같이 정공수송층인 TPD는 225\AA , 전자수송층인 Alq_3 는 225\AA , 정공수송억제층인 BCP는 210\AA , 음극전극은 1000\AA 으로 고정하고 청색 발광층인 DPVBI와 오렌지색

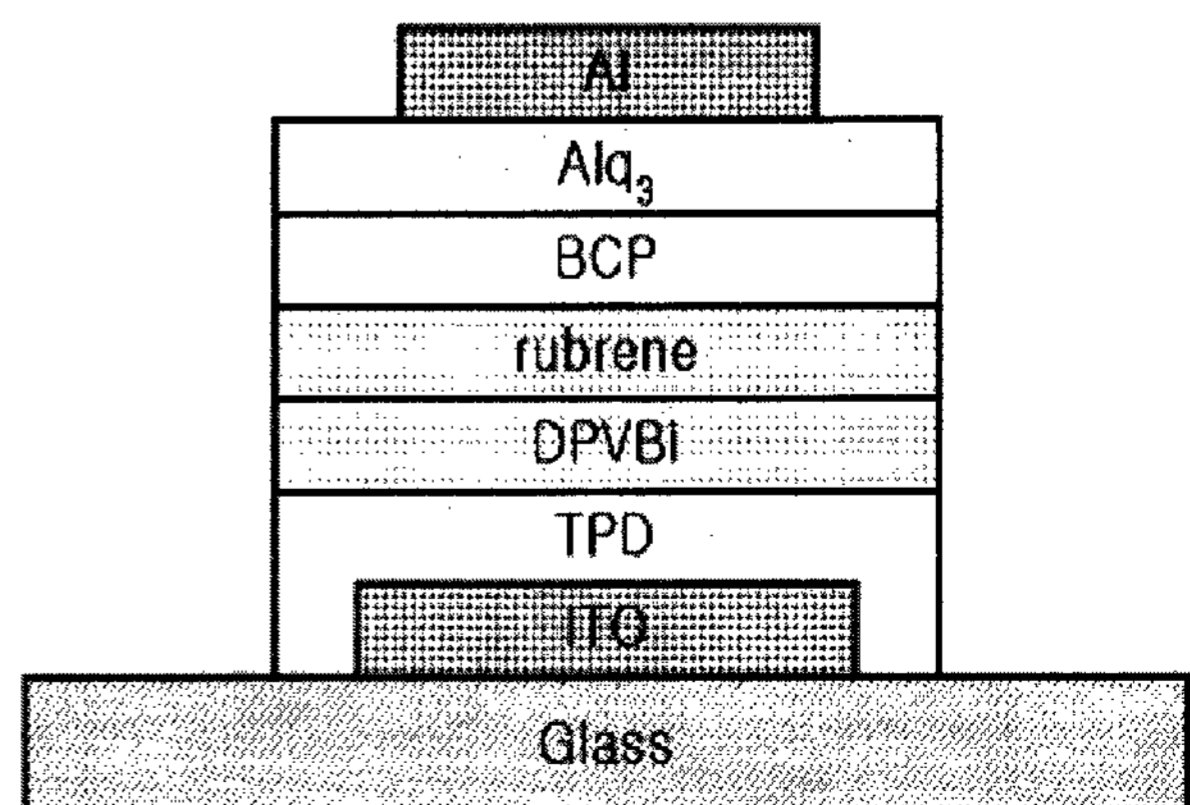


그림 1. 설계된 소자의 구조

Fig. 1. Structure of the designed device.

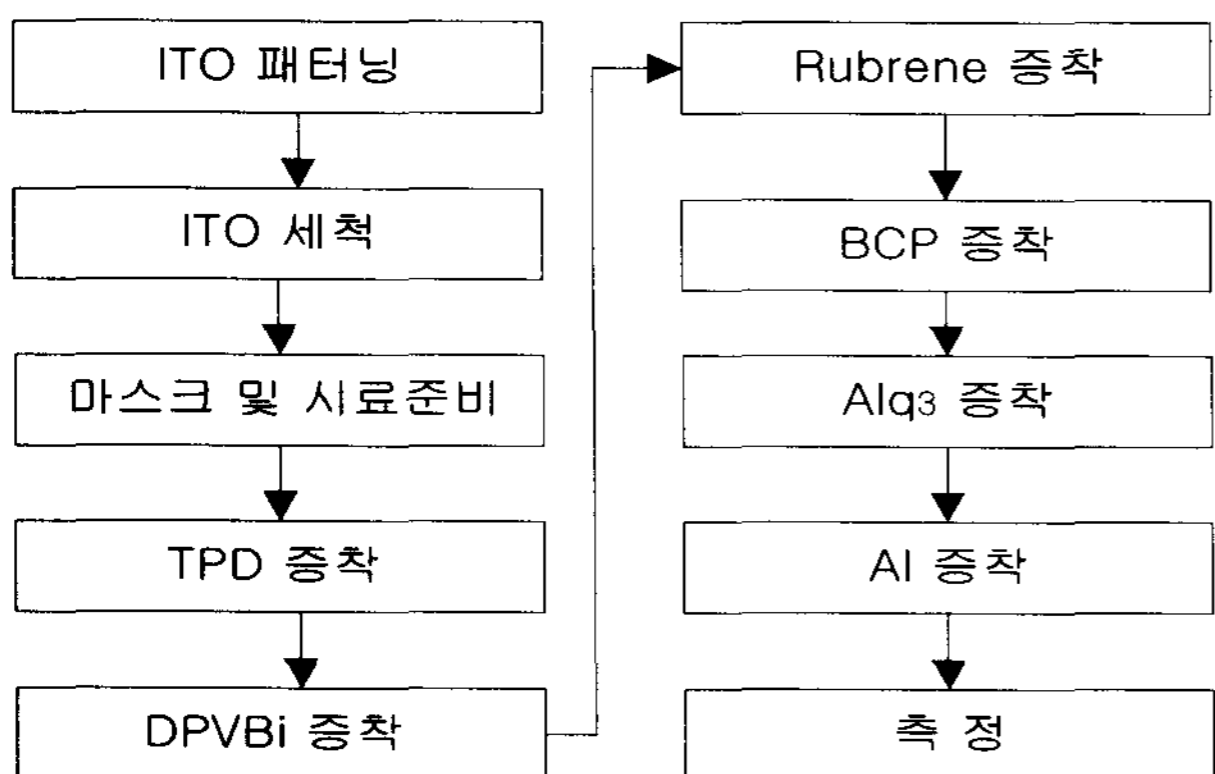


그림 2. 소자의 공정 순서도
Fig. 2. Flow-Chart of device.

표 1. 발광층의 두께변화에 따른 소자구분
Table 1. Classification of devices by varying the thickness of emitting layer.

소자	유기물층 및 음극전극 두께(Å)						
	TPD	DPVBi	Rubrene	BCP	Alq ₃	Al	
실험 I	1	225	210	X	210	225	1000
	2	225	X	150	210	225	1000
실험 II	1	225	120	150	210	225	1000
	2	225	150	150	210	225	1000
	3	225	210	150	210	225	1000
실험 III	1	225	210	120	210	225	1000
	2	225	210	150	210	225	1000
	3	225	210	180	210	225	1000
	4	225	210	255	210	225	1000

발광층인 Rubrene층의 두께비율을 변화시켜 가면서 0.1~0.5Å/sec의 증착속도로 진공증착하였다. 그림 2는 소자제작 공정을 나타내고 있다.

III. 결과 및 고찰

실험 I은 발광층이 한개인 소자의 EL 스펙트럼 특성을 분석하기 위하여 정공수송층(HTL)과 전자수송층(ETL) 사이에 발광층을 각각 삽입하고, 발광층과 전자수송층 사이에는 재결합 효율을 좋게 하기 위해 정공수송억제층인 BCP를 삽입하여 TPD/DPVBi/BCP/Alq₃과 TPD/Rubrene/BCP/Alq₃ 구조로 제작하여 발광특성을 확인하였다. 그림 3은 청색 발광재료인 DPVBi를 발광층으로 사용한 소자의 EL 스펙트럼이다. 최대발광파장은 436nm를 나타내었으며 색좌표는 x=0.22, y=0.23으로

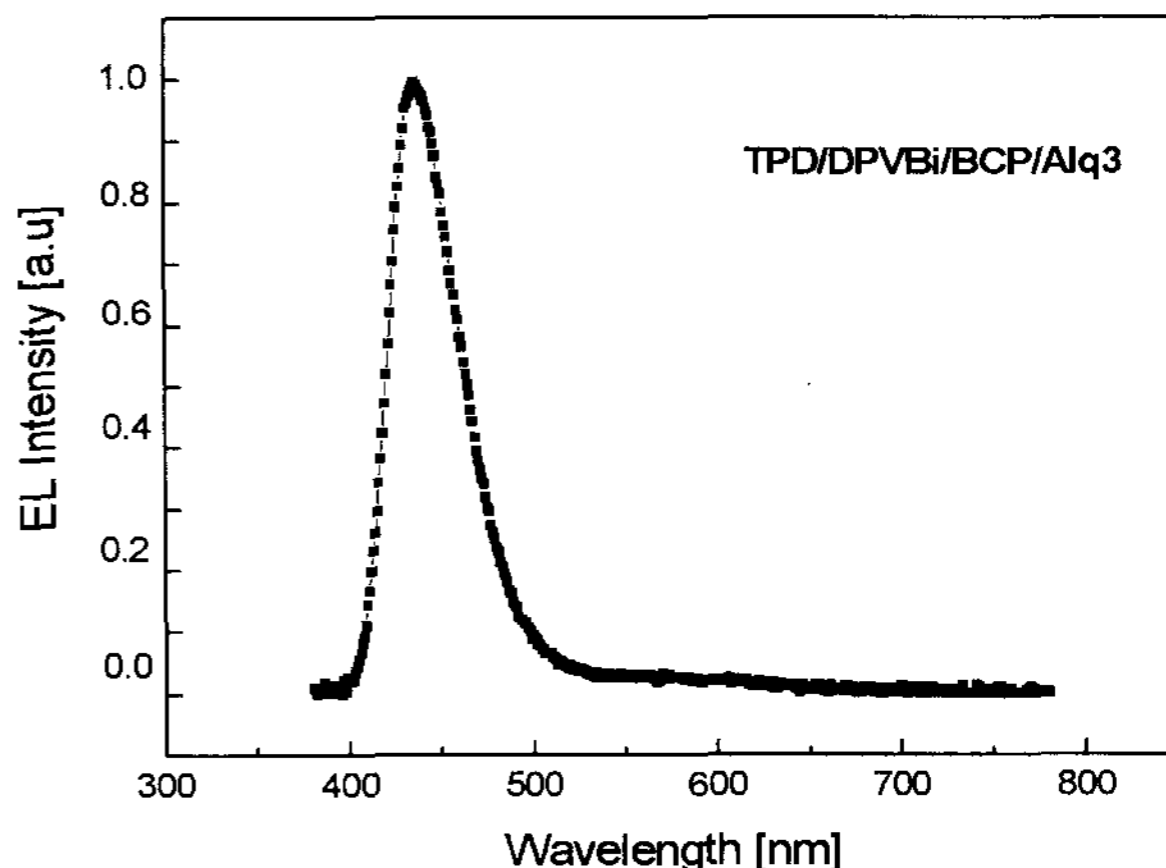


그림 3. ITO/TPD/DPVBi(210Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 소자에 대한 EL 스펙트럼
Fig. 3. EL spectrum of device having structure of ITO/TPD/DPVBi(210Å)/BCP/Alq₃/Al.

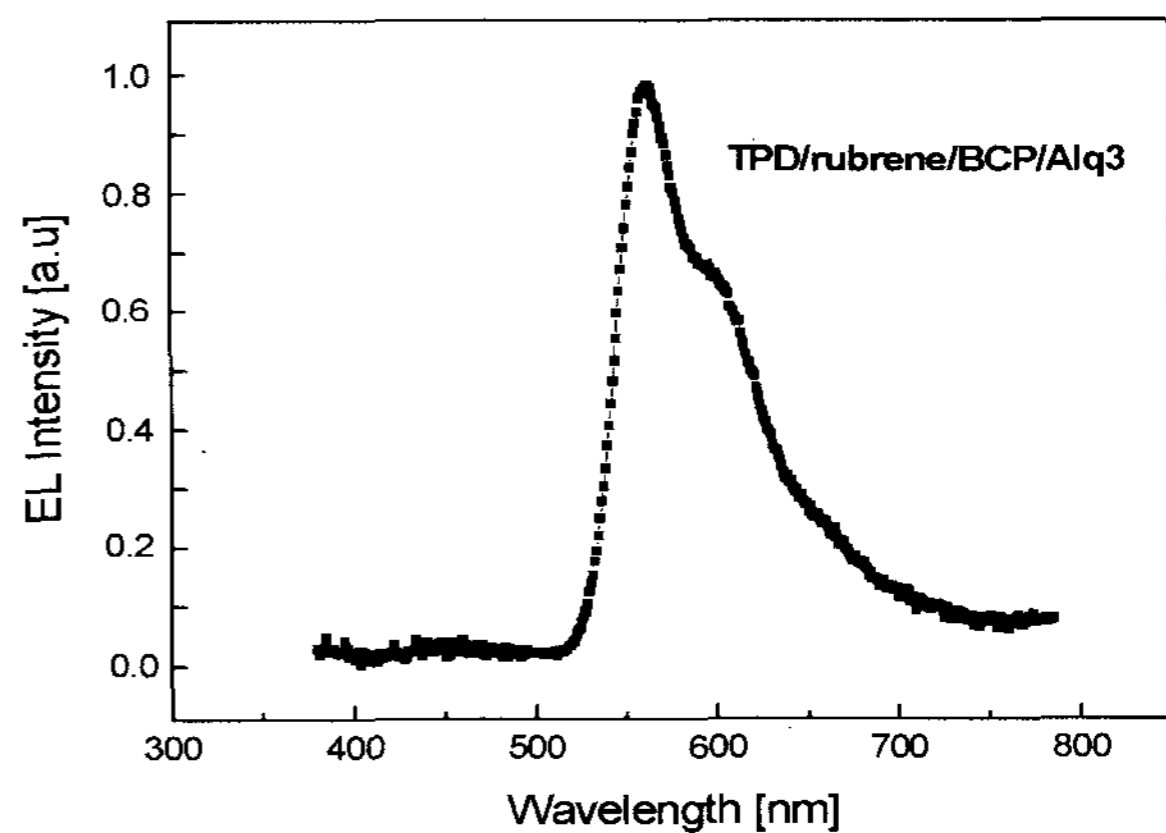


그림 4. ITO/TPD/Rubrene(150Å)/BCP/Alq₃/Al 구조의 소자에 대한 EL 스펙트럼
Fig. 4. EL spectrum of device having structure of ITO/TPD/Rubrene(150Å)/BCP/Alq₃/Al.

순수한 청색광을 나타내었다. 그림 4는 오렌지 발광재료 Rubrene를 발광층으로 사용한 소자의 EL스펙트럼을 측정된 결과인데 최대발광파장이 560nm를 나타내었고 색좌표는 x=0.45, y=0.45인 yellowish-orange 광이 나는 발광특성을 나타내었다.

실험 II는 436nm과 560nm의 EL 발광특성을 가진 DPVBi와 Rubrene의 발광층을 같이 접촉하였을 때의 특성을 분석하기 위하여 표 1에서와 같이 TPD는 225Å, Alq₃는 225Å, BCP는 210Å, Rubrene층의 두께는 150Å으로 고정하고 DPVBi층을 각각 120Å, 150Å, 210Å 두께로 변화를 주어 진공증착하였을 경우, 유기발광소자의 EL스펙트럼을 normalize하여 비교하였다. 그림 5에서와 같이 DPVBi층의 두께가 120Å인 경우, DPVBi층의 최대발광파장이 464nm 쪽으로 이동하면서 DPVBi

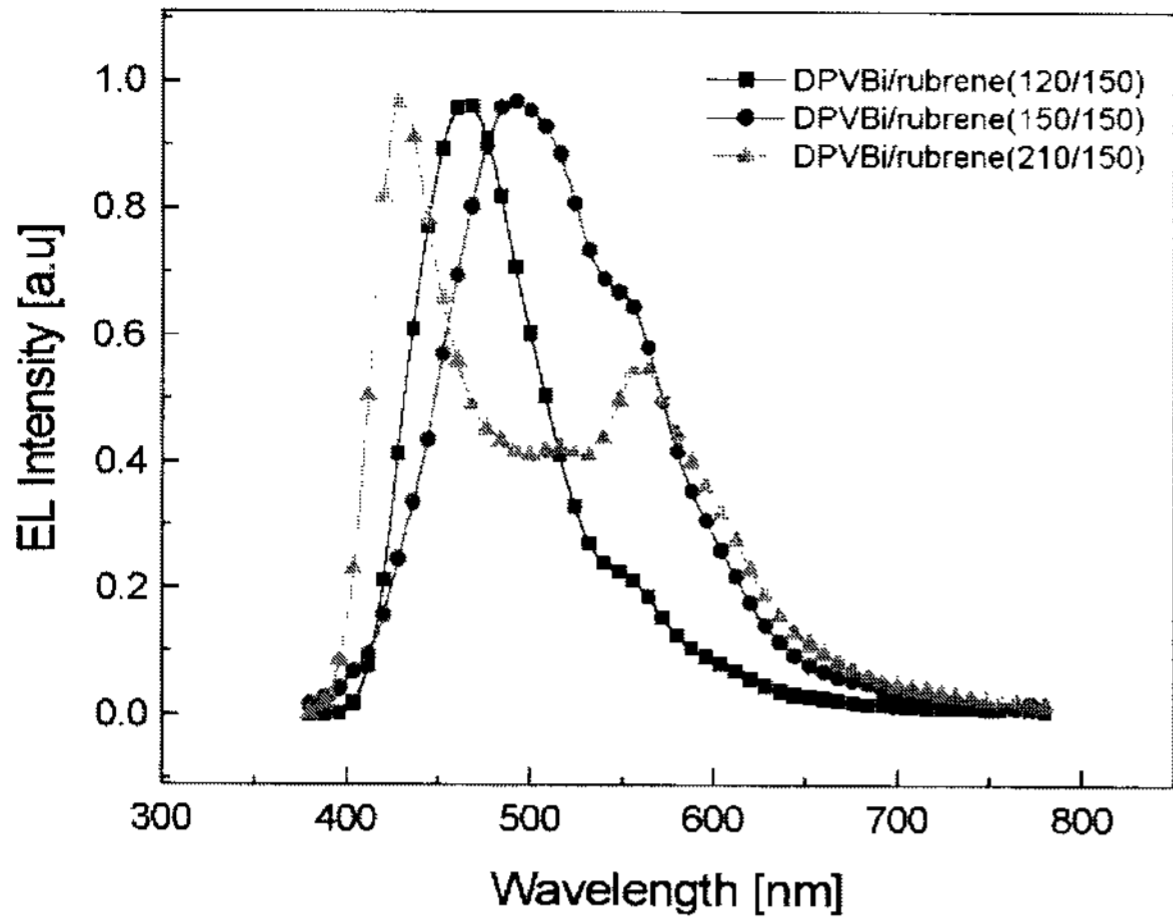


그림 5. DPVBi층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼
Fig. 5. EL spectra of devices by varying the thickness of DPVBi layer.

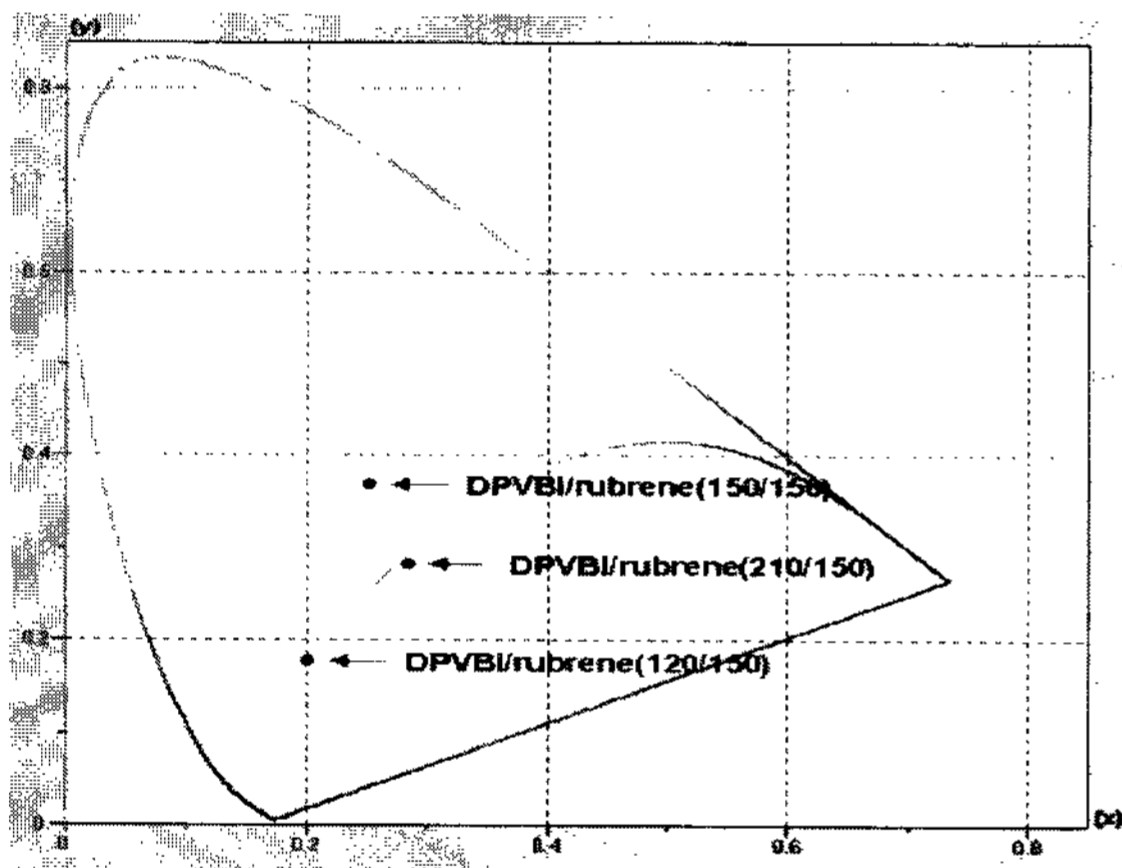


그림 6. DPVBi층 두께 변화에 따른 CIE 색좌표
Fig. 6. CIE coordinates of devices by varying the thickness of DPVBi layer.

파형의 하단부에 Rubrene의 발광파장이 약하게 겹쳐진 모습을 나타내었으며 색좌표는 그림 6에서와 같이 $x=0.18$, $y=0.20$ 으로 청색영역이 62%인 밝은 청색광을 나타내었다. 다음에 DPVBi층의 두께를 150Å로 증가시키면 DPVBi의 청색과 Rubrene의 오렌지색 EL 스펙트럼이 겹쳐지면서 최대발광파장은 491nm 쪽으로 이동하였고 색좌표는 그림 6에서와 같이 $x=0.25$, $y=0.37$ 으로 녹색과 청색영역이 각각 37%, 38%이고 적색영역이 약간 부족한 greenish-white 광을 나타내었다. 이러한 최대발광파장과 색좌표의 변화는 DPVBi층의 두께가 Rubrene층의 두께에 근접하면서 DPVBi층과 Rubrene층에서의 발광이 균형을 이루면서 청색계열의 발광과 오렌지색 계열의 발광이 합쳐져서 나타나는 것으로 사료된다. 마지막으로 DPVBi층의 두께를 210Å로 증가시킬 경우, 최대발광파장이 429nm으로 이동하면서 색

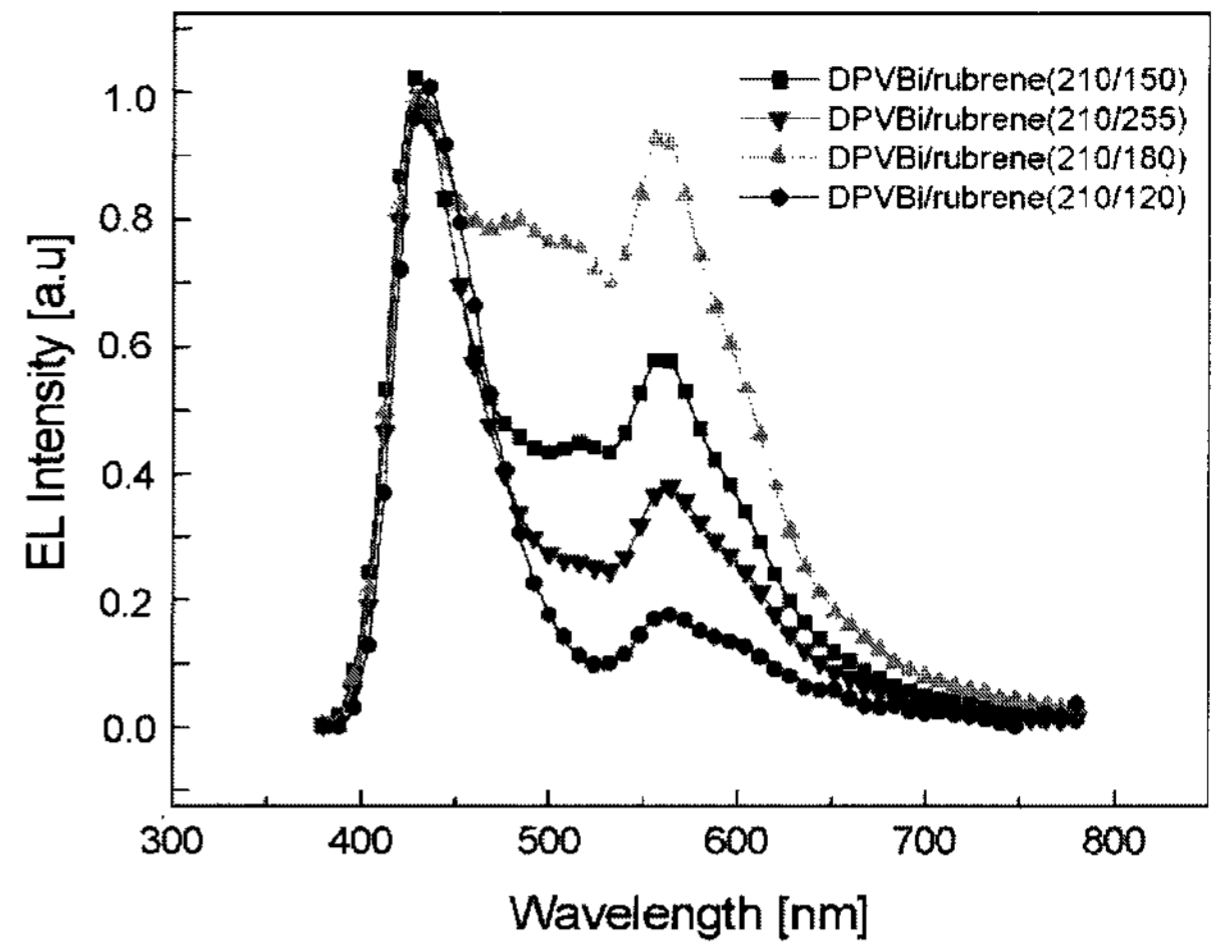


그림 7. Rubrene층의 두께 변화에 따른 EL 스펙트럼
Fig. 7. EL spectra of devices by varying the thickness of Rubrene layer.

좌표는 그림 6에서와 같이 $x=0.27$, $y=0.28$ 으로 청색영역이 45%인 bluish-white광을 나타내었다. 이는 DPVBi층의 두께가 Rubrene층 보다 두꺼워지면서 오렌지색 계열의 발광보다 청색계열의 발광이 우세하여 그림 3에서 본 EL 스펙트럼 최대발광파장과 근접하게 나타내는 것으로 사료된다.

실험 III은 실험 II의 결과에서 DPVBi층의 두께가 210Å 이상이 되면 그림 3에서와 같이 DPVBi의 EL 스펙트럼 파형이 430nm 근처에 위치함을 알 수 있었으며, 이를 근거로 하여 청색영역을 줄이고 적색영역을 향상시키기 위해 DPVBi 층의 두께를 210Å으로 고정하고 Rubrene 층의 두께를 각각 120Å, 150Å, 180Å, 255Å 두께로 변화를 주어 백색유기발광소자의 최적치를 구하고자 하였다.

그림 7은 Rubrene층의 두께변화에 따른 EL 스펙트럼이다. Rubrene층의 두께를 변화시켜도 DPVBi층의 두께를 변화시켰을 경우와는 달리 최대발광파장은 거의 변동이 없는 430nm 영역에서 최대발광파장을 나타내었고 Rubrene의 EL스펙트럼인 560nm 영역에서 진폭만 변화됨을 알 수 있었다. 그림 7에서와 같이 Rubrene층의 두께가 120Å일 경우 DPVBi의 청색영역이 강하고 Rubrene의 파형이 약하게 올라온 모습을 나타내고 있으며 색좌표는 그림 8에서와 같이 $x=0.21$, $y=0.14$ 으로 강한 청색에 적색이 약하게 혼합된 purple 광을 나타내었다. 이는 Rubrene층에서의 발광보다 DPVBi층에서의 발광이 월등히 우세하기 때문으로 사료된다. Rubrene층의 두께를 180Å으로 증가시킨 경우, DPVBi의 청색영역과 Rubrene의 주황색 영역이 균형있게 나타난 모습

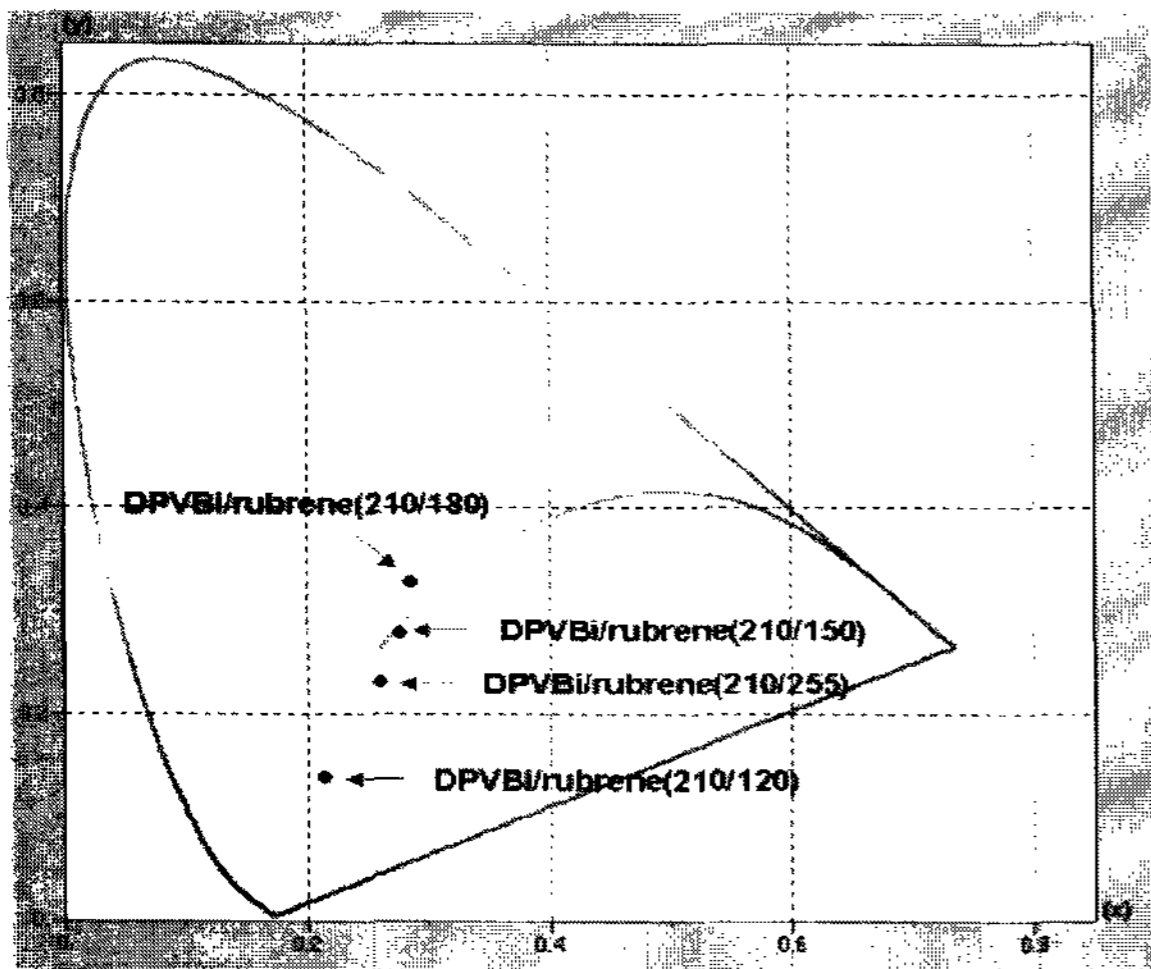


그림 8. Rubrene층 두께 변화에 따른 CIE 색좌표
Fig. 8. CIE coordinates of devices by varying the thickness of Rubrene layer.

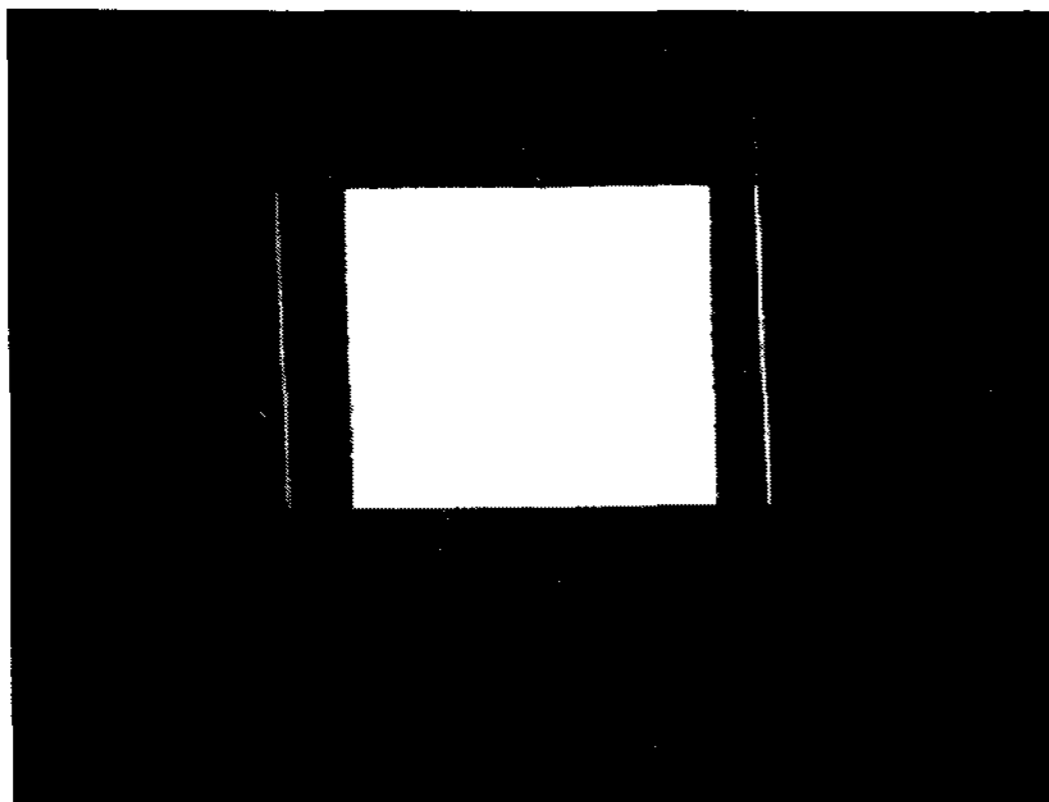


그림 9. 제작된 백색유기발광소자의 발광사진
Fig. 9. The emission photograph of white OLED.

을 보이고 있으며 색좌표는 그림 8에서와 같이 $x=0.29$, $y=0.33$ 으로 백색광에 가장 가까운 값을 나타내었다. 한편 Rubrene층을 255\AA 으로 DPVBi층의 두께보다 두껍게 증착할 경우에는, Rubrene층이 150\AA 인 경우보다 오히려 Rubrene의 EL스펙트럼의 강도가 낮아져서 순수한 백색광을 얻을 수 없었다. 이는 Rubrene 층에서의 농도 소광(quenching)에 의한 결과로 사료된다.

그림 9는 glass/ITO/TPD(225\AA)/DPVBi(210\AA)/Rubrene(180\AA)/BCP(210\AA)/Alq₃(225\AA)/Al(1000\AA) 구조로 제작된 유기발광소자의 백색광 발광사진으로 발광면적은 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 이다. 청색발광재료 DPVBi층의 두께가 210\AA 이고 오렌지색 발광재료의 Rubrene 층의 두께가 180\AA 일 때 구동전압 15V 에서 1000cd/m^2 휘도와 $(0.29, 0.33)$ 의 CIE 색좌표값을 갖는 백색광을 얻었다.

IV. 결 론

Two-wavelength에 의한 유기백색광을 구현하기 위해 청색계열의 발광재료 DPVBi와 오렌지계열의 발광재료 Rubrene물질을 사용하였다. 소자의 구조는 glass/ITO/TPD/DPVBi/Rubrene/BCP/Alq₃/Al이며, 정공수송층인 TPD는 225\AA , 전자수송층인 Alq₃는 225\AA , 정공수송억제층인 BCP는 210\AA , 음극전극은 1000\AA 으로 고정하고 청색 발광층인 DPVBi와 오렌지색 발광층인 Rubrene층의 두께비율을 변화시켜 가면서 백색광을 구현하였다. 그 결과 청색발광재료 DPVBi층의 두께가 210\AA 이고 오렌지색 발광재료의 Rubrene 층의 두께가 180\AA 일 때 구동전압 15V 에서 1000cd/m^2 휘도와 $(0.29, 0.33)$ 의 CIE 색좌표값을 갖는 백색광을 얻었다. 이는 순수한 백색광에 가까운 값이며 전압변화에서도 매우 안정한 유기백색발광소자를 구현하였다. 특히 소자의 구조를 단순화하여 이동통신 단말기 및 휴대용 멀티미디어 장치의 LCD 컬러 디스플레이용 백라이트 소자로 유용하게 응용될 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, "Organic electroluminescent devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987
- [2] 정호균, 김광남, "에디슨 이후의 대혁명! 유기 EL", 광문각, 2005.
- [3] 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.
- [4] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode". Appl. Phys. Lett., Vol. 79, no. 25, p. 4234-4236, 2001.
- [6] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, and Xu Shao-hong, "Energy transfer and white emitting organic thin film electroluminescence", Thin Solid Films, Vol. 363, p. 61, 2000.
- [7] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, Zhu Wen-ning, Zhang Bu-xin, and Xu Shao-hong, "A white organic light emitting diode with improved stability", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, p. 3083, 2001.
- [8] Shiyong Liu, Jingsong Huang, Zhiyan Xie, Yu Wang, and Baijun Chen, "Organic white light electroluminescent devices", Thin Solid Films, Vol. 363, p. 294, 2000.

- [9] 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.

저 자 소 개

강 명 구(정회원)

전자공학회논문지 제39권 TE편 2호 참조