논문 2008-45IE-1-1

발광층에 2파장 재료를 갖는 백색 유기발광소자의 특성분석

(The Characteristic Analysis of White Organic Light Emitting Diodes with Two-wavelength Materials at Emitting Layer)

강 명 구*, 심 주 용**, 오 환 술***

(Myung-Koo Kang, Ju-Yong Shim, and Hwan-Sool Oh)

요 약

본 연구에서는 발광층에 2 파장 재료를 갖는 백색 유기발광소자를 진공증착법을 사용하여 청색 발광재료인 NPB와 황색 발광재료인 Rubrene을 사용하여 제작하였다. 제작된 소자는 ITO/NPB(200Å)/NPB:Rubrene(300Å)/BCP(100Å)/Alq_3(100Å)/Al(1000Å) 구조로 하였고 Rubrene의 도핑농도는 0.75 wt%이었다. 소자의 색좌표값은 인가전압 11 V에서 x = 0.3327, y = 0.3387 로 NTSC 색좌표 순수한 백색영역(x = 0.3333, y = 0.3333)에 근접한 순수한 백색에 가까운 값을 얻었고, 이 때 최대 발광파장은 560 nm이었다. 소자의 동작 개시전압은 1 V이하이고 발광 개시전압은 4 V이다. 최대 외부양자효율은 인가전압 18.5 V, 전류밀도 369 mA/cm^2 일 때 0.457 %를 얻었다.

Abstract

In this paper, the white organic LED with two-wavelength was fabricated using the NPB of blue emitting material and a series of orange color fluorescent dye(Rubrene) by vacuum evaporation processes. The structure of white OLED was ITO/NPB(200Å)/NPB:Rubrene(300Å)/BCP(100Å)/Alq_3(100Å)/Al(1000Å) and the doping concentration of Rubrene was 0.75 wt% . We obtained the white OLED with CIE color coordinates were x=0.3327 and y=0.3387, and the maximum EL wavelength of the fabricated white organic light-emitting device was 560 nm at applied voltage of 11 V, which was similar to NTSC white color with CIE color coordinates of x=0.3333 and y=0.3333. The turn-on voltage is 1 V, the light-emitting turn-on voltage is 4 V. We were able to obtain an excellent maximum external quantum efficiency of 0.457 % at an applied voltage of 18.5 V and current density of 369 mA/cm^2.

Keywords: White OLED, CIE, Two-wavelength, Vacuum evaporation, ITO

I. 서 론

증가하는 계속적인 정보의 원활한 습득과 전달이 요구되는 정보화 사회에서 디스플레이 장치 개발의 핵심은 이동성과 가볍고, 얇고, 간단함을 구현하는데 있으며, 이를 위하여 저소비 전력화, 제조 공정의 간략화 등이 요구되고 있다[1]. 또한 화상 통신이 발달함에 따라 공간적 부피가 작은 대형 화면의 수요가 기하급수적으로 늘어날 전망이다. 현재 주로 사용되고 있는 브라운관(cathode ray tube, CRT)은 밝기와 색의 정밀도가 뛰어난 장점이 있는 반면 크기가 크고 무거우며 전력 소비가 많아, 점차 새로운 평판 디스플레이가 이를 대체하고 있는 실정이다. 평판디스플레이 소자의 종류에는 유기물을 사용하는 것으로는 근래에 가장 상용화가 잘 되어 있는 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)와 유기발광소자(organic light emitting device, OLED)가 있으며, 무기물을 사용하는 것으로는 형광체로부터의 형광(photoluminescence, PL)을 이용하는 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panel, PDP), 전계방출 디스플레이(field emission display, FED), 전기발광

* 정회원, 극동정보대학 자동차전자과
(Dept. of Car Electronics, Keuk-Dong College)
** 정회원, 서울 반도체
(Seoul Semiconductor)
*** 정회원-교신저자, 건국대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics Engineering, Kon-Kuk University)
※ 본 논문은 2006학년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임.
접수일자: 2007년6월14일, 수정완료일: 2008년3월11일

디스플레이가 있다[2].

유기발광다이오드의 응용범의는 디스플레이 시장뿐만 아니라 조명 시장의 새로운 주목과 지금까지 보지 못했던 전자종이(E-paper)라는 새로운 시장으로 확대될 것이다. 조명 시장에서 유기발광다이오드는 면(面) 그 자체가 발광을 하는 면광원이라는 새로운 광원체이고, 매우 밝고 아주 얇다. 이미 소비전력에서는 백열등보다 작고 형광등보다 큰 수준에 도달해 있어 빠른 시일 내에 형광등을 뛰어넘을 것으로 전망된다. 또 하나의 새로운 상품 시장인 전자종이 분야이다. 종이처럼 얇은 디스플레이로 둘둘 말아서 가지고 다닐 수 있는 편리성을 갖는 전자종이 분야에 있어서도 유기발광다이오드는 주목을 받고 있으며, 필름 디스플레이가 이미 몇몇 회사에서 시험 제작되고 있다[3].

유기물에 의한 발광현상은 1963년 M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnate에 의하여 안트라센의 발광현상을 발견함으로써 디스플레이 소자로서의 가능성을 제시하였다[4]. 이 후 다른 많은 유기물에서의 발광특성이 계속적으로 연구 발표되었고, 1982년 Vincett 등[5]에 의해 진공증착방법으로 비정질 안트라센 박막 형성을 성공함으로써 오늘날까지 이 진공증착방법이 유기 단분자를 이용한 소자제작의 표준방법으로 사용되고 있다. 1987년 Tang 등에 의해 발광층(emission layer, EML)과 정공수송층(hole transport layer, HTL)으로 이루어진 적층형 유기발광소자가 대한 연구가 발표됨으로써 유기발광소자 연구를 활발히 하는 초석을 만들었다[6~7]. 현재 저분자를 이용한 유기 EL은 이미 휴대폰 및 차량 탑재용 디스플레이로 판매되고 있고 한국을 비롯한 일본, 대만의 업체들이 양산화에 성공하여 단색 및 멀티칼러(multi-color) 제품을 출시하였다. 하지만 아직도 유기 저분자를 이용한 유기 EL 소자는 풀칼라(full-color) 구현이나 조명으로의 사용, 대면적화 등에 적합한 장 수명, 고효율, 고 휘도, 고 순도를 동시에 만족 시키지 못하여 계속적인 연구가 진행 중이다.

유기발광다이오드의 풀컬러 구현을 위한 여러 방법 중에서 적색, 녹색, 청색 3원색의 독립발광에 의한 개별화소 구동 방법(삼색발광법)과 백색발광과 칼라필터에 의한 방법(백색법) 등이 주로 연구되고 있다. 백색발광을 이용한 백색법은 기존의 LCD 공정 라인을 그대로 사용하는 것이 가능하고 디스플레이 이외의 광원으로서 다양한 응용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다[8~10]. 기존의 3원색을 혼합한 3파장 방식의 백색법과 청색(또는 청록색)과 적색(또는 오렌지색) 등을 혼합한 2파장 방식의 백색법이 있다. 최근에는 안정성과 효율 및 우수한 공정성을 갖는 2파장 방식이 대두되었으며[11~12], 2파장 방식은 3파장 방식보다 색 간섭이 적고 색 조절이 용이하고 제어 인자가 감소함에 따라 제조 단가를 줄일 수 있는 장점 등을 갖고 있다. 그러나 3파장 방식에서 사용되던 청색 발광 물질을 그대로 적용하고 있어 안정성과 효율 면에서 뛰어난 새로운 재료의 개발이 시급하다.

본 연구에서는 발광층에 2파장 재료를 가지는 백색 유기발광소자를 진공증착법을 사용하여 청색 발광재료인 NPB와 황색 발광재료인 Rubrene을 사용하여 제작하였다. 제작된 소자는 ITO/NPB(200 Å)/NPB:Rubrene(300 Å)/BCP(100 Å)/Alq3(100 Å)/Al(1000 Å) 구조로 소자의 안정성과 효율을 향상시키고자 백색 유기발광다이오드를 제작하여, 전기적·광학적 특성을 평가하였다.

Ⅱ. 실 험

본 연구를 위한 소자의 제작에는 유리 기판에 코팅된 면저항 10 Ω/□, 두께 1000 Å의 투명한 ITO가 양극으로 사용되었다. ITO의 패터닝(patterning)을 위해 염산(HCl):질산(HNO_3):탈이온수(D.I.Water)를 10:1:2의 비율로 혼합한 용액에서 10분간 처리하였고 패터닝된 ITO 기판을 2.5 cm × 2.5 cm 크기로 잘라 시편으로 사용하였다. 유기물 진공증착에 앞서, ITO 기판 표면의 오염과 수분 흡착을 억제하기 위한 전처리 과정인 유리기판의 초기세척을 위해 먼저 초음파 세척기에 탈이온수와 중성세제를 넣고 15분간 세척한 후 탈이온수 만으로 15분간 세척하고 TCE(삼염화에틸렌)과 아세톤(acetone), 이소프로필알콜(isopropanol)에서 각각 15분씩 세척하였다. 초음파 세척을 끝낸 시편은 아세톤과 탈이온수를 이용해 마무리 세척을 하고 열판(hot plate)에 올려 150 ℃로 가열한 후 질소가스로 건조시켰다.

초기 세척을 끝낸 시편의 Setting 후, 준비된 유기물 시료들을 각각의 유기발광소자 구조에 따른 공정순서대로 진공증착기의 각 셀(cell)에 장착시키고 10^{-7} Torr의 고진공 상태에서 다단계 진공증착을 하였다.

그림 1의 유기 EL 시스템의 블록도로부터 증착과정을 정리해 보면 준비된 시료를 로딩하고 포라인밸브(FV)를 열어서 로터리펌프를 가동시켜 크라이요 펌프 내의 이물질을 제거하기 위해서 10^{-3} Torr의 저 진공까지 낮춘 뒤 포라인 밸브를 닫는다. 크라이요 펌프를 가동시켜 헬륨이 11 K까지 응축되기를 기다리면서 러핑

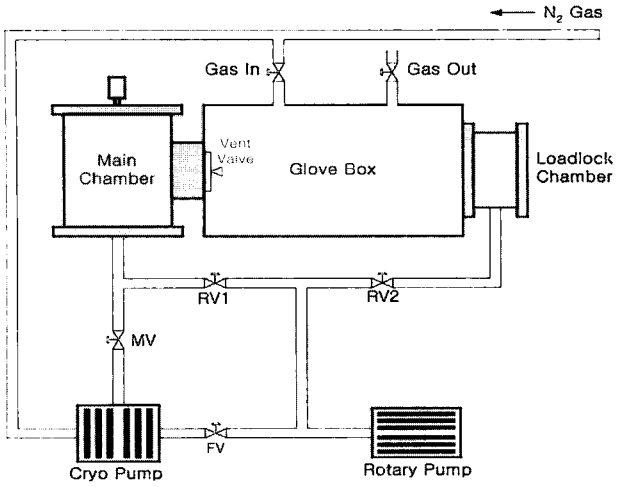

그림 1. 유기 EL 시스템의 블록도
Fig. 1. Block diagram of organic EL system.

밸브1(RV1)을 열어서 챔버 내를 10^{3} Torr까지 저 진공 상태로 만들고, 러핑밸브1을 잠근 뒤 헬륨의 응축이 완료됐으면 메인밸브(MV)를 열어 챔버 내를 10^{-7} Torr의 고진공으로 만들어준다. 증착하고자 하는 유기물 셀에 전류를 인가하여 온도를 상승시키고 셔터를 열어 해당 두께의 박막을 형성한다. 이 때 박막의 균일한 형성을 위해서 기판을 모터를 이용하여 회전시킨다.

유기물 증착을 완료한 후 음극전극으로 Al을 진공 증착하였다. 전극 형성을 위해 사용된 알루미늄의 양은 0.40 mg으로서 시그마 알드리치 社의 와이어(wire)형 알루미늄을 사용하였으며 순도는 99.999 %, 일함수는 4.28 eV이고 녹는점은 600 ℃이다. 음극 전극을 증착하기 위해 챔버 내의 진공을 $1x10^{-8}$ Torr까지 낮추고 전류를 80 A에서 2분, 100 A에서 1분간 조절하여 1000 Å 두께의 음극 전극을 형성하였다. 증착과정에서 챔버 내부의 온도가 40 ℃가 넘지 않도록 했다.

본 연구에서 제작된 소자는 낮은 이온화 에너지를 가지는 NPB를 정공수송층으로 사용하여 양극인 ITO와 유기물 층과의 에너지 준위차를 감소시켰고 발광층으로는 청색 발광물질인 NPB와 황색 발광물질인 Rubrene을 사용하였다. 또한 발광층 안으로 전자의 주입을 원활히 하기 위해 높은 전자 친화도를 갖는 Alq_3를 사용하였고 발광층에 정공을 구속하여 전자-정공의 재결합 영역을 발광층으로 제한하고자 발광층과 전자수송층 사이에 BCP를 삽입하여 정공방지층으로 사용하였다. 음극전극을 위한 금속으로는 낮은 일함수를 가지고 있으며 공기 중에서 산화에 잘 견디는 Al을 사용하였다.

제작된 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB(200Å)/NPB:Rubrene(300Å)/BCP(100Å)/Alq_3(100Å)/Al(1000Å)이며, Rubrene의 도핑농도는 0.75 wt%이었다. 그림 2는 제작한 백색 유기발광소자의 기본 구조도이고, 그림 3은 소자의 구조에 대한 에너지 대역도이다.

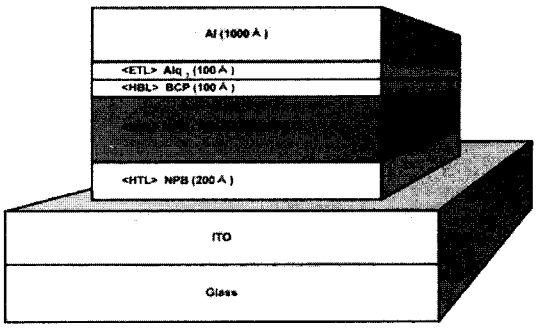

그림 2. 실험 소자의 구조
Fig. 2. Structure of the fabricated device.

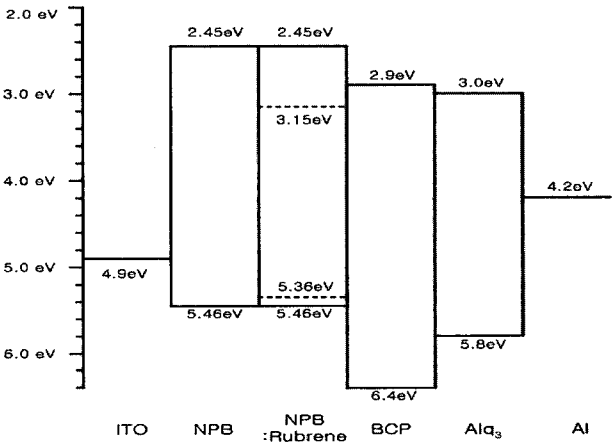

그림 3. 실험 소자의 에너지 대역도
Fig. 3. Energy-band diagram of the fabricated device.

III. 측정 및 고찰

제작된 백색 유기발광소자의 EL 스펙트럼과 색좌표 측정은 Minolta 社의 CS-1000 Spectroradiometer를 이용하여 측정하였고, 전류-전압-광출력(I-V-L) 특성 및 양자효율은 Newport optical powermeter 1830-C와 Keithley 2400 Sourcemeter로 구성된 시스템을 이용하여 측정하였다.

그림 4는 인가전압 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼으로, 전압의 증가에 따라 청색 영역의 EL강도가 강해지는 것을 알 수 있다. 이는 황색 발광물질인 Rubrene의 발광 포화로 인해 청색영역의 EL 강도가 강해진 것이다. 그림 5에 인가전압에 따른 색좌표값을 나타내고 있으며, 11 V의 인가전압에서 색순도가 높은 백색 발광(x=0.3327, y=0.3387)을 구현하였다. 이는 순수 백색 발광 좌표인 (0.3333, 0.3333)에 근접한 좌표값을

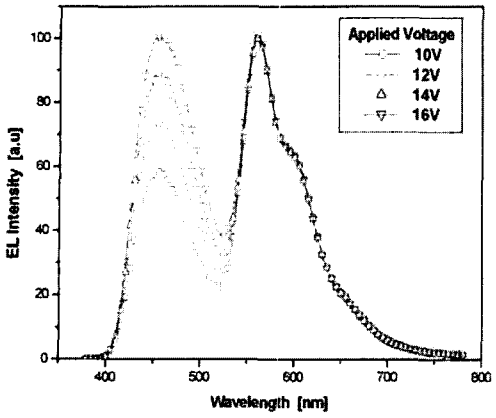

그림 4. 인가전압에 따른 EL스펙트럼
Fig. 4. Normalized EL spectra of the device for various applied voltages.

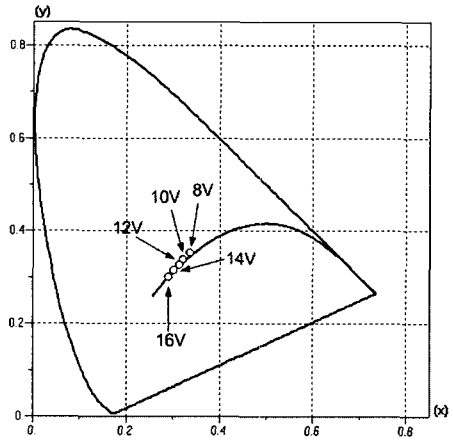

그림 5. 인가전압에 따른 색좌표
Fig. 5. CIE coordinate of the device for various applied voltages.

얻을 수 있었다.

그림 6은 제작된 소자의 전류-전압-광출력 특성을 로그(log) 스케일로 나타낸 값이다. 그림을 보면 소자의 동작 개시전압은 1 V이하이고 발광 개시전압은 4 V로서 동작 개시전압과 발광 개시전압이 모두 낮게 나타남을 알 수 있다. 전압이 낮은 상태에서도 전류가 잘 흘러 전류 밀도가 높은 상태이며 광출력 또한 전류밀도에 맞추어 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

그림 7과 그림 8은 전압과 전류밀도에 대한 외부 양자효율을 나타내는 그래프이다. 소자의 외부 양자효율은 인가전압이 18.5 V, 전류밀도가 369 mA/cm^{2}일 때 최대 외부 양자효율 0.457 %를 얻었다.

인가전압의 증가에 따라 외부 양자효율이 계속적인 증가를 나타내며 13 V이상의 전압에 대하여 0.3 %이상의 외부 양자효율을 나타내고 있다. 외부 양자효율은 16 V부터 서서히 증가량이 줄다가 18.5 V 이후로는 감

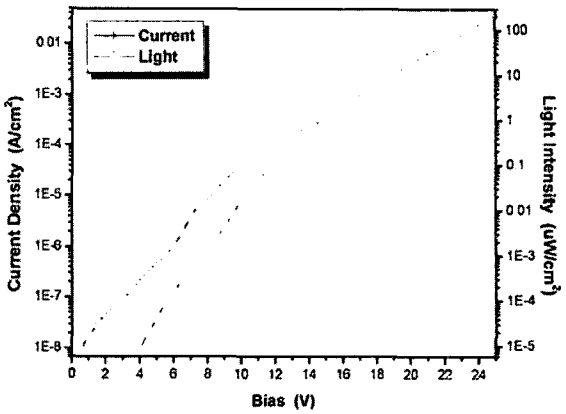

그림 6. 전류-전압-광출력 특성
Fig. 6. I-V-L characteristics.

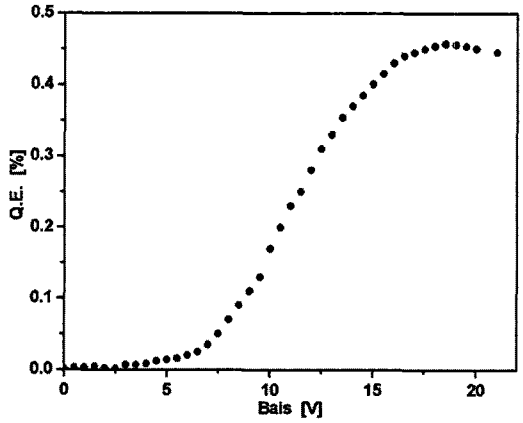

그림 7. 전압-외부 양자효율 특성
Fig. 7. Voltage - external quantum efficiency character -istics.

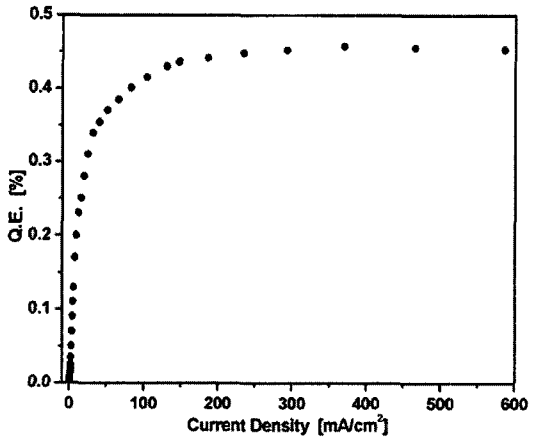

그림 8. 전류-외부 양자효율 특성
Fig. 8. Current density - external quantum efficiency characteristics.

소하게 된다. 그 이유는 인가전압이 높아짐에 따라 포톤(photon)의 포화로 인해 비발광 소멸되는 여기자가 많아지게 되고 따라서 광출력이 전류밀도에 비해 더디게 증가하게 되기 때문이라 사료된다.

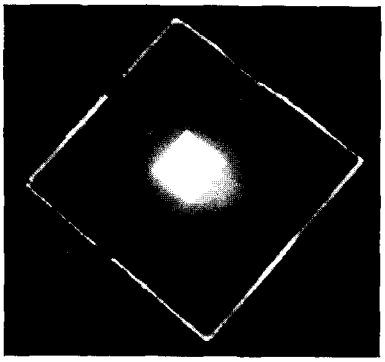

그림 9. 백색 유기발광소자의 발광사진
Fig. 9. The emission photograph of white OLED.

계속적인 전류 주입에 대하여 외부 양자효율이 증가하고 있으며 100 mA/㎠ 이상의 전류 주입에 대하여 0.4 % 이상의 우수한 외부 양자효율 특성을 나타내고 있다. 이는 전자와 정공의 재결합에 의한 내부 양자효율이 아주 높고, 비발광 소멸되는 여기자가 거의 없기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다

그림 9에 제작된 소자의 발광사진을 나타내었다. 제작된 소자의 크기는 1.0×1.0(inch)이며, Passive Matrix 방식으로 구동하였다.

Ⅳ. 결 론

OLED가 디스플레이 분야와 조명 분야에서 다양하게 사용되기 위해서는 인가전압의 변화에 대한 안정성이 우선적으로 확보되어야 할 것이다. 이런 단점을 해결하기 위해 안정성이 높은 유기물을 새로이 개발하고 있으며 전자와 정공의 이동을 돕거나 차단하는 수송층 및 방지층을 추가로 삽입하는 새로운 적층구조 등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 발광 물질인 NPB와 루브렌을 이용하고 2-파장 방식의 구조를 사용하여, 안정성과 효율이 높은 백색 발광유기소자를 제작하였다. 제작된 소자는 ITO/NPB(200Å)/NPB:Rubrene(300Å)/BCP(100Å)/Alq_3(100Å)/Al(1000Å) 구조로 하였고 Rubrene의 도핑농도는 0.75 wt%이었다. 소자의 색좌표값은 인가전압 11 V에서 x = 0.3327, y = 0.3387 로 NTSC 색좌표 순수한 백색영역(x = 0.3333, y = 0.3333)에 근접한 순수한 백색에 가까운 값을 얻었고 최대 발광파장은 560 nm이었다. 소자의 동작 개시전압은 1 V이하이고 발광 개시전압은 4 V이다. 최대 외부 양자효율은 인가전압이 18.5 V, 전류밀도가 369 mA/cm^2 일 때 0.457 %를 얻었다.

본 논문에서 제작된 백색 유기발광 소자에 플라즈마 전처리 등의 공정 및 구조의 최적화를 통하여 더 좋은 효율과 성능을 갖는 소자가 될 것으로 사료된다. 또한 장수명화와 내구성 향상을 위한 유기재료 등에 관한 연구가 수반되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

[1] 김환규, 정태형, "유기 전계발광 재료 및 소자의 기술현황 및 전망", 화학세계, 37권, 8호, pp. 33-47, 1997.

[2] M. Morimoto, and H. Watanabe, "Flat Panel Displays", NEC Technical Journal, Vol. 49, No. 1, pp. 82-86, 1996.

[3] C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel, and K. Noller, "Development of high barrier films on flexible polymer substrates", Thin Solid Films, In Press, Corrected Proof, 2005.

[4] M. Pope, H.P. Kallmann and P. Magnate, J. Chem. Phys., No. 38, p.2042, 1963.

[5] P. S. Vincett, W.A. Barlow, R.A. Hanu, and G.G. Robats, Thin Solid Films, No.94, p.171, 1982.

[6] C. W. Tang and S.A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, pp. 913-915, 1987.

[7] C. W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, "Electroluminescece of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, No. 9, pp. 3610-3616, 1989.

[8] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, and Xu Shao-hong, "Energy tranfer and white emitting organic thin film electroluminescence", Thin Solid Films, Vol. 363, p. 61. 2000.

[9] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, Zhu Wen-quing 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.

[10] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 25, pp.4234-4236, 2001.

[11] Jea-Young Cho, Sung-Jin Choi, Seok-Bum Yoon, Hwan-Sool Oh, A Study on the Luminous Properties of the White-light-emitting Organic LED with Two-wavelength using DPVBi/Alq_3:Rubrene Structure, Journal of the KIEEME, Vol. 16, No. 7, pp.616-621, July 1. 2003.

[12] S. Tokito, T. Tsuzuki, F. Sato, and T. Iijuma, "High-efficiency blue and white phosphorescent organic light-emitting devices", Current Applied Physics, Vol. 5, pp. 331-336, 2005.

저 자 소 개

강 명 구(정회원)
대한전자공학회 논문지
제39권 TE편 2호 참조

오 환 술(정회원)
대한전자공학회논문지
제39권 TE편 2호 참조

심 주 용(정회원)
2003년 건국대학교 전자정보통신공학과 학사졸업
2007년 건국대학교 대학원 전자정보통신공학과 석사졸업.
2007년 서울반도체 근무 중
<주관심분야 : 반도체, 유기발광소자>