

BAIq를 적용한 유기발광소자의 제작 및 특성 분석에 관한 연구

A Study on the Fabrication and Characteristic Analysis of Organic Light Emitting Device using BAiq

오환술^{1,a}, 황수웅¹, 강성종¹

(Hwan-Sool Oh^{1,a}, Soo-Woong Hwang¹, and Seong-Jong Kang¹)

Abstract

BAIq was fabricated as for hole blocking layer in the OLED devices to investigate its electrical and optical characteristics. Device structure was ITO/ α -NPD/EML/BAIq/Alq3/Al:Li using TYG-201, DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenylethen-1-yls)-Biphenyl), Alq and DCJTb (4-(dicyanomethylene)-2-(1-propyls)6-methyl-4H-pyran) as green emitting material, blue emitting material, host material for red emission and red emitting guest material respectively.

The OLED device showed optimum working voltage and electron density at 600 cd/m² when thickness of BAiq is 25Å for RGB OLED devices while their efficiencies are better at 50Å of BAiq. Red and blue color OLEDs also fabricated using 30Å thickness of BAiq and compared with those without BAiq layer. BAiq was more effective in electrical properties such as working voltage, current density and efficiency of red OLED than blue and green ones. This study describes that 30Å is optimum thickness of BAiq for best performance of full color OLED devices when using BAiq as a hole blocking material.

Key Words : OLED, Hole blocking, Evaporation, BAiq, Full color

1. 서론

유기발광소자는 1987년 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 유기 발광 소자가 발표된 후 실용화를 목표로 연구 개발이 더욱 활발히 진행되었다[1-4]. 유기 EL은 시야각이 넓고 응답특성이 우수하기 때문에 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있으며 지속적인 연구가 진행중이다[5]. 현재까지 유기 EL 소자는 녹색 발광재료에 관해서는 고효도, 고효율화가 달성되었으며 청색과 적색 발광소자에 관해

서는 효율, 수명특성 개선에 지속적인 연구가 진행중이다[6-8]. 발광층 내에서 보나 많은 재결합이 이루어지게 하기 위하여 발광층과 전자전송층 사이에 정공차단(hole blocking) 물질을 사용하여 효율을 개선하는 방법이 연구되고 있다. BAiq (Aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato) 4-phenylphenolate)[9] 와 BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)[10], TAZ(3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole)[11]등의 넓은 밴드갭을 가지는 물질을 사용하여 정공을 발광영역에 포획하여 발광효율을 증가시키게 된다.

본 실험에서는 BCP나 TAZ에 비해 전자기동도가 우수한 BAiq를 사용하여 각각 적색, 녹색, 청색의 유기발광소자를 제작하고 특성을 분석하였다. BAiq의 구조는 그림 1과 같다.

1 : 건국대학교 전자공학부

(서울시 광진구 화양동 1번지,

Fax : 02-3437-5235

a : Corresponding Author : hsoh@kkucc.konkuk.ac.kr)
2003년 6월 19일 접수, 2003년 7월 18일 1차 심사완료,
2003년 9월 17일 2차 심사완료, 2003년 10월 8일 최종 심사완료

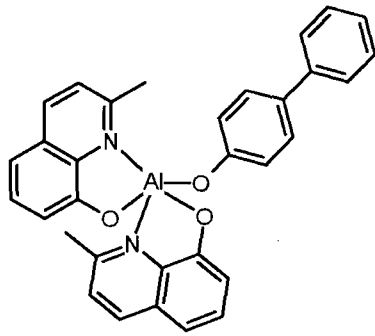


그림 1. BALq 구조.
Fig. 1. BALq structure.

2. 실험

본 실험은 유리를 기판으로 하고 그 위에 스퍼터링으로 형성된 ITO를 양극으로 사용하였다. ITO의 면저항과 박막 두께는 각각 $10 \Omega/\square$ 과 1200 \AA 이었다. ITO의 식각공정은 할래스 100인 청정실에서 실온으로 처리하였다. 모든 시편은 식각에 들어가기전 증성세제를 이용하여 세척한 후 초음파 세척기를 이용하여 탈이온수 속에서 10분간 세척하고 메탄올과 에탄올로 세척한 후 공기방울 세척기에서 3분 동안 초기 세척을 하고 나서 에어ナイ프(air knife)를 이용해 질소가스(N_2 gas)로 건조시켰다. 감광액과 ITO의 접착력을 향상시키기 위해 HMDS (hexamethyldisilane)를 도포했다. 감광액의 도포는 스펀코터를 사용하여 3800 RPM으로 45초간 회전시켰으며, 이 때 두께는 $2 \mu\text{m}$ 로 하였다. 여기서 사용된 감광액은 포토티브 AZ7220으로 도포량은 1 ml 로 하였다. 소프트 베이크는 60°C 에서 30분간 실시하여 잔류용제를 제거하였고 노광은 수은램프(Hg lamp)를 이용한 자외선을 12초 동안 쬐어 주었다. 현상은 AZ300 100% 현상액으로 70초 동안 현상하였고 하드베이크는 90°C 에서 30분간 실시하였다. ITO 식각은 10 : 1 : 2의 비율로 HCl : HNO_3 : D.I. water를 혼합한 용액에서 4분간 실시하였으며 감광액의 제거는 감광액 제거제인 AZ700액 속에 30분간 담귀 완전히 제거시켰다. 각각의 유기발광소자 제작은 진공증착기를 사용하여 진공도가 10^{-7} Torr에서 단분자 유기물 재료를 가열하여 성장시켰다.

유기발광소자를 제작하기 앞서 패턴화된 ITO 유리기판의 초기 세척은 다음과 같이 실시하였다. 먼저 아세톤으로 세척한 후 TCE(trichloro

ethylene)에 넣고 10분간 초음파세척을 한 후 이소프로필알콜(iso-propyl alcohol)에 10분간 초음파 세척을 하였다. 다음으로 탈이온수로 세척하고 열판에 올려놓고 60°C 로 가열한 후 질소 가스로 건조시킨다. 여기서 모든 세척과정을 진행할 때 용해액의 온도를 60°C 로 가열하여 사용하였다. 초기세척이 끝난 후 각각 유기발광소자의 구조들을 공정순서에 따라서 유기물과 금속을 진공 증착시켰다. 제작된 소자의 구조는 ITO/ α -NPD/EML/BAlq/ Alq_3 /Al:Li이다. 여기서 녹색은 TYG-201[12], 청색은 DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenylethen-1-yl)-biphenyl)[13], 적색은 Alq_3 를 호스트로 하여 DCJTb(4-(dicyanomethylene)-2-(1-propyl)6-methyl 4H-pyran)[14]를 형광색소로 도핑하여 각각 유기 발광소자를 제작하였고 마지막의 Alq_3 는 각각의 유기발광소자에서 전자전송층으로 사용되었다. 각각의 유기물의 두께는 ULVAC사의 CRTM-9000을 사용하여 각각의 두께를 측정하였으며 일정한 증착율로 제어하였다. 소자제작은 그림2의 구조와 같이 α -NPD의 두께는 800 \AA , 발광층은 200 \AA , 전자전송층인 Alq_3 는 500 \AA , 음극인 Al:Li은 1000 \AA 으로 제작하였다. 또한 녹색 유기발광소자를 기준으로 정공차단층의 두께를 25 \AA , 50 \AA , 100 \AA 으로 변화시켰으며 녹색 유기발광소자의 분석자료를 통해 청색과 적색 유기발광소자 제작시 정공차단층의 두께를 30 \AA 으로 고정시켜 정공차단층의 효과를 확인하였다. 제작된 소자의 면적은 4 mm^2 이었다. 전류, 전압, 휘도의 특성은 Photoresearch사의 PR-705를 사용하였으며 유기물의 두께는 두께 모니터 센서와 Rudolph Research사의 엘립소미터 Auto EL을 이용하여 측정하였고 음극의 두께는 Tencor사의 알파스텝 200을 사용하였다.

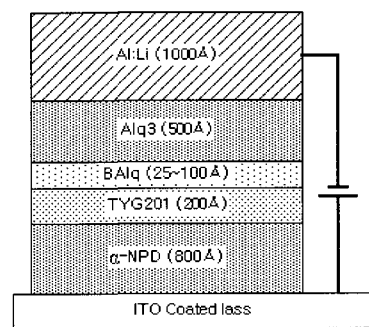


그림 2. 제작된 녹색 유기발광소자의 구조.
Fig. 2. Structure of green OLED Device.

3. 결과 및 고찰

BAIq의 효과를 확인하기 위해 녹색 유기발광소자의 경우 정공차단층인 BAIq의 두께를 25 Å, 50 Å, 100 Å로 각각 제작하였다. 그림 3은 이들 BAIq의 두께에 따른 녹색 유기발광소자의 스펙트럼

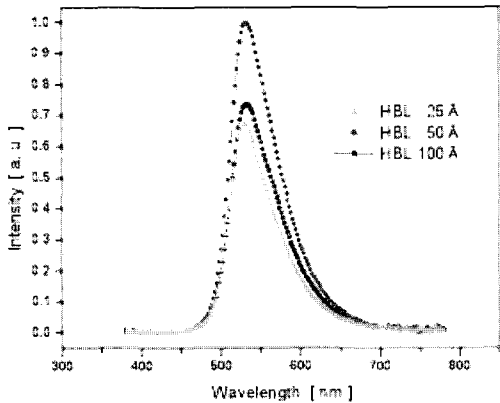


그림 3. 정공차단층 두께에 따른 녹색 유기발광소자의 스펙트럼 특성.

Fig. 3. Spectrum characteristics of green OLED with HBL thickness.

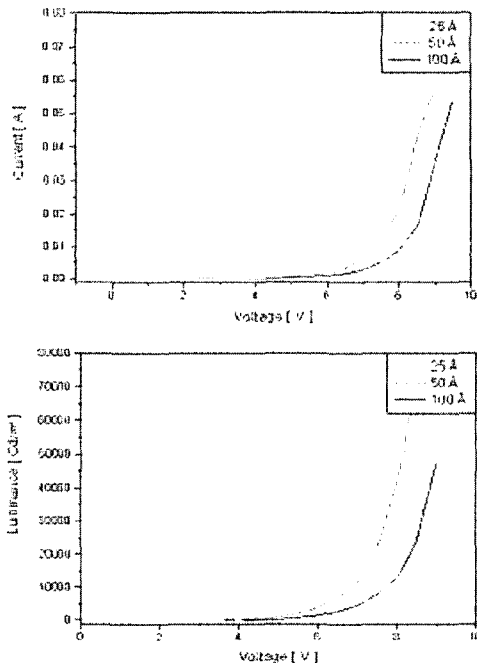


그림 4. 녹색 유기발광소자의 I-V-L 특성.
Fig. 4. I-V-L Characteristics of green OLED.

럼 특성으로 3 mA로 정전류 구동을 하였을 때 결과이다. 정공차단층의 두께가 25 Å보다는 50 Å의 두께를 갖는 녹색 유기발광소자의 휘도특성이 우수하게 나타나는 경향을 보이고 있다. 정공차단층이 50 Å보다 두꺼운 경우는 휘도특성이 저하되는 것으로 나타났다. 그림 4는 제작된 소자의 I-V, L-V 특성이다.

각 시료의 기준 휘도를 600 cd/m²로 보았을 경우 각각의 특성은 표 1과 같다. 색좌표는 BAIq가 없는 유기발광소자가 (0.274, 0.661)로 가장 좋은 색순도를 갖는 것으로 나타났다. 또한 BAIq가 있는 유기발광소자의 색좌표는 BAIq가 없는 유기발광소자에 비해 색순도가 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 정공차단층으로 쓰이는 BAIq가 발광에 기여를 해서 순수한 녹색의 특성이 나타나지 않고 이런 차이가 나타나는 것으로 판단된다.

표 1. 정공차단층 두께에 따른 녹색 유기발광소자의 특성.

Table 1. The characteristics of each OLED with HBL thickness.

BAIq 두께(Å)	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	η _L (cd/A)	CIE (x, y)
0	5.80	10.4	6.02	0.274, 0.661
25	4.08	7.74	5.08	0.312, 0.609
50	4.62	9.56	7.75	0.310, 0.625
100	5.32	11.8	6.28	0.319, 0.624

(발광휘도 600 cd/m² 기준)

또한 휘도가 600 cd/m²에 도달하는데 필요한 전압은 BAIq가 25 Å인 유기발광소자가 4.08 V로 가장 낮았으며 휘도 효율은 BAIq가 50 Å인 유기발광소자가 7.75 cd/A로 가장 우수하였다. 또한 전류밀도의 경우도 BAIq의 두께가 25 Å인 유기발광소자가 7.74 mA/cm²로 가장 낮았다. BAIq가 없는 경우와 그 두께가 100 Å인 경우의 특성은 거의 비슷하게 보이나 색순도 측면에서는 BAIq가 없는 유기발광소자가 우수한 것으로 나타났다. 즉, BAIq가 있는 유기발광소자는 그림 5과 같이 색순도가 약간 낮은 특정 지역에 불려있으며 BAIq가 없는 유기발광소자는 녹색의 색순도가 높게 나타났다. 이러한 원인은 BAIq가 발광에 기여하여 색순도를 떨어뜨리는 것으로 사료된다. 위의 결과를 기초로 동작전압 측면에서는 BAIq 두께가 25 Å, 효율측면에서는 50 Å의 특성을 기준으로 새로운 BAIq의 두께를 30 Å으로 설정하여 적색과 청색 유기발광소자에

적용하였다. 이렇게 실험을 진행한 이유는 풀칼라를 구현하기 위해서는 각각의 적색, 녹색, 청색의 화소가 한 판넬 위에 모두 형성되기 때문에 각각의 색상을 내는 물질에 대해 공통적으로 적용하기 위한 BALq층의 두께가 필요하기 때문이다.

각각의 적색과 청색 유기발광소자의 특성은 표

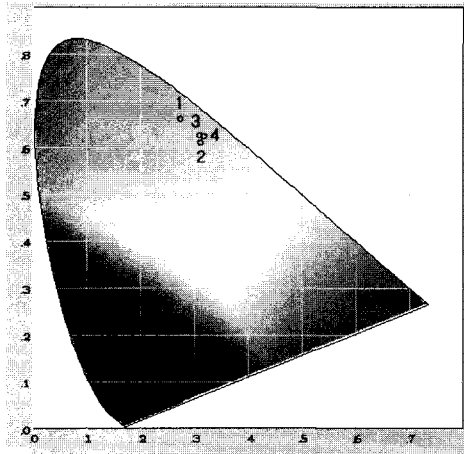


그림 5. BALq의 두께에 따른 녹색 유기발광소자의 색좌표 [BALq (0Å, 1), BALq(25Å, 2), BALq(50Å, 3), BALq(100Å, 4)].

Fig. 5. CIE of Green OLED with BALq thickness [BALq(0Å, 1), BALq(25Å, 2), BALq(50Å, 3), BALq(100Å, 4)].

2와 같다. 적색과 청색 유기발광소자 모두에서 BALq가 존재할 경우에 동작전압이 BALq가 없는 경우에 비해 낮은 경향을 보였다. 청색의 경우에는 그 특성들이 거의 BALq의 영향을 받지 않는 것으로 나타난 반면에 적색 유기발광소자의 경우에는 그 차이가 뚜렷하게 나타났다. 전류밀도도 훨씬 낮으면서 휘도 효율이 거의 70%정도 개선이 되는 것으로 나타났다. 청색 유기발광소자의 경우 BALq를 사용한 소자의 특성이 차이가 나지 않는 원인은 BALq의 HOMO Level이 5.4로 DPVBi의 HOMO Level인 5.9보다 낮으므로 barrier에 의한 정공차단효과가 적으리라 생각된다. 측정시 기준휘도가 적색, 청색, 녹색이 다른 것은 이들의 소자가 각각 하나의 화소로 구성되어 전체 화이트 밸런스를 갖도록 하기 위함이다. 이러한 기준 휘도는 발

표 2. BALq의 유무에 따른 적색과 청색 유기발광소자의 특성.

Table 2. Red and blue OLED characteristics with and without BALq.

30 Å BALq 유무	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	η _L (cd/A)	CIE (x, y)
적색(유)	9.25	29.3	1.71	0.637, 0.358
적색(무)	10.9	50.0	0.99	0.639, 0.355
청색(유)	7.55	7.73	3.88	0.153, 0.170
청색(무)	7.79	7.87	3.81	0.158, 0.187

(발광휘도 적색 500 cd/m², 청색 300 cd/m² 기준)

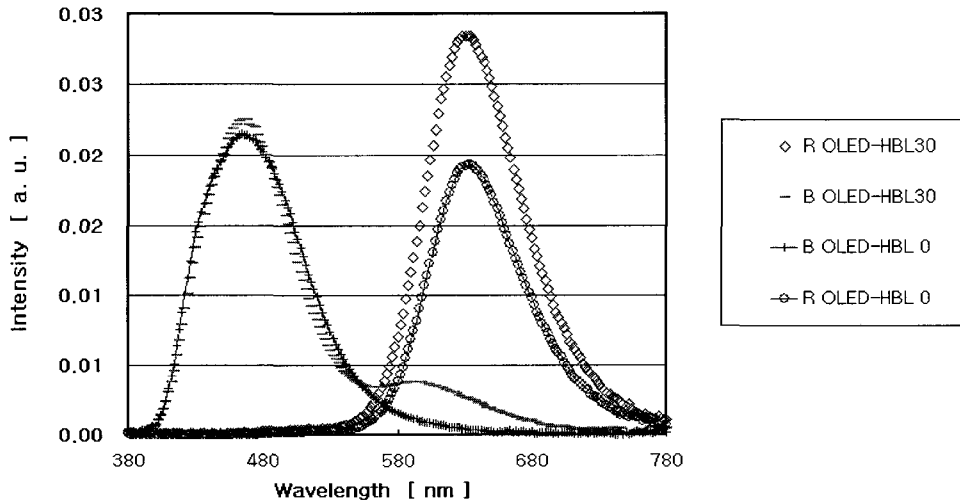


그림 6. BALq에 따른 적색과 청색 유기발광소자 스펙트럼.

Fig. 6. Spectrum of red and blue OLED with BALq thickness.

광층으로 사용하는 물질과 소자의 구조에 따라 다르게 설정될 수 있을 것이다.

그림 6은 30 Å의 두께로 BAlq를 증착하였을 경우의 적색과 청색 유기발광소자의 스펙트럼이다. 각각의 스펙트럼을 측정된 전압값이 동일하지 않기 때문에 스펙트럼상에서 나타나는 발광정도를 상대적으로 비교하기는 어렵다. 청색 유기발광소자의 경우 BAlq를 30 Å 성막하면 스펙트럼 특성에서 녹색의 피크가 나타나고 있다. 이것은 전자전송층으로 사용되는 Alq3의 발광 기여에 의한 것으로 판단된다. 또한 청색 유기발광소자는 BAlq의 층이 존재여부에 상관없이 피크의 세기가 거의 일정한 반면에 적색의 경우에는 BAlq가 있는 경우의 특성이 BAlq가 없는 특성보다 피크의 세기가 우세한 것으로 나타났다. 또한 Alq3에 의한 발광기여 특성이 청색 유기발광소자와는 달리 나타나지 않았다. 즉, BAlq를 정공차단층으로 사용하고 전자전송층을 Alq3로 사용할 경우 녹색 파장보다 짧은 청색 유기발광소자에 색순도를 떨어뜨리는 특성이 나타나며 반면에 녹색 파장보다 긴 적색 유기발광소자에는 Alq3가 어떤 영향도 미치지 못하는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 정공차단층인 BAlq의 효과를 확인하고 풀킬러 소자에 적용할 수 있는 두께를 조사하기 위해 ITO/a-NPD/EML/BAlq/Alq3/Al:Li의 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다. 여기서 녹색은 TYG-201, 청색은 DPVBi(4,4-Bis(2,2-diphenylethen-1-yl)-biphenyl), 적색은 Alq3를 호스트로 하여 DCJTB(4-(dicyanomethylene)-2-(1-propyl)6-methyl-4H-pyran)를 형광색소로 도핑하여 각각 적색, 녹색, 청색 유기 발광소자를 제작하였고 이중에서 휘도 특성이 가장 좋은 녹색 유기발광소자를 기준으로 BAlq의 두께를 25 Å, 50 Å, 100 Å으로 변화시켰으며 제작하였다. 이 때 600 cd/m²에 도달하는 동작전압과 전류밀도는 25 Å이 가장 좋은 특성을 보인 반면에 휘도 효율은 50 Å의 BAlq를 갖는 유기발광소자가 가장 좋은 특성을 보였다.

이러한 특성을 기준으로 터널링에 의한 정공의 이동을 차단하고 전자의 이동도를 크게 감소시키지 않도록 BAlq 두께를 30 Å으로하여 적색과 청색 유기발광소자를 제작하여 BAlq가 없는 소자와

비교하였다. 청색의 경우에는 동작전압, 전류밀도, 휘도효율 측면에서 BAlq의 효과가 미미한 반면에 적색의 경우에는 확연한 차이를 보이고 있다.

본 실험을 통해 BAlq를 정공차단층으로 사용하여 풀킬러 유기발광소자를 제작할 경우 모든 소자에 효과를 낼 수 있는 조건은 그 두께가 약 30 Å이라는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초(과제번호: R01-2003-000-10493-0) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, "Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 19, p. 2627, 1993.
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 2 p. 152, 1997.
- [4] Q. T. Le, L. Yan, Y. G. Gao, M. G. Mason, D. J. Giesen, and C. W. Tang, "Photoemission study of Alq3 and Al/LiF/Alq3 interface", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No. 1, p. 375, 2000.
- [5] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, "Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 5, p. 2642, 1999.
- [6] 노병규, 김중연, 오환술, "유기물 적층 구조에 따른 유기발광소자의 발광특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 11호, p. 943, 2000.
- [7] 조재영, 노병규, 오환술, "PVK:Bu-PBD:C6 단일층 녹색발광소자의 양자효율 개선에 관한 연구", *한국전기전자재료학회*, 14권, 11호, p. 922, 2001.

- [8] 김중연, 노병규, 오환술, "유기물 적층구조에 따른 유기발광소자의 발광특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 11호, p. 943, 2000.
- [9] R. C. Kwong, M. R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y. Tung, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Hack, M. E. Thompson, S. R. Forrest, and J. J. Brown, "High operational stability of electrophosphorescent devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, Issue 1, p. 162, 2002.
- [10] K. Yang, W. Gao, J. Zhao, J. Sun, S. Lu and S. Liu, "An efficient and bright organic white-light-emitting device", *Synthetic Metals*, Vol. 132, Issue 1, p. 43, 2002.
- [11] Z. Zhilin, J. Xueyin, and X. Shaohong, "Energy transfer and white emitting organic thin film electroluminescence", *Thin Solid Films*, Vol. 363, Issues 1-2, p. 61, 2000.
- [12] T. Enokida, T. Kaneko, T. Kimura, "低分子有機EL材料の開發狀況", 月刊 デイ스플레이, p. 72, Sep, 2002.
- [13] E. I. Haskal, "Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices", *Synthetic Metals* 91, p. 187, 1997.
- [14] T. Liu, C. Iou, S. Wen, and C. H. Chen, "4-(Dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran doped red emitters in organic light-emitting devices", *Thin Solid Films*, Vol. 441, Issues 1-2, p. 223, 2003.