

적색과 청색 물질을 사용한 2파장 방식 백색 적층 OLED의 광학 및 전기적 특성

박찬석, 주성후^a

대진대학교 신소재공학과

Optical and Electrical Properties of Two-Wavelength White Tandem Organic Light-Emitting Diodes Using Red and Blue Materials

Chan-Suk Park and Sung-Hoo Ju^a

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received July 14, 2015; Accepted August 24, 2015)

Abstract: We studied optical and electrical properties of two-wavelength white tandem organic light-emitting diodes using red and blue materials. White fluorescent OLEDs were fabricated using Alq₃ : Rubrene (3 vol.% 5 nm) / SH-1 : BD-2 (3 vol.% 25 nm) as emitting layer (EML). White single fluorescent OLED showed maximum current efficiency of 9.7 cd/A, and tandem fluorescent OLED showed 18.2 cd/A. Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of single and tandem fluorescent OLEDs was (0.385, 0.435), (0.442, 0.473) at 1,000 cd/m², respectively. White hybrid OLEDs were fabricated using SH-1 : BD-2 (3 vol.% 10 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 20 nm) as EML. White single hybrid OLED showed maximum current efficiency of 7.8 cd/A, and tandem hybrid OLED showed 26.4 cd/A. Maximum current efficiency of tandem hybrid OLED was more twice as high as single OLED. CIE coordinates of single hybrid OLED was (0.315, 0.333), and tandem hybrid OLED was (0.448, 0.363) at 1,000 cd/m². CIE coordinates in white tandem OLEDs compared to those for single OLEDs observed red shift. This work reveals that stacked white OLED showed current efficiency improvement and red shifted emission than single OLED.

Keywords: OLED, Tandem, White, Color shift

1. 서론

OLED 조명은 점광원인 LED 조명과 달리 얇고 가벼운 면광원 소자로 타일형 조명, 투명 조명, 색/색온도 가변형 조명, 플렉서블 조명 등의 광원 제작이 가

능하고, 다양한 색상 구현과 높은 디자인 자유도의 장점이 있어 다양한 빛의 표현과 연출이 가능하다. 또한 수은이나 납 등의 오염물질을 사용하지 않는 친환경 조명으로 색 온도 조절이 가능하고, 태양광에 가까운 자연스러운 색 조합을 나타낼 수 있어 미래의 감성조명을 주도하는 인간 친화적인 조명으로 전망된다 [1].

OLED는 발광층에 사용되는 물질에 따라 3가지로 나눌 수 있다. 형광 물질을 사용한 형광 소자, 인광 물질을 사용한 인광 소자, 형광과 인광을 함께 사용한 혼합 소자로 나눌 수 있다 [2]. 1994년 야마가타 (Yamagata)

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

대학의 Kido교수팀이 poly (N-vinylcarbazole)에 적색, 녹색, 청색의 형광 발광 재료를 첨가하여 백색 발광 특성을 보고한 이래로 고효율, 장수명 및 우수한 색 특성을 구현하기 위한 재료 및 소자구조 개발이 진행되고 있다 [3]. D'Andrade 등은 단일항과 삼중항 여기자를 모두 발광에 이용할 수 있는 인광 발광 재료를 이용하여 외부양자효율이 5.2%인 백색 OLED를 보고하였다 [4]. OLED의 백색을 구현하는 방법은 기존의 3원색을 혼합한 3파장 방식과 청색과 주황색을 혼합한 2파장 방식이 있다 [5,6]. 백색광을 구현하기 위해 3파장 방식이 가장 이상적인 방식으로 인식되어 왔으나 적색 발광 물질의 낮은 효율 및 색 순도, 색 안정성의 문제로 색 안정성이 좋고, 색 조절이 용이하고 제조공정을 줄임으로써 제조단가를 줄일 수 있다는 장점 등을 갖는 2파장 방식이 주목받고 있다 [7,8].

본 연구에서는 단일구조와 같은 발광층을 갖는 적층 구조 OLED의 발광 효율과 발광색 특성을 조사하기 위하여 적색과 청색 물질을 사용한 2파장 방식의 OLED로 이전 실험을 통하여 최적화된 적색 형광과 청색 형광을 조합한 형광 소자 [9]와 적색 인광과 청색 형광을 조합한 혼합 소자로 단일과 적층 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED의 광학 및 전기적 특성을 분석하기 위하여 전류-전압-휘도(I-V-L), 발광스펙트럼 및 CIE 1931 색좌표를 측정하여 적층구조에 따른 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

면저항 10 Ω/\square 의 ITO (indium tin oxide)가 증착된 유리 기판 위에 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, 음극층의 경우 2 Å/s, MoO_x는 0.5 Å/s의 증착속도로 유기물 및 금속 박막을 증착하여 OLED를 제작하였다.

그림 1은 발광층을 형광으로 이루어진 소자와 형광과 인광이 혼합된 2가지 발광층으로 구성하여 단일구조와 적층구조로 4개의 백색 발광 OLED를 제작하였다. 소자 구조는 ITO / 2-TNATA (4,4,4 - tris(2-naphthylphenyl) - aminotriphenylamine) / 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

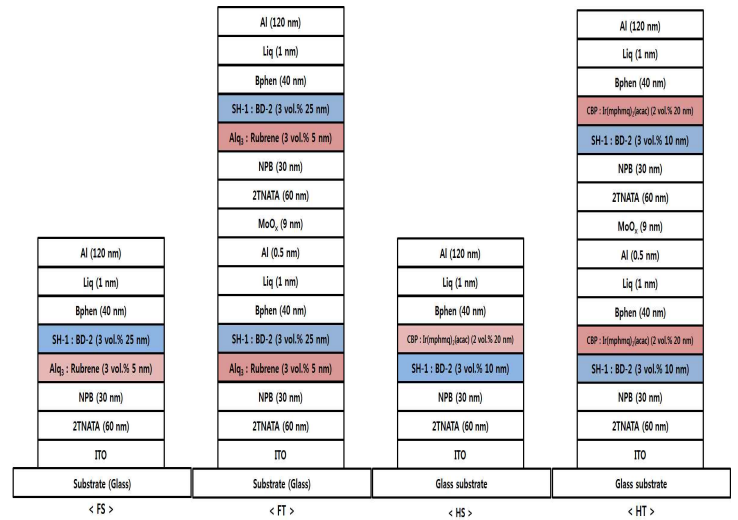


Fig. 1. Structure of OLEDs.

단일구조와 ITO / 2-TNATA / NPB / EML / Bphen / Liq / Al / MoO_x / 2-TNATA / NPB / EML / Bphen / Liq / Al의 적층구조로 발광층의 구성을 변화시켜 제작하였다. FS 소자와 FT 소자의 발광층으로는 Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium) : Rubrene (5,6,11,12-tetraphenyltetracene) (3 vol.% 5 nm) / SH-1 : BD-2 (3 vol.% 25 nm)를 사용하였고, HS 소자와 HT소자의 발광층으로는 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 10 nm) / CBP (N,N'-Dicarbazolyl-4,4'-biphenyl):Ir(mphmq)₂(acac)(Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)-4-methyl-quinoline](acetylacetonate)iridium(III))(2 vol.% 20 nm)을 사용하여 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

그림 2는 제작한 백색 OLED의 인가전압에 대한 전류밀도를 나타낸 것이다. 단일구조 형광 소자(FS)가 단일구조 혼합 소자(HS)의 전류밀도에 비하여 높게 나타났다. 적층구조 형광 소자(FT)와 적층구조 혼합 소자

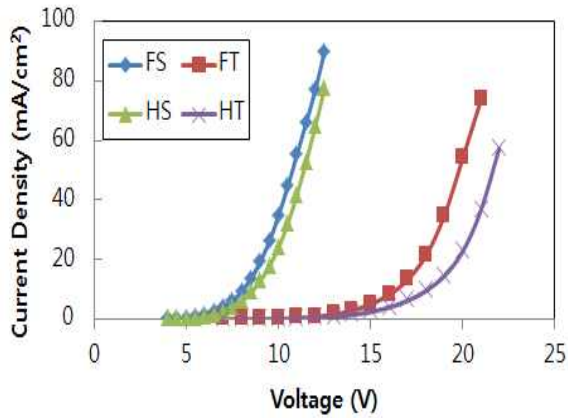


Fig. 2. Current density vs. applied voltage characteristics for OLEDs of 4 types.

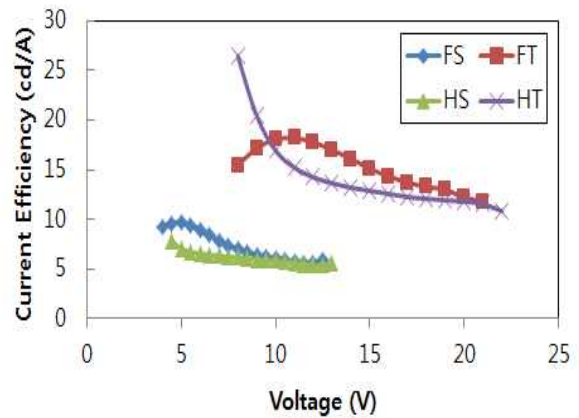


Fig. 4. Current efficiency vs. applied voltage characteristics for OLEDs of 4 types.

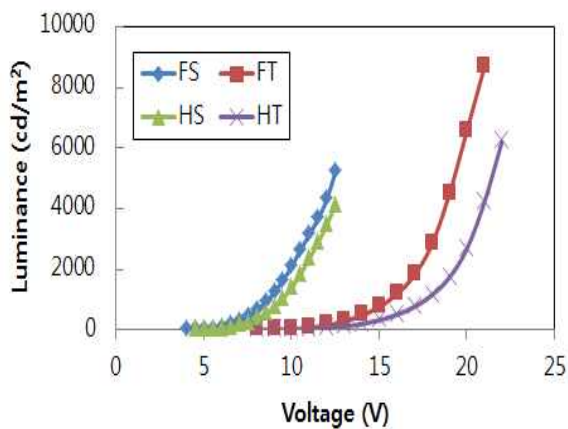


Fig. 3. Luminance vs. applied voltage characteristics for OLEDs of 4 types.

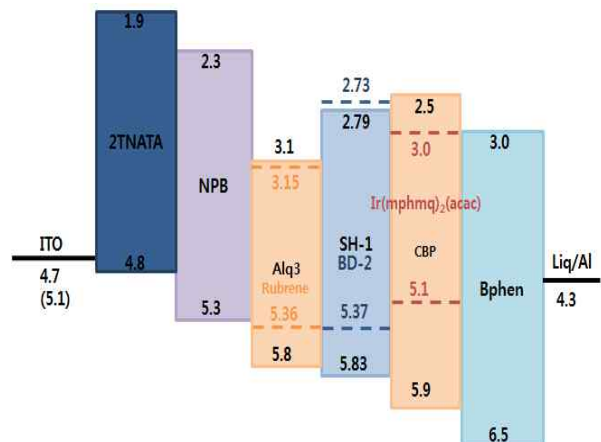


Fig. 5. The energy levels for OLEDs.

(HT)에서도 유사한 현상으로 혼합 소자에서 전류밀도가 낮아졌다. 혼합 소자와 비교하여 형광 소자에서 전류밀도가 높게 나타나는 현상은 OLED 소자 제작을 위하여 사용한 정공주입층(2TNATA), 정공수송층(NPB) 및 전자수송층(Bphen) 물질이 형광 소자에 적합하게 설계된 결과이다. 적층구조 소자들(FT, HT)은 단일구조 소자들(FS, HS)과 비교하여 전류밀도가 감소하였다. 이것은 단일 소자와 같은 전압을 인가하였을 때 적층구조에서는 두께가 증가하였기 때문에 전기장이 낮아져서 전류밀도의 값이 낮아지는 것이다.

그림 3은 제작한 백색 OLED의 인가전압에 대한 발광휘도를 나타낸 것이다. 발광층으로 형광 물질을 사용한 단일구조(FS)와 적층구조(FT)소자가 형광 물질과

인광물질을 혼합하여 사용한 단일구조(HS)와 적층구조(HT)보다 휘도가 높게 나타나 전류밀도와 유사한 경향을 나타내었다.

그림 2와 그림 3에서 적층구조의 소자들(FT, HT)은 단일구조 소자들(FS, HS)과 비교하여 전류밀도는 낮아졌지만, 같은 전류밀도에서의 발광 휘도는 증가하였다. 적층구조 OLED의 경우 전하 생성층에서 전자와 정공이 생성되어 동일한 발광층을 사용한 단일구조 소자와 비교하여 전류밀도는 낮아지지만 발광 휘도는 증가하게 되는 것이다.

그림 4는 제작한 백색 OLED의 인가전압에 대한 전류 발광효율을 나타낸 것이다. 단일구조 형광 소자(FS), 적층구조 형광 소자(FT), 단일구조 혼합 소자(HS), 적층구조 혼합 소자(HT)의 최대 전류발광효율

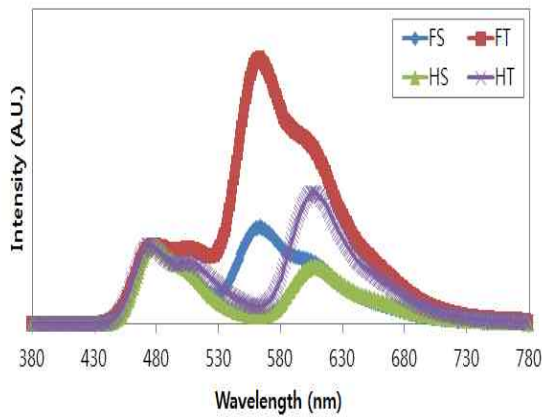


Fig. 6. The electroluminescent spectra for OLEDs of 4 types.

은 각각 9.7, 18.2, 7.8, 26.4 cd/A를 나타내었다. 단일구조 형광 소자(FS)에서 적층구조 형광 소자(FT)로 적층이 되었을 때 약 2배 정도의 효율 증가를 나타내었고, 단일구조 혼합 소자(HS)에서 적층구조 혼합 소자(HT)로 적층이 되었을 때에는 2배 이상의 효율 증가를 나타내었다. 따라서 적층 소자인 경우 동일한 발광층을 사용한 단일 소자와 비교하여 2배 이상의 효율 증가를 나타내었다.

그림 5는 제작한 OLED들의 에너지 준위를 나타낸 것이다 [9-11]. 형광 소자들(FS, FT)은 적색 발광층이 앞쪽에 증착되어 정공 수송층에서 적색 형광 모체로 정공 이동시 0.5 eV, 혼합 소자들(HS, HT)은 청색 발광층이 앞쪽에 증착되어 정공 수송층에서 청색 형광 모체로 정공 이동 시 0.53 eV로 형광에서 혼합소자로 변화하면서 0.03 eV의 에너지 장벽이 증가하였다. 또한 형광 소자의 전자 수송층에서 청색 형광 모체로 전자 이동시 0.21 eV의 에너지 장벽을 갖고 혼합 소자는 전자 수송층에서 적색 인광 모체로 전자 이동 시 0.5 eV의 에너지 장벽을 갖고 있어 형광 소자에서 혼합 소자로 변화할 때 전자는 0.29 eV의 에너지 장벽이 증가하였다. 이와 같이 청색 형광과 적색 인광 물질을 사용한 혼합 소자는 형광 물질만을 사용한 소자와 비교하여 발광층의 HOMO와 LUMO 준위의 에너지 장벽이 증가하여 이송자의 불균형이 일어나게 되어 전류와 발광 휘도, 전류 발광 효율이 낮아지게 되었다.

그림 6은 1,000 cd/m²에서 각 소자에 대한 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단일구조 형광 소자(FS)는 적색 발광층이 앞쪽에 적층되어 있다. 따라서 적색 발광층에서 청색 발광층으로 이동하는 정공들은 청색

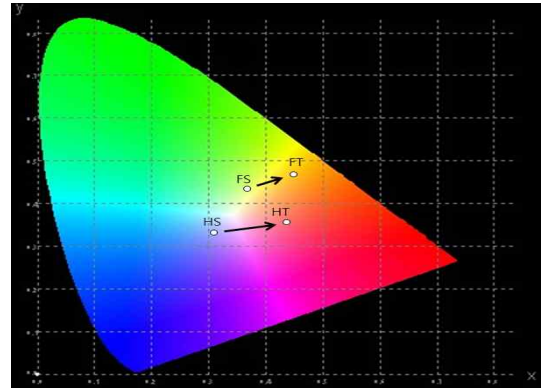


Fig. 7. Variation of CIE (x, y) coordinates for OLEDs of 4 types at 1,000 cd/m².

발광층의 HOMO 준위가 높아 에너지 장벽으로 인하여 이동이 지연되지만, 청색 발광층에서 적색 발광층으로 이동하는 전자들은 LUMO 준위가 적색 발광층이 더 낮기 때문에 에너지 장벽 없이 적색 발광층으로 이동하여 재결합 영역이 적색 발광층 영역에서 생성된다. 이와 같이 재결합 영역이 적색 발광층 부근에서 생성되어 청색의 발광 강도보다 적색 발광 강도가 높게 나타나게 된다. 단일구조 혼합 소자(HS)는 청색 발광층이 앞쪽에 적층되어 있어 청색 발광층에서 적색 발광층으로 이동하는 정공들은 적색 발광층의 HOMO 준위가 높아서 에너지 장벽으로 인한 에너지 전이가 지연되지만, 적색 발광층에서 청색 발광층으로 이동하는 전자들은 LUMO 준위가 청색 발광층이 더 낮기 때문에 에너지 장벽이 존재하지 않아 재결합 영역이 청색 발광층에서 생성되게 된다. 이와 같이 재결합 영역이 청색 발광층 부근에서 생성되어 청색의 발광 강도가 적색 발광 강도보다 높게 나타났다. 단일구조 형광 소자(FS)와 동일한 발광층을 사용하여 제작한 적층구조 형광 소자(FT)는 단일구조 형광 소자(FS)와 비교하여 적색의 발광 강도가 증가하였다. 이 현상은 두 발광층 모두 적색이 앞쪽에 적층되어 있어 뒤쪽에 적층되어 있는 청색 발광층에서 발광한 청색 파장의 일부를 적색 발광층이 흡수하여 다시 적색 발광하게 되어 청색의 발광 강도는 낮아지고 적색의 발광 강도는 높아진 것이다. 단일구조 혼합 소자(HS)는 청색과 적색의 발광 강도가 비슷하게 나타났지만 같은 발광층을 사용하여 적층한 적층구조 혼합 소자(HT)는 단일구조 혼합 소자(HS)와 비교하여 적색 발광 강도가 증가한 것을 알 수 있다. 혼합 소자의 경우 두 개의 발광층 모두

Table 1. Emission characteristics for OLEDs of 4 types.

	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)
FS	89.3	9.7	5,211	(0.385, 0.435)	(0.376 ± 0.01, 0.43 ± 0.005)
FT	73.4	18.2	8,668	(0.442, 0.473)	(0.44 ± 0.002, 0.472 ± 0.001)
HS	92.5	7.8	5,137	(0.315, 0.333)	(0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003)
HT	57.3	26.4	6,207	(0.446, 0.364)	(0.448 ± 0.017, 0.363 ± 0.001)

청색 발광층이 아래에 적층되어 있다. 그러나 위쪽에 적층되어있는 청색 발광층에서 발광한 청색 파장의 일부를 아래쪽 발광층에 적층되어 있는 적색 발광층이 흡수하여 적색 발광을 방출하기 때문에 혼합 소자 역시 형광 소자와 마찬가지로 청색 발광 강도가 낮아지고 적색 발광 강도가 높아지는 것이다. 이것으로 단일 소자와 동일한 발광층을 사용하여 백색 발광 적층 소자를 제작하면 청색과 적색 발광층의 순서와 상관없이 단일 소자에 비하여 적색 발광 강도가 강하게 나타나는 것을 알 수 있다.

그림 7은 1,000 cd/m²에서 4 가지 형태의 OLED에 대한 색변화를 나타낸 것이다. 1,000 cd/m²에서 단일 구조 형광 소자(FS)는 (0.385, 0.435)의 색좌표를 나타내었고 적층구조 형광 소자(FT)에서는 (0.442, 0.473)의 색좌표를 나타내어 단일 소자와 같은 발광층을 갖는 적층 소자에서 색좌표가 적색 쪽으로 이동하였다. 단일구조 혼합 소자(HS)의 색좌표는 (0.315, 0.333)로 청색 계열의 백색을 나타내었지만 동일한 발광층을 사용한 적층구조 혼합 소자(HT)에서는 (0.446, 0.364)로 색좌표가 주황색 쪽으로 이동된 백색을 나타내었다.

그림 8은 500 cd/m²에서부터 3,000 cd/m²까지의 색좌표를 나타낸 것이다. 발광휘도가 500 ~ 3,000 cd/m²까지 변화할 때 단일구조 형광 소자(FS), 적층구조 형광 소자(FT), 단일구조 혼합 소자(HS), 적층구조 혼합 소자(HT)는 (0.376 ± 0.01, 0.43 ± 0.005), (0.44 ± 0.002, 0.472 ± 0.001), (0.315 ± 0.011, 0.331 ± 0.003), (0.446 ± 0.017, 0.363 ± 0.001)로 안정된 색 변화를 보여주었다. 형광 발광층으로 제작된 단일구조 형광 소자(FS)와 적층구조 형광 소자(FT)에서 적층구조 형광 소자(FT)가 단일구조 형광 소자(FS)보다 색 안정성이 향상된 것을 알 수 있었다. 인광과

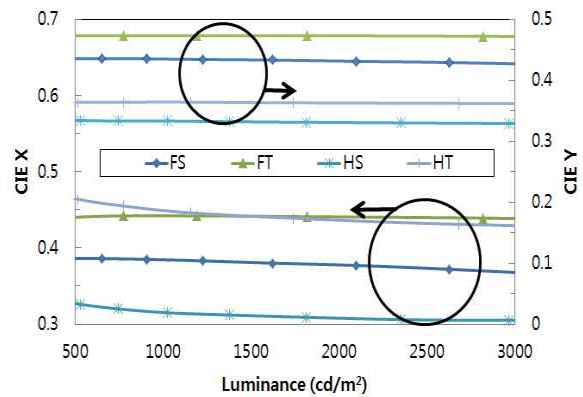


Fig. 8. CIE (x, y) coordinates for OLEDs of 4 types from 500 to 3,000 cd/m².

형광 발광층이 혼합되어 제작된 단일구조 혼합 소자(HS)와 적층구조 혼합 소자(HT)들은 유사한 정도의 색안정성을 나타내었다.

표 1은 백색 OLED의 발광 특성을 정리한 것이다. 적층구조 형광 소자(FT)가 같은 발광층을 갖는 단일구조 형광 소자(FS)의 전류 발광 효율 9.7 cd/A보다 높은 18.2 cd/A로 약 두 배의 효율증가를 나타내었다. 색좌표는 1,000 cd/m²에서 단일구조 형광 소자(FS)는 (0.385, 0.435), 적층구조 형광 소자(FT)는 (0.442, 0.473)로 적색 방향으로 색좌표가 이동하였다. 단일구조 혼합 소자(HS)의 최대 전류 발광 효율이 7.8 cd/A, 적층구조 혼합 소자(HT)의 최대 전류 발광 효율은 26.4 cd/A로 단일구조 혼합 소자(HS)와 비교하여 2배 이상 증가하였고, 색좌표는 단일구조 혼합 소자(HS)가 (0.315, 0.333), 적층구조 혼합 소자(HT)가 (0.446, 0.364)로 형광 소자와 유사하게 적색 방향으로 이동한 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 백색 소자를 제작함에 있어 적층에 의해 효율은 향상되었지만

발광층의 적층 순서와 상관없이 적색 발광이 강해져 색이동이 일어나는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 형광 소자는 발광층으로 Alq₃ : Rubrene (3 vol.% 5 nm) / SH-1 : BD-2 (3 vol.% 25 nm)를 사용하여 단일 소자와 적층 소자를 제작하였다. 적층구조 형광 소자는 전류 발광 효율이 18.2 cd/A로 단일구조 형광 소자 9.7 cd/A와 비교하여 약 2배 정도의 발광 효율 향상을 나타내었다. 1,000 cd/m²에서 적층구조 형광 소자는 (0.442, 0.473)의 CIE 색좌표로, 단일구조 형광 소자의 CIE 색좌표 (0.385, 0.435)보다 적색 방향으로 이동하였다. 500 ~ 3,000 cd/m²에서 적층구조 형광 소자는 (0.44 ± 0.002, 0.472 ± 0.002)였고, 단일구조 형광 소자에서는 (0.376 ± 0.01, 0.43 ± 0.005)의 색이동이 나타났다. 혼합 소자는 발광층으로 SH-1 : BD-2 (3 vol.% 10 nm) / CBP : Ir(mphmq)₂(acac) (2 vol.% 20 nm)로 단일 소자와 적층 소자를 제작하였다. 적층구조 혼합 소자는 최대 전류 발광 효율이 26.4 cd/A로 단일구조 혼합 소자 7.8 cd/A와 비교하여 두 배 이상 증가하였다. 1,000 cd/m²에서 적층구조 혼합 소자는 (0.446, 0.364)의 색좌표로, 단일구조 혼합 소자의 색좌표 (0.315, 0.333)보다 적색의 발광 강도가 강해져 적색 방향으로 이동하였다.

형광 소자와 혼합 소자 모두 적층 소자로 제작하였을 때 같은 발광층을 갖는 단일 소자와 비교하여 2배 이상으로 효율이 향상되었고, 적색 발광이 강해져 적색 방향으로 색 이동이 나타났다.

REFERENCES

- [1] Y. S. Kang, *J. KIIEE.*, **26**, 44 (2012).
- [2] Y. R. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **440**, 908 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04645>]
- [3] J. Kido, K. Hongawa, and K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815 (1994). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.111023>]
- [4] B.W.D'Andrade and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 1585 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400684>]
- [5] Z. L. Zhang and X. Y. Jiang, *Thin Solid Films*, **363**, 61 (2000). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01004-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01004-4)]
- [6] Z. L. Zhang and X. Y. Jiang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 3083 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/20/313>]
- [7] S. Y. Liu and J. S. Huang, *Thin Solid Films*, **363**, 294 (2000). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01017-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01017-2)]
- [8] Z. G. Liu and H. Nazare, *J. Synthetic Metals*, **111**, 47 (2000).
- [9] C. S. Park and S. H. Ju, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **48**, 115 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.3.115>]
- [10] Y. H. Son, M. J. Park, and J. H. Kwon, *Organic Electronics*, **14**, 1183 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2013.01.019>]
- [11] D. Liu, R. Yang, and R. Wang, *Dyes and Pigments*, **98**, 317 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.03.025>]