論文2002-39TE-1-2

청색 유기발광소자 제작 및 특성분석에 관한 연구

(A Study on the Fabrication and Characteristic Analysis of Blue Organic Light Emitting Devices)

金 仲 淵 *, 盧 柄 奎 **, 姜 明 求 ***, 吳 煥 述 ****

(Jung-Yeoun Kim, Byeong-Gyu Roh, Myung-Koo Kang, and Hwan-Sool Oh)

요 약

본 논문은 청색 유기 EL 소자를 진공증착법으로 제작하여 그 특성을 분석하였다. 발광층 물질(Alq_3)에 게스트물질(Type I-TPB와 Type II-DPA)의 도핑농도(0.5~2 wt%)를 변화시켜 청색발광소자를 제작하여 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. Alq_3에 도펀트의 농도를 증가함에 따라 청색에 해당하는 색좌표 점으로 이동하였다. Type I이 Type II의 경우보다 동작개시전압 및 구동전압이 낮게 나타났으며 휘도에서는 Type II가 밝게 나타났다. Alq_3에 DPA(2wt%)를 도펀트로 사용한 소자의 경우 인가전압 15V에서 휘도는 1282cd/m^2, 최대발광 파장은 476nm, 색좌표는(0.1273, 0.0672)으로 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract

In this thesis, blue emission organic light emitting devices were fabricated by using vacuum deposition method. Two types of device were employed to realize blue emission. Type I had an emitting layer containing TPB-doped Alq3 and type II had an emitting layer containing DPA-doped Alq3. The variable dopant concentration was 0.5~2 wt%. The electrical and optical characteristics of these devices have been investigated. The more dopant concentration increased, the nearer the blue coordinate. Type I than type II had a lower turn on voltage and driving voltage. The emission luminescence of type II was brighter than that of type I. When we applied 15V to type II with DPA(2wt%)-doped Alq3, we have achived the emission luminescence of 1282cd/㎡, the emission wavelength of 476nm and the blue emission CIE coordination of (0.1273, 0.0672)

* 正會員, SK텔레콤
(SK Telecom.)
** 正會員, ㈜現代디스플레이테크놀로지
(Hyundai Display Technology Inc.)
*** 正會員, 極東情報大學 電子通信科
(Dept. of Electronics and telecommunications, Keuk-Dong College)
*** 正會員, 建國大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics Engineering, Kon-Kuk University)
※ 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R02-2000-00255)지원으로 수행되었음.
接受日字:2001年9月20日, 수정완료일:2002年2月23日

Ⅰ. 서 론

21세기에 들어서면서 정보화 사회에로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제약 없이 주고받을 수 있는 정보표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대하고 있다. 현재는 CRT가 표시장치의 주류를 형성하고 있으나 인간공학적, 환경 친화적, 고기능화 등에 부합할 수 있는 FPD(Flat Panel Display)로 점차 비중이 옮겨가고 있는 추세이다.[1] 저전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광시야각, 그리

고 빠른 응답속도 등의 장점을 가진 새로운 평판 디스플레이인 유기 EL(Organic Electroluminescence) 디스플레이는 차세대 평판 디스플레이중의 하나로서 최근 2-3년 동안 일본과 유럽, 미국 등에서 그 실용화에 박차를 가하고 있으며 국내에서도 기업, 연구소를 중심으로 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.[2-3]

유기 EL은 유기물 저분자 또는 고분자 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합하여 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생되는 현상으로 1963년 Pope등에 의해 anthracene의 단결정에서 처음 발견되었다.[4] 그 후 1987년에 Eastman Kodak사의 Tang등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq_3와 TPD라는 이중층 단분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광소자를 제작한 이후로 단분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 노력이 본격적으로 시작되었으며 또한 1990년에는 영국 Cambridge 대학에서 PPV라는 고분자물질을 발광체로 사용한 박막소자로부터 EL 특성을 발견하여 고분자를 이용한 유기EL 디스플레이를 개발하려는 연구가 시작되었다.[5-7] 제품화기술의 개발은 재료물질의 효율성과 공정성숙도의 측면에서 앞서 있는 저분자 유기 EL 분야에서는 일본을 중심으로, 물질의 안정성과 공정 간편성에서 장점이 있는 고분자 유기 EL 분야는 유럽과 미국을 중심으로 진행되고 있다. 또한 기존에 알려진 유기 EL의 기본 소자구조 및 기능이 변환된 SOLED(Stacked OLED), TOLED(Transparent OLED), FOLED(Flexible OLED)과 같은 새로운 개념의 기술도 속속 선보이고 있다.[8] 현재는 소자의 효율이나 휘도를 향상시키기 위한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 또한, 발광재료에 색소재료를 도핑시켜 다양한 색을 발광시키거나, 전극으로부터 전하의 주입효율을 높이기 위해 다양한 음극과 양극용 금속의 연구와 발광재료나 전하의 주입이 용이한 재료 등의 설계 등이 활발히 연구되고 있다.[9]

본 연구에서는 청색유기발광소자를 진공증착법으로 제작하였으며 발광휘도를 향상시키기 위해 발광층의 발광재료에 색소재료로 TPB와 DPA를 도핑량의 변화에 따른 실험을 통하여 DPA(2wt%)를 색소물질로 사용한 소자의 경우 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻었다.

Ⅱ. 실 험

소자제작을 위한 정공주입층, 정공수송층, 정공장벽층, 전자수송층, 발광층, 음극전극은 모두 진공증착기로 진공증착하였으며 진공도는 10^{-7} torr로 유지하였다. 모든 실험은 클래스 5,000인 청정실에서 실시하였으며, 온도는 19℃로 일정하게 유지하였고 습도는 25%였다. 소자 제작에 사용된 진공증착기는 두 개의 전류 공급 장치를 갖고 있으며, 회전 펌프로 5×10^{-4}torr의 초기 진공도를 유지한 후 확산 펌프로 10^{-7}torr의 고진공도를 유지하였다.

본 연구에서는 청색유기발광소자의 발광층에서의 호스트물질과 게스트물질의 도핑량에 따른 전기적, 광학적 특성을 조사하기 위하여 표 1과 같이 소자를 분류하여 실험하였다.

표 1. 도펀트 양에 따른 소자 분류
Table 1. The device classification of as a function of dopant concentration.

Device	Host	Guest	
Type Ⅰ	Alq_3	TPB	**0.5wt%**
			1wt%
			2wt%
Type Ⅱ		DPA	**0.5wt%**
			1wt%
			2wt%

본 실험에서 제작된 소자의 단면구조는 그림 1과 같이 양극전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공장벽층/전자수송층/음극전극으로 이루어져 있으며 각 층의 증착두께는 양극전극 1200Å, 정공주입층과 정공장벽층은

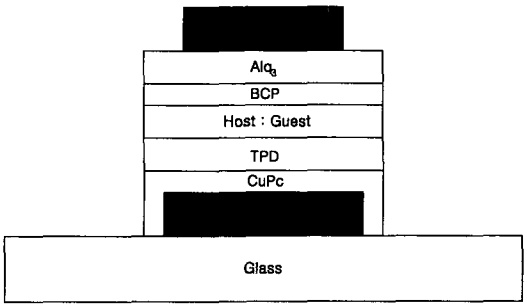


그림 1. 청색 유기발광소자의 구조
Fig. 1. Structure of blue OLED.

50Å이내, 정공수송층은 약 250Å, 발광층은 도핑량과 물질에 따라 500~600Å, 전자수송층은 약 500Å, 음극 전극의 경우 약 500Å으로 이루어져 있다.

소자제작에서 양극으로는 유리기판 위에 코팅된 ITO를 사용하였다. ITO의 두께는 1200Å±10%이며, 면저항(sheet resistance)은 20Ω/□이다. 먼저 유리 기판에 고정시키기 위해 ITO를 2.5㎝×2.5㎝로 절단하였으며 음극전극과의 접촉을 피하기 위해 6㎜×2.5㎝로 식각(etching)하였다. 사진 공정에 들어가기 전에 ITO 표면에 붙어 있는 불순물을 제거하기 위해 탈이온수가 들어있는 초음파 세척기로 10분간 세척한 후, 메탄올과 에탄올로 세척하였다. 사진 공정에서 접착력을 높이기 위해 먼저 HMDS(hexamethidisilane)를 도포하고, 양성 감광액 AZ7220 1㎖로 스핀코터를 사용하여 약 2㎛ 두께의 감광막을 형성하였다. 노광은 수은 램프를 이용하여 자외선을 12초 동안 쬐어 주었다. AZ700 100% 용액에서 현상작업을 70초 동안 하였으며, 60℃의 오븐에서 30분동안 베이킹하였다. PR제거제(Stripper) AZ700으로 30분간 처리 해줌으로써 원하는 패턴을 얻을 수 있었다. 양극전극에서 발광층으로의 원활한 정공수송을 위한 정공주입층과 정공수송층으로는 시그마 알드리치社의 분말가루 형태의 CuPc와 TPD를 사용하였으며 본 실험에서 사용한 TPD물질의 경우 순도는 99%이고 분자량은 358.49g이며 녹는점은 207~209℃이다. TPD의 이온화 포텐셜(IP)은 5.5eV이고, 전자 친화도(Ea)는 2.3eV이다. TPD의 경우 다른 유기물에 비해 녹는점이 낮기 때문에 예열을 충분히 한 후 전류를 천천히 공급하였으며 양질의 막을 얻기 위하여 충분히 예열을 한 후 약 250Å의 두께를 얻을 수 있도록 510초 동안 증착하였다. 발광층에 사용된 Alq3, TPB, BCP 모두 시그마 알드리치社의 분말가루 형태의 제품을 사용하였다. 발광층은 두가지 유기 물질을 동시에 증착시켜야 하기 때문에 먼저 두 물질의 증착 시간을 동일하게 해 주어야 한다. 호스트 물질과 게스트 물질 중 어느 한 물질이 먼저 증착이 된다면 도핑의 효과가 없기 때문에 두 물질을 동시에 증착시켜야 원하는 결과를 얻을 수 있었다. 호스트 물질인 Alq_3의 경우 약 500Å의 두께로 제작하기 위하여 공급전류를 조절하였으며 도펀트로 사용한 TPB과 DPA를 첨가하였을 때 발광층의 두께는 약 500~600Å가 되도록 조절하였다. 호스트 물질인 Alq_3의 경우 액체 상태를 거치지 않고 바로 승화가 되는 성질을 가지고 있어서 증착시간을 짧게 할 경우 물질의 튀는 현상이 발생한다. 발광층에 사용된 모든 유기물 재료는 텅스텐 보트로부터 15㎝높이에서 증착을 실시하였으며 진공 상태는 10^{-7} torr였다. 유기물층 내에 전자를 공급해 주는 음극전극은 시그마 알드리치社의 wire형의 알루미늄을 사용하여 진공 증착하였다. 알루미늄의 순도는 99.99%, 일함수는 4.28eV이고 녹는점은 600℃이다. 유기물 증착시 사용한 알루미나 도가니를 사용하지 않고 텅스텐 보트 위에 시료를 놓고 증착하였다. 그림 2는 개략적인 소자의 공정도이다.

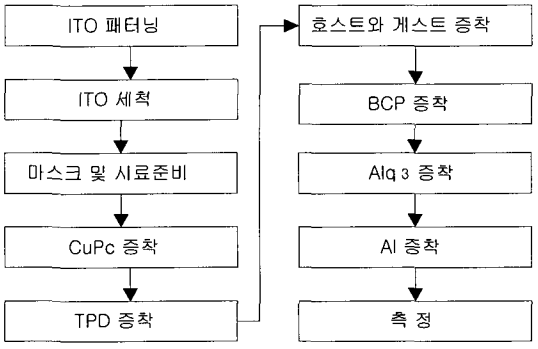


그림 2. 소자의 공정 순서도
Fig. 2. Flow-Chart of device.

Ⅲ. 측정 및 결과고찰

1. 전류-전압-광출력(I-V-L) 특성

그림 3과 그림 4에는 Alq3를 호스트로 사용하고 TPB를 도펀트로 사용한 Type I 소자들의 전류-전압 특성과 광출력-전압 특성을 나타내었다. 전류가 흐르기 시작하는 동작개시전압은 TPB의 도핑량에 따라 약 2V~4V에 분포하고 있으며 TPB의 도핑량이 증가할수

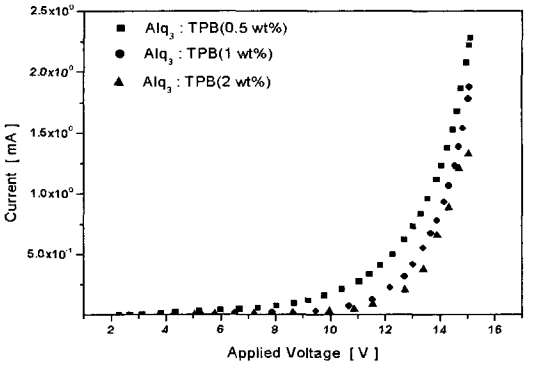


그림 3. Type I 소자들의 전압- 전류 특성
Fig. 3. Voltage-current characteristics of Type I devices.

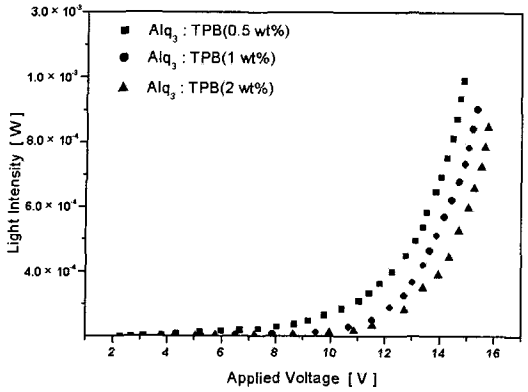


그림 4. Type I 소자들의 광출력-전압 특성
Fig. 4. Light intensity-voltage characteristics of Type I devices.

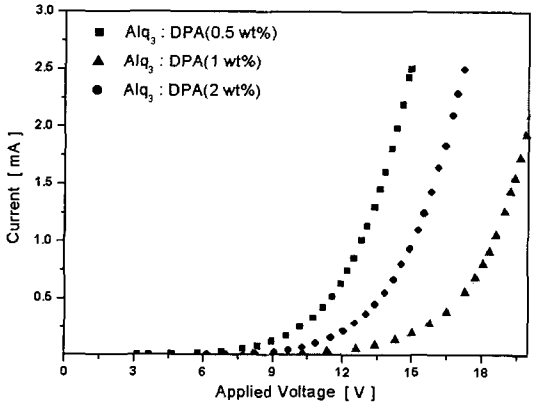


그림 5. Type II 소자들의 전압- 전류 특성
Fig. 5. Voltage-current characteristics of Type II devices.

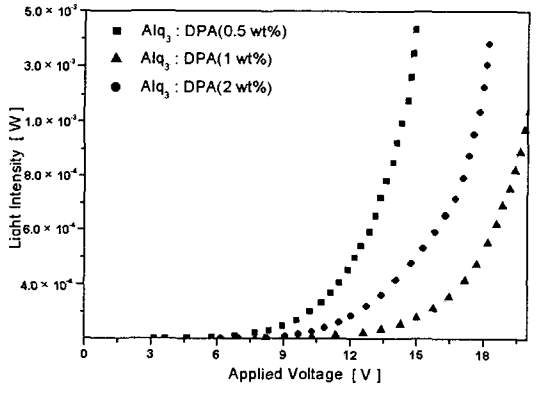


그림 6. Type II 소자들의 광출력-전압 특성
Fig. 6. Light intensity-voltage characteristics of Type I devices

록 동작개시전압도 높아진다. 구동전압은 TPB의 도핑량에 따라 약 10V~14V를 나타내고 있으며 TPB의 도핑량이 증가할수록 구동전압도 높아진다.

그림 5 그림 6에는 Alq_3를 호스트로 사용하고 DPA를 도펀트로 사용한 TypeII 소자들의 전류-전압 특성과 광출력-전압 특성을 나타내었다. DPA를 도펀트로 사용한 소자들의 경우 Type I 소자와 비교하였을 때, 동작개시전압이 약 3V~8V로 Type I 에 비해 약간 높게 나타났고, DPA의 도핑량이 증가할 수록 동작개시전압도 높아진다. 구동전압은 약 12~16V로 Type I 에 비해 넓은 전압분포를 보이고 있으며, Type I 과 마찬가지로 DPA의 도핑량이 증가할수록 구동전압도 높게 나타났다.

2. 전계 발광(Electroluminescence) 특성

제작된 유기발광소자의 EL 측정은 Minolta社의 CS-1000을 사용하였다. Alq_3에 도펀트로 TPB를 첨가한 소자의 중량비에 따른 EL 스펙트럼을 그림 7에 나타내었

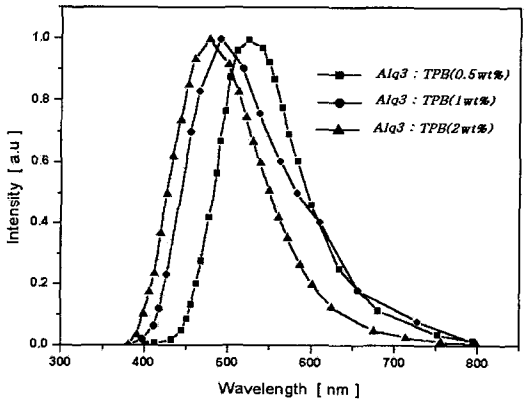


그림 7. Type I 소자들의 EL 스펙트럼
Fig. 7. EL spectrum of Type I devices.

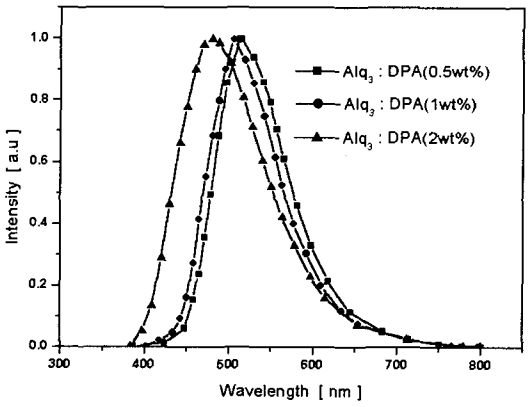


그림 8. Type II 소자들의 EL 스펙트럼
Fig. 8. EL spectrum of Type II devices.

다. 최대 발광파장 대역은 473nm~508nm를 나타냈으며 첨가한 도핑량이 증가할수록 발광파장이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있으며 이는 두 물질의 PL 특성이 결합되기 때문이다. Alq_3에 도펀트로 DPA를 첨가한 소자의 중량비에 따른 EL 스펙트럼을 그림 8에 나타내었다. 최대 발광파장 대역은 476nm~508nm를 나타냈으며 Type I 소자와 마찬가지로 첨가한 도핑량이 증가할수록 발광파장이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

3. 휘도 측정

제작한 소자의 휘도는 Minolta社의 CS-1000을 사용하여 측정하였다. 표 2는 제작된 소자들의 휘도를 비교하였다. Alq_3에 DPA를 도펀트로 사용한 소자들의 경우 15V의 인가전압에서 약 1100cd/㎡ 이상의 휘도를 나타낸 반면 도펀트로 TPB를 사용한 소자들의 경우 약 800cd/㎡ 정도 이하의 낮은 휘도를 나타내었다

표 2. Type I, II의 휘도 비교
Table 2. The emission luminescence of Type I and II.

발광층에 따른 소자구분		휘도 (at 15V)
Type I	Alq_3:TPB(0.5wt%)	452 cd/m^2
	Alq_3:TPB(1wt%)	602 cd/m^2
	Alq_3:TPB(2wt%)	803 cd/m^2
Type II	Alq_3:DPA(0.5wt%)	1108 cd/m^2
	Alq_3:DPA(1wt%)	1203 cd/m^2
	Alq_3:DPA(2wt%)	1282 cd/m^2

4. 색좌표 측정

그림 9와 10은 Alq_3를 호스트로 사용하였을 때의 색좌표로서 TPB나 DPA 도핑량이 증가할수록 점점 청색 영역으로 이동하였다. Type I의 경우 색좌표는 도핑량이 증가함에 따라 (0.2237, 0.4167), (0.0973, 0.2821), (0.1492, 0.0463) 을 나타내었으며, Type II의 경우도 도핑량이 증가함에 따라 (0.2136, 0.4197), (0.1812, 0.3361), (0.1273, 0.0672) 을 나타내었다.

TPB를 도펀트로 사용한 Type I 소자의 경우 2wt%를 첨가한 소자에서 473nm의 가장 단파장의 청색 발광을 나타내었으며, DPA를 도펀트로 첨가한 Type II 소자의 경우 2wt%를 첨가한 소자에서 최대발광파장이 476nm를 나타내었다. 유기물 발광소자에서 형광색소

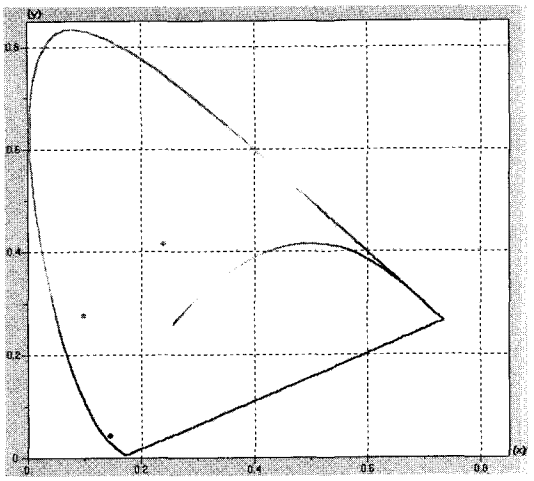


그림 9. Type I 소자들의 색좌표
Fig. 9. The CIE coordination of Type I.

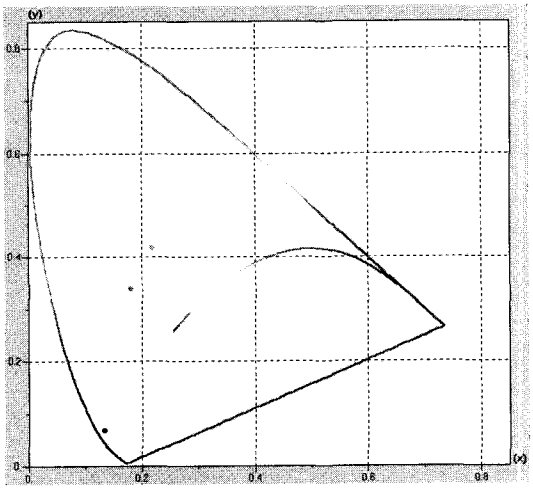


그림 10. Type II 소자들의 색좌표
Fig. 10. The CIE coordination of Type II.

의 양이 증가할수록 동작전압과 휘도가 일반적으로 증가하는데 본 실험에서도 동작전압은 도핑량이 증가할수록 전반적으로 높아졌고 광출력은 전압이 증가할수록 증가하였다. 휘도의 경우에는 제작된 소자들 중에서 DPA를 도펀트로 사용한 소자들이 TPB를 도펀트로 사용한 소자들보다 더 좋은 특성을 나타내었다.

그림 11에 호스트 물질인 Alq_3에 도펀트로 2wt%의 DPA를 동시 증착하여 제작한 소자의 실제 발광사진을 나타내었다. 발광 면적은 3×2 mm^{2}이고 공급전압 15V에서 휘도는 1282cd/m^2,. 최대발광 파장은 476nm, 색좌표는 (0.1273, 0.0672)으로 우수한 특성을 얻었으며 앞으로 형광색소의 농도 및 구조 그리고 단위공정을

최적화 한다면 실용성이 있는 유기발광소자를 구현할 수 있으리라 기대된다.

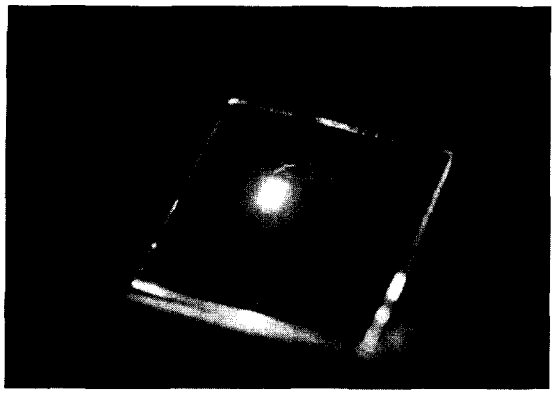


그림 11. 제작된 소자의 발광사진
Fig. 11. The Emission photograph of devices fabricated..

Ⅳ. 결 론

본 논문은 유기물 색소를 도펀트로 사용하여 청색 유기전계발광 소자를 제작하고 첨가한 도핑량에 따른 발광 소자의 전기적, 광학적 특성을 조사하여 고순도의 청색발광소자를 얻었다. 도펀트를 첨가하여 제작한 소자의 발광파장은 첨가한 도펀트의 종류와 량에 따라 473~508nm를 나타내었으며 도펀트의 량은 0.5wt%~2wt%로 조절하였다.

EL 측정 결과 TPB를 도펀트로 사용한 Type Ⅰ 소자의 경우 2wt%를 첨가한 소자에서 473nm의 가장 단파장의 청색 발광을 나타내었으며, DPA를 도펀트로 첨가한 Type Ⅱ 소자의 경우 2wt%를 첨가한 소자에서 최대발광파장이 476nm를 나타내었다. 동작 개시 전압이나 동작 전압의 경우에는 Type Ⅰ과 Type Ⅱ 모두 도핑량이 증가할수록 전반적으로 높아짐을 알 수 있었고 광출력 특성도 전압이 증가할수록 강하게 나타났다.

Alq3에 DPA(2w%)를 도펀트로 사용한 소자의 경우 인가전압 15V에서 휘도 1282cd/㎡, 최대발광파장 476nm, 색좌표(0.1273, 0.0672)의 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타내었다.

향후 계속하여 형광색소의 농도 및 구조를 적절히 조절하고 음극전극을 CsF/Al이나 다른 물질을 사용한다면 더욱 낮은 구동전압에서 높은 휘도와 효율을 갖는 유기발광소자를 구현할 수 있으리라 기대된다.

참 고 문 헌

[1] 박원석, "저분자 유기 EL display의 이해", 월간 반도체, No. 152, pp. 52~54, 10, 2000.

[2] P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Achieving Full-Color Organic Light-Emitting Devices for Lightweight, Flat-Panel Display", IEEE Transactions on Electron Device, Vol. 44, No. 8, pp. 1188, Aug, 1997.

[3] 최연수, 류한성, "유기 EL 디스플레이의 전망 및 과제", 대한 전자공학회지, Vol. 26, No. 2, pp. 30~32, 2, 1999.

[4] Koji Itano, Toshimitsu Tsuzuki, Hiromitsu Ogawa, Susan Appleyard, Martin R. Wills, and Yasuhiko Shirota, "Fabrication and Performance of a Double-Layer Organic Electroluminescent Device Using a Novel Starburst Molecule, 1, 3, 5-Tris [N-(4-diphenylaminophenyl) phenylamino]benzene, as a Hole-Transport Material and Tris(8-quinolinolato)aluminum as an Emitting Material", IEEE Transactions on Electron Device, Vol. 44, No. 8, pp. 1218, Aug, 1997.

[5] V. Bulovic, P. E. Burrows, and S .R. Forrest, "Molecular Organic Light-Emitting Devices" Semiconductor and Semimetals, Vol. 64, pp. 255~257, Vol 64, 3, 1999.

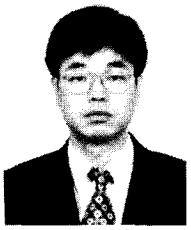
[6] Junji Kido, Chikau Ohtaki, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama and Katsutoshi Nagai, "1, 2, 4-Triazole Derivative as an Electron Transport Layer in Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 7A. pp. 917~920, July, 1993.

[7] Tetsuo Tsutsui, "Present Status and Future Prospect of Organic EL", 月刊 ディスプレイ 別冊, pp. 16~19, 10, 1999.

[8] Seizo Miyata, and Hari Singh Nalwa, Organic Electroluminescent Materials and Devices, Gordon and Breach Publishers, pp. 31~33, 1997.

[9] Florian Pschenitzka, and J. C. Sturm, "Three-Color organic light-emitting diodes patterned by masked dye diffusion", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 13, pp. 198~208, March, 1999.

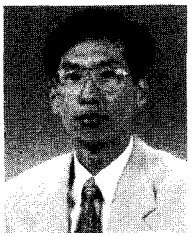
저 자 소 개



金 仲 淵(正會員)

1988년 2월 : 건국대학교 전자공학과 공학사. 1994년 2월 : 건국대학교 전자공학과 공학석사. 1996년 3월~현재 : 건국대학교 전자공학과 박사과정. 1988년 2월~1993년 7월 : 나우정밀 중앙연구소 근무. 1993년 7월~1996년 2월 : 현대전자 산전연구소 근무. 1996년 2월~현재 : SK텔레콤 단말기팀 근무. <주관심분야 : 반도체 소자, OLED 소자, 통신소자 및 시스템 등>

盧 柄 奎(正會員) 第36券 D編 第2號 參照



姜 明 求(正會員)

1988년 2월 : 건국대학교 전자공학과 공학사. 1991년 2월 : 건국대학교 전자공학과 공학석사. 1998년 8월 : 건국대학교 전자공학과 박사 박사. 1988년 1월~1998년 12월 : 삼성전자 근무. 1989년 8월~1990년 12월 : 한국과학기술연구원 위촉연구원 근무. 1991년 1월~1995년 2월 : 현대전자 반도체연구소 근무. 1995년 3월~현재 : 극동정보대학 전자통신과 조교수 근무. <주관심분야 : 반도체 소자, OLED 소자, 광소자 개발, 반도체 장비 등>

吳 煥 述(正會員) 第36券 D編 第2號 參照