

Bebq₂ 호스트에 RP-411을 선택 도핑한 2-파장 유기발광 다이오드

김민영 · 장지근*†

백석문화대학 인터넷정보학부, †단국대학교 전자공학과

2-Wavelength Organic Light-Emitting Diodes by selectively doping of RP-411 in the Host of Bebq₂

Min Young Kim and Ji Geun Jang*†

Division of Internet Information, Baesokseok Culture University, Cheonan, Chungnam 330-705, Korea

*Department of Electronics, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

ABSTRACT

New organic light-emitting diodes with structure of ITO/DNTPD/TAPC/Bebq₂/Bebq₂:RP-411/ET-137/LiF/Al using the selective doping of 5% RP-411 in a single Bebq₂ host in the two wavelength(green, red) emitter formation were proposed and characterized. In the experiments, with a 300Å-thick undoped emitter of Bebq₂, three kinds of devices with different thicknesses of 30Å, 40Å and 50Å in the doped emitter of Bebq₂:RP-411 were fabricated. The electroluminescent spectra showed two peak emissions at the same wavelengths of 511 nm and 622 nm for the fabricated devices. When the device with a 30Å-thick doped emitter is referred as “D-1”, the device with a 40Å-thick doped emitter is referred as “D-2” and the device with a 50Å-thick doped emitter is referred as “D-3”, the relative intensity of 622 nm to 511 nm at two wavelength peaks was higher in the D-2 and the D-3 than in the D-1. The devices of D-1, D-2 and D-3 showed the color coordinates of (0.43, 0.46), (0.46, 0.44) and (0.48, 0.43) on the CIE chart, respectively.

Key Words : Bebq₂, RP-411, WOLED, Selective Doping, Single fluorescent host, Luminance

1. 서 론

OLED(Organic Light Emitting Diodes)란 유기물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 디스플레이 소자로 저전력 구동, 자체발광, 얇은 시야각, 높은 해상도, 천연색 실현, 빠른 응답속도 등의 장점으로 인하여 다양한 정보표시장치와 여러 가지 광원에 활용되고 있다. 특히, 1994년 Kido에 의해 다층 구조를 이용한 유기발광다이오드가 발표된 이후[1] 단분자를 이용한 진공증착방식[2-4]과 고분자를 이용한 용액주조 방식의 유기발광 소자가 연구되어 왔다[5,6]. 하나의 소자가 2개 이상의 중심 발광 파장을 갖는 다파장 OLED는 컬러필터를 이용하여 천연색 디스플레이를 구현하기 위한 백색OLED나 여러 가지 용도의 조명에 응용될 수 있

다. 일반적으로 다파장 OLED는 중심 발광 파장의 혼합 수에 따라 3-파장과 2-파장 방식으로 구분할 수 있다. 예로, 백색 OLED는 보통 적·녹·청의 빛을 적절한 세기로 혼합하여 만들어지는 소자로 3-파장 사이의 혼합 비율을 조절하기 어렵고 발광 물질들의 경시변화가 달라 장시간 사용에서 안정적 동작을 얻기가 어렵다. 이에 따라 조명 분야에서는 최근 구성 물질의 수를 줄이고 발광색을 보색으로 나타내어 구조를 간단히 하고 경시효과를 개선한 2-파장 백색 OLED가 연구되고 있다[7,8].

본 연구에서는 조명 분야에 응용이 가능한 안정적이고 고효율인 새로운 2 색 발광 소자로, Bebq₂의 단일 모체에 RP-411을 5%의 체적비로 선택 도핑하여 녹색과 적색을 중심파장으로 하는 2-파장 OLED를 제작하고 그 특성을 평가하였다.

다층 유기물 구조를 갖는 소자 제작에서는 각각의 박막에 대한 적절한 재료의 설계가 중요하고, 전극과 유기물 사이의 계면상태도 우수하여야 한다[9,10]. 나

*E-mail : semicgk@dankook.ac.kr

아가 유기물이 산소나 습기의 노출에 의해 열화되는 것을 방지해야 한다[11,12]. 따라서 본 실험에서의 소자 제작은 유기 박막의 증착 단계에서부터 완성되기 까지 진공상태의 *in-situ* 공정으로 실시하였다.

2. 실험방법

소자 제작을 위한 기판으로는 면저항이 $10\ \Omega/\square$, 두께가 1500\AA 인 ITO가 코팅된 유리기판을 사용하였다. 먼저, ITO/glass를 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 크기로 자르고, ITO 패턴을 만들기 위해 AZ1512 감광액을 2500 RPM으로 30초간 회전 도포하고, 80°C 에서 20분간 soft baking하여 잔류 용제를 제거하였다. 이후, 패턴 마스크를 써어 자외선을 노광하고, AZ500 현상액으로 60초간 현상한 후, 120°C 에서 30분간 hard baking을 실시하였다. ITO의 식각은 60°C 의 MAS-02 용액을 사용하였으며, 아세톤을 사용하여 감광액을 완전히 제거한 후, 메탄올, 이소프로필 알코올, 탈이온수에서 순차적으로 초음파 세척을 하였다. 유기 박막을 증착하기 위한 전단계의 마지막 과정으로 시편을 질소 분위기에서 80°C , 10분간 건조시키고 glove 상자로 이동하였다.

유기 박막의 증착 전에 시편을 glove 상자에서 PT 실(Plasma Treatment Chamber)에 옮겨 2분간 플라스마(O_2/Ar 혼합비=2/1, RF 전력: 200 W) 처리하였다. OLED 제작에서 선행 플라스마 처리는 양극으로부터 정공주입 장벽을 낮추고, 표면 오염제거 및 ITO와 유기막과의 접착력을 개선시켜 준다. 유기 박막과 금속의 형성은 모두 $5 \times 10^{-8}\text{ Torr}$ 이하의 고진공 상태에서 *in-situ* 방식으로 증착하였다. 유기물 증착과정에서는 시료를 OC(organic chamber)로 옮기고, 600\AA 두께의 DNTPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolylamino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine] 정공주입 층(hole injection layer: HIL)과 200\AA 두께의 TAPC [1,1-bis-(di-4-poly-aminophenyl)cyclohexane] 정공수송 층(hole transport layer: HTL)을 형성하였다. 다음으로 Bebq₂를 증착하여 300\AA 두께의 형광층을 형성한 후 Bebq₂[bis(10-hydroxy-benzo(h)quinolinato)beryllium]와 RP-411[red phosphorescence material from SFC Co]을 1:0.05의 체적 비율로 co-evaporation 하여 시료 별로 30\AA (D-1), 40\AA (D-2), 50\AA (D-3) 두께의 형광층을 각각 형성하였다. 공정의 마지막 단계로 300\AA 두께의 ET-317[electron transport material from SFC Co] 전자 수송층(electron transport layer: ETL)을 증착한 후, 시료를 MC(metal chamber)로 옮겨 음극으로 10\AA 두께의 LiF와 1800\AA 두께의 Al을 순차적으로 형성하였다.

Fig. 1은 OLED 구조의 에너지 준위 다이어그램이며, Fig. 2는 호스트-도펀트 재료의 광 흡수 및 PL(photo-luminescence) 특성을 보여주고 있다.

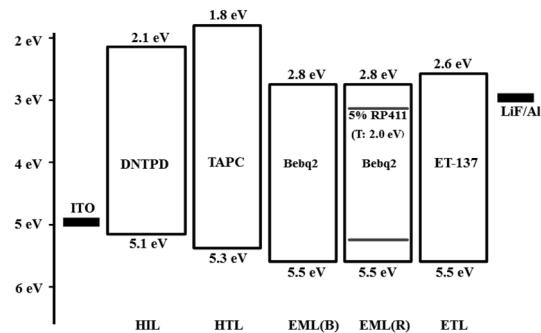


Fig. 1. Energy band diagram of the multi-layer OLED materials used in this work.

Fig. 2에서 호스트와 도펀트의 PL 중심 파장은 각각 498 nm와 624 nm로 나타났으며, 호스트의 PL 스펙트럼과 도펀트의 흡수 스펙트럼이 넓게 겹쳐 Bebq₂와 RP-411이 적절한 호스트-도펀트 시스템으로 구성되고

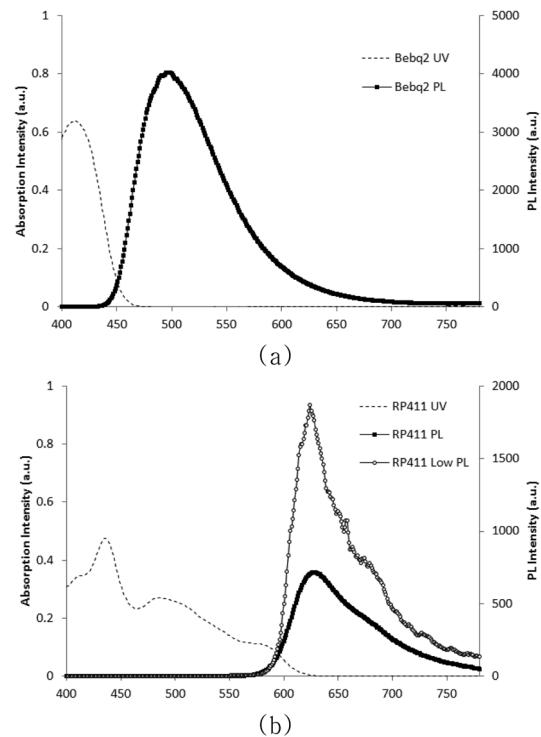


Fig. 2. The absorption spectrum and the PL emission spectrum of host(Bebq₂)-dopant(RP-411) materials in this work: (a) Bebq₂, (b) RP-411.

있음을 알 수 있다. 또한, 도편트의 Low PL 중심 파장이 624 nm로 나타나 RP-411의 삼중향 에너지가 2.0 eV임을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 Polaronix M6100 테스트 장치와 CS-1000 분광복사계를 이용하여 제작된 소자의 전압-휘도(voltage-luminance), EL 스펙트럼(Electro-luminescence spectra) 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색 좌표를 측정하였다.

Fig. 3은 전압에 따른 휘도 특성 곡선을 보여주고 있다. Fig. 3에서 제작된 소자들의 휘도는 인가전압 9 V에서 D-1이 6,130 cd/m², D-2가 7,210 cd/m² 그리고 D-3가 16,050 cd/m²로 각각 나타났다. D-1에서 D-3로 휘도가 증가하는 현상은 D-1에서 D-3로 발광층의 영역이 넓어짐에 따라 적색발광에 기여하는 엑시톤의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

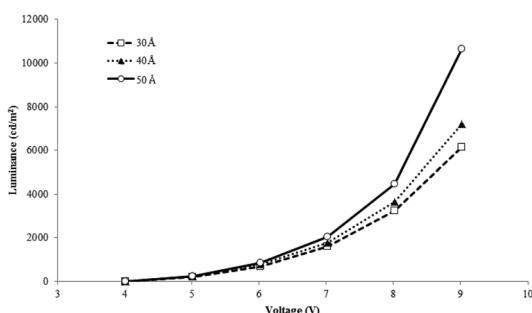


Fig. 3. Luminance-voltage curves of the OLEDs with different thickness of 30Å, 40Å and 50Å in the doped emitter.

Fig. 4는 인가전압에 따른 전류효율 특성 곡선을 보여주고 있다. 제작된 소자들은 약 5 V에서 최대 전류효율을 나타내었으며, 5 V 이상에서 인가전압이 증가함에 따라 전류효율은 완만한 roll-off 경향을 나타내었다. D-1, D-2 그리고 D-3의 최대 전류효율은 각각 7.2 cd/A, 8.0 cd/A, 8.1 cd/A로 나타났으며, 전압 증가에 따른 효율 roll-off는 높은 전류밀도 상태에서 삼중향-삼중향 소광(T-T annihilation)에 의한 엑시톤 quenching에 기인한다. 또한, 5V 이상에서 D-2와 D-3의 효율은 유사하게 나타났으며, D-1에 비해 상대적으로 높게 나타났다.

Fig. 5는 제작된 소자들의 EL 스펙트럼으로 D-1, D-2 그리고 D-3에서 중심파장의 위치는 511 nm와 622

nm로 거의 일정하나, 511 nm에 대한 622 nm의 상대적 발광세기는 도핑층의 두께가 증가할수록 높게 나타났다. Fig. 5에서 제작된 소자들은 511 nm를 중심으로 하는 녹색과 622 nm를 중심으로 하는 적색의 2-파장 발광 소자임을 알 수 있다. 또한 녹색에 대한 적색 발광의 상대적 세기가 도핑층의 두께가 증가할수록 높아지는 경향은 적색 발광층의 두께가 증가함에 따라 적색 발광의 세기가 증가된 결과로 판단된다.

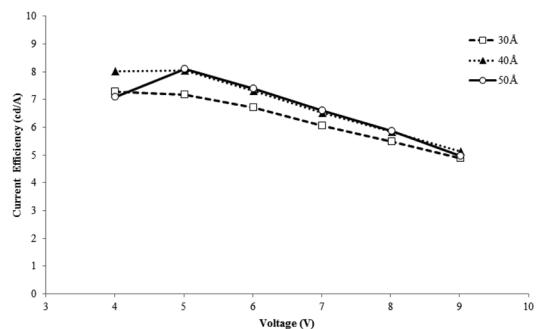


Fig. 4. Current efficiency-voltage curves of the OLEDs with different thickness of 30Å, 40Å and 50Å in the doped emitter.

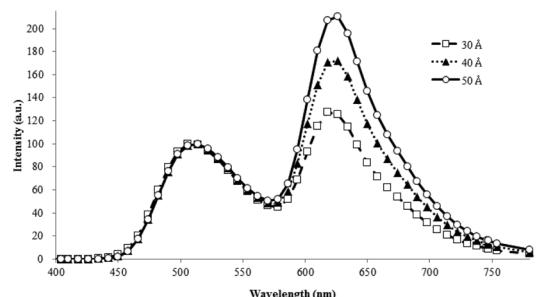


Fig. 5. Electroluminescence spectra of the OLEDs with different thickness of 30Å, 40Å and 50Å in the doped emitter.

Fig. 6은 인가전압 8V에서 D-1과 D-2의 CIE 색 좌표를 보여주고 있다. Fig. 6에서 CIE 좌표는 D-1, D-2 그리고 D-3에서 각각 (0.43, 0.46), (0.46, 0.44), (0.48, 0.43)으로 나타났다. 두께가 증가함에 따라 D-3에서 CIE 좌표는 D-1 보다 우측 아래로 위치하여 적색 성분이 D-3에서 더 강하게 발광되고 있음을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Bebq₂의 단일 모체에 5%의 RP-411

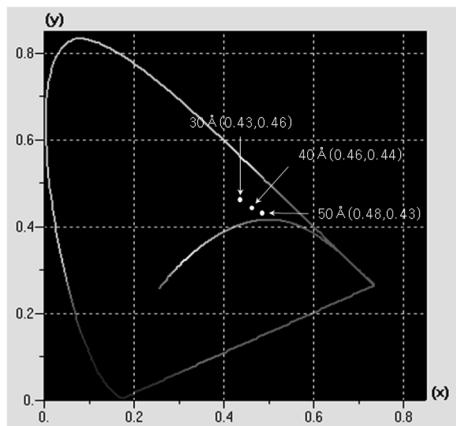


Fig. 6. The color coordinates on the CIE chart of the OLEDs with different thickness of 30Å, 40Å and 50Å in the doped emitter.

을 선택 도핑하여 ITO/DNTPD/TAPC/Bebq/Bebq₂:RP-411/ET-137/LiF/AI 구조의 새로운 녹·적 2-파장 OLED를 제작하였다. 소자 제작에서는 비 도핑층의 두께를 일정하게 두고, 도핑층의 두께를 30Å, 40Å 그리고 50Å으로 달리하여 3 종류(D-1, D-2, D-3)의 소자를 제작하였다.

제작된 소자들은 511 nm와 622 nm에서 중심 발광 파장을 보였으며, 녹색에 대한 적색의 상대적 세기와 발광 효율은 도핑층의 두께가 증가함에 따라 높게 나타났다.

제안된 구조는 도핑층의 두께를 조절하여 2-파장 발광의 상대적 세기를 조절할 수 있으며, 단일 모체를 사용하므로 다색 발광에서 발광 색에 따라 서로 다른 모체를 사용하는 기존의 소자들에 비해 구조가 간단하다는 장점을 갖는다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RT104-01-02)의 지원과 중소기업 2010 산학공동개발기술 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- J. Kido, M. Kimura and K. Nagai, "Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device", *Science*, Vol.267, pp.1332-1334, 1995.

- J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura and K. Nagai, "White-light-emitting organic electro luminescent device using lanthanide complexes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35(3B), pp. L394-396, 1996.
- B. G. Roh, J. Y. Kim and H. S. Oh, "A study on the emission properties of organic electroluminescence device by various stacked organics structures", *J. of KIEEME*, Vol. 13, No. 11, pp. 943-949, 2000.
- B. G. Roh, M. G. Kang and H. S. Oh, "A study on the fabrication and characteristic analysis of multi-heterostructure white organic light emitting devices", *J. of KIEEME*, Vol. 15, No. 5, pp. 429-434, 2002.
- B. G. Roh, H. S. Oh, W. Y. Kim and G. G. Malliaras, "High efficiency polymer light emitting diodes based upon single layer structures", *IMID'01, DIGEST*, p.225, 2001.
- H. M. Lee, S. C. Gong, S. B. Shin, H. H. P, H. T. Jeon and H. J. Chang, "Properties of Polymer Light Emitting Diodes Using PFO:MEH-PPV Emission Layer and Hole Blocking Layer", *J. of KSDET*, Vol. 7, No. 2, pp. 49-53, 2008.
- J. G. Jang, H. J. Chang, M. H. Oh, J. W. Kang, J. Y. Lee, M. S. Gong, Y. K. Lee and H. W. Kim, "Two Wavelength OLED with the Stacked GDI602(691)/GDI602 (Rubrene) Fluorescent Layer", *Kor. J. Mater. Res.* Vol. 17, No. 4, pp. 198-202, 2007.
- J. G. Jang, J. M. An, S. B. Sin, H. J. Jang and S. U. Ryu, "2 파장 백색 OLED의 형광층 두께와 발광 특성" Spring Conference of KSDET, pp. 34-38, 2007.
- B. D. Jin, "저분자 OLED 소자기술", *Information Display*, Vol. 7, No. 1, pp. 4-13, 2006.
- T. P. Nguyen and P. Destruel, *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*, Vol. 1-Organic Light Emitting Diodes, ASP, pp. 90-91 (2003).
- Y. Gao, K. T. Park and B. R. Hsieh, "Interface formation of Ca with poly(p-phenylene vinylene)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 73, pp. 7894-7899, 1993.
- L. M. Do, E. M. Han, Y. Niidome, M. Fujihira, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda and A. J. Ikushima, "Observation of degradation processes of Al electrodes in organic electroluminescence devices by electroluminescence microscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and Auger electron spectroscopy" *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, pp. 5118-5121, 1994.

접수일: 2011년 1월 13일, 1차심사일: 2011년 1월 27일,
2차심사일: 2011년 2월 15일, 게재확정일: 2011년 2월 28일