

신규 합성한 청색발광재료 nitro-DPVT를 사용한 백색 유기발광다이오드의 형광색소 도핑농도 및 NPB 층의 두께 변화에 따른 특성 분석

Analysis of the Characteristics of a White OLED using the Newly Synthesized Blue Emitting Material nitro-DPVT by Varying the Doping Concentrations of Fluorescent Dye and the Thickness of the NPB Layer

전현성¹, 조재영¹, 오환술^{1,a}, 윤석범²
(Hyeon-Sung Jeon¹, Jae-Young Cho¹, Hwan-Sool Oh^{1,a}, and Seok-Beom Yoon²)

Abstract

A stacked white organic light-emitting diode (OLED) having a blue/orange emitting layer was fabricated by synthesizing nitro-DPVT, a new derivative of the blue-emitting material DPVBi on the market. The white-emission of the two-wavelength type was successfully obtained by using both nitro-DPVT for blue-emitting material, orange emission as a host material and Rubrene for orange emission as a guest material. The basic structure of the fabricated white OLED is glass/ITO/NPB(200 Å)/nitro-DPVT(100 Å)/nitro-DPVT:Rubrene(100 Å)/BCP(70 Å)/Alq₃(150 Å)/Al(600 Å). To evaluate the characteristics of the devices, firstly, we varied the doping concentrations of fluorescent dye Rubrene from 0.5 % to 0.8 % to 1.3 % to 1.5 % to 3.0 % by weight. A nearly pure white-emission was obtained in CIE coordinates of (0.3259, 0.3395) when the doping concentration of Rubrene was 1.3 % at an applied voltage of 18 V. Secondly, we varied the thickness of the NPB layer from 150 Å to 200 Å to 250 Å to 300 Å by fixing doping with of Rubrene at 1.3 %. A nearly pure white-emission was also obtained in CIE coordinates of (0.3304, 0.3473) when the NPB layer was 250-Å thick at an applied voltage of 16 V. The two devices started to operate at 4 V and to emit light at 4.5 V. The external quantum efficiency was above 0.4 % when almost all of the current was injected.

Key Words : White organic light emitting diode, Two-wavelength, nitro-DPVT, NPB, Doping concentration

1. 서론

유기발광다이오드(OLED)는 1987년 Tang 등에 의해 적층형 유기발광다이오드가 발표[1]된 이후 계속적인 연구가 진행되어 현재 LCD 및 PDP 등

을 증가할 차세대 디스플레이로서 많은 관심을 모으고 있다. 유기발광다이오드는 자발광소자이며 기존의 평판디스플레이(FPD)를 능가하는 고품질의 디스플레이를 실현시킬 수 있을 뿐만 아니라, 공정의 단순화로 인한 가격 경쟁력, 광시야각, 빠른 응답속도, 박막형 등의 장점을 갖고 있다[2]. 국내외 여러 회사에서 이미 상용화에 들어가 유기발광다이오드가 휴대폰 및 그 외 표시소자 등에 장착되어 시판되고 있는 실정이다. 현재 상용화가 이루어지고 있는 유기발광다이오드는 대부분 유기 단분자 재료로 구성되는 적층형 구조로 제작된다.

1. 건국대학교 전자공학부

(서울시 광진구 화양동 1)

2. 공주대학교 광응용과학전공

a. Corresponding Author : hsoh@konkuk.ac.kr

접수일자 : 2006. 1. 24

1차 심사 : 2006. 2. 9

심사완료 : 2006. 3. 2

평판디스플레이의 최종 목적인 풀칼라 구현을 위한 유기발광다이오드를 이용한 방법은 R·G·B 3원색의 독립발광에 의한 개별화소 구동 방법(삼색 발광법)과 백색발광과 칼라필터에 의한 방법(백색법) 등이 주로 연구되고 있다[3,4]. 위 방법 중 기존의 LCD 공정 라인을 그대로 사용하는 것이 가능한 백색발광을 이용한 백색법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[5].

백색법의 종류는 크게 2가지로 나뉘는데, 하나는 기존의 삼원색을 혼합한 3파장(3-wavelength) 방식의 백색법[6]과 다른 하나는 청색(또는 청록색)과 오렌지색 등을 혼합한 2파장(2-wavelength) 방식이 있다[7-9]. 3파장 방식의 갖고 있는 단점[6]을 보완하기 위하여 2파장 방식이 대두되었다. 그러나 2파장 방식에서 사용하는 청색발광물질은 3파장 방식에서 사용되던 물질을 그대로 사용하고 있어 2파장 방식에 적합한 물질의 개발[10]이 시급하다.

따라서 본 논문은 현재 상용화되고 있는 청색 발광재료 DPVBi로부터 신규 DPVBi 유도체, 즉 니트로기(-NO₂)를 측쇄로 갖는 nitro-DPVT를 합성하여 청색 유기발광다이오드를 제작하여 발광특성을 평가한 후 청색발광재료 및 오렌지 발광을 구현하기 위한 host 재료로서 신규 합성한 nitro-DPVT를 사용하고, 오렌지색 발광 구현을 위한 guest 재료로 형광색소 Rubrene을 사용하여 2파장 방식의 백색광을 얻고자 한다. 청색/오렌지색 발광층 구조를 갖는 2파장 방식의 적층형 백색 유기발광다이오드를 제작함으로써 guest 재료인 형광색소 Rubrene의 도핑농도 및 정공수송층 NPB층의 두께 변화를 통하여 특성을 평가한 후 구조적 최적화 및 고효율화를 이루고자 한다.

2. 실험

먼저항 10 Ω/□, 두께 1200 Å의 ITO가 코팅된 유리기판을 준비하여 초기 ITO 크리닝 및 ITO 식각공정을 거쳐 패터닝을 한 후 1 inch × 1 inch 크기의 시편을 만들고 진공증착에 앞서 다시 한번 패터닝된 ITO를 최종적으로 세척하고 질소가스로 건조 후 시편을 Glove box로 이동시킨다.

첫 번째 소자 제작은 기존의 청색발광재료 DPVBi와 신규 합성재료 nitro-DPVT의 발광특성을 평가하기 위하여 청색 유기발광다이오드를 제작하였다. 기본 구조는 glass/ITO/NPB/청색발광층/BCP/Alq₃/Al이다. 정공수송층으로 NPB, 청색발광

층으로 DPVBi와 신규 합성한 nitro-DPVT를 각각 사용하고 발광효율향상을 위한 정공방지층 BCP를 삽입한 후 전자수송층 Alq₃를 증착 후 음극전극인 Al을 다단계로 진공증착하였다. 유기물과 금속전극 증착은 모두 10⁻⁷ torr의 진공도에서 행하였다. 유기물 각 층의 두께를 NPB는 200 Å, 청색발광층 100 Å, BCP는 70 Å, Alq₃는 150 Å, Al는 600 Å으로 0.1~0.5 Å/sec의 증착속도로 진공증착 하였다.

두 번째는 청색 유기발광다이오드의 특성 평가 후 청색/오렌지색 발광층 구조를 갖는 2파장 방식의 백색 유기발광다이오드를 제작하였다. 신규 합성한 nitro-DPVT를 청색발광재료 및 오렌지색 발광 구현을 위한 host 재료로 사용하고 오렌지색 계열의 형광색소 Rubrene을 guest 재료로 사용하였다. 기본 구조는 glass/ITO/NPB/nitro-DPVT/nitro-DPVT:Rubrene/BCP/Alq₃/Al이며, 발광층을 제외한 유기물 각 층의 두께는 청색 유기발광다이오드인 경우와 동일하게 증착하였고, 청색발광층 nitro-DPVT와 오렌지색 발광층 nitro-DPVT:Rubrene의 두께는 각각 100 Å으로 증착하였다.

제작된 소자의 특성 평가는 오렌지색 형광색소 Rubrene의 도핑농도 변화 및 정공수송층 NPB층의 두께 변화를 통하여 발광특성을 평가한 후 전기적·광학적 특성을 얻었다. 그림 1은 신규 합성한 nitro-DPVT의 분자구조이고, 표 1은 특성 평가를 위한 소자 분류이다.

표 1. 제작된 소자 분류.

Table 1. Classification of the fabricated devices for the evaluation of characteristics.

Classification		
Device I	For various doping concentrations of Rubrene (at applied voltage of 18 V)	0.5 %
		0.8 %
		1.3 %
		1.5 %
		3.0 %
Device II	For various applied voltages (doping concentrations of Rubrene : 1.3 %)	10 V
		12 V
		14 V
		16 V
		18 V
Device III	For various the thicknesses of NPB layer (doping concentrations of Rubrene : 1.3 % at applied voltage of 16 V)	150 Å
		200 Å
		250 Å
		300 Å
		300 Å

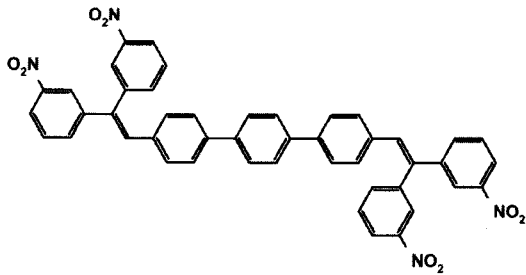


그림 1. 신규 합성한 DPVBi 유도체 nitro-DPVT의 분자 구조.

Fig. 1. Molecular structure of the newly synthesized DPVBi derivative nitro-DPVT.

3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험은 기존의 청색발광재료 DPVBi와 신규 합성한 DPVBi 유도체인 nitro-DPVT를 발광층으로 사용한 청색 유기발광다이오드의 발광특성을 평가하였다.

그림 2는 인가전압 변화에 따른 청색 유기발광다이오드의 정규화된 EL 스펙트럼이다. 신규 합성한 nitro-DPVT의 EL 최대발광파장은 인가전압 변화에 변동 없이 DPVBi와 동일한 462 nm로 나타났으며 83 nm의 반치폭을 나타내고 있다. 이는 DPVBi 보다 조금 큰 특성이다.

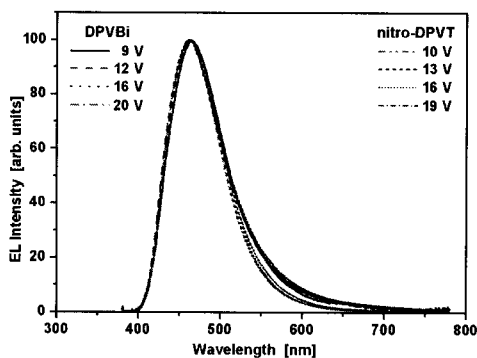


그림 2. 청색발광재료 DPVBi와 nitro-DPVT를 사용한 청색 유기발광다이오드의 EL 스펙트럼.

Fig. 2. Normalized EL spectra of the blue OLED using blue-emitting material DPVBi and nitro-DPVT.

두 번째 실험은 청색발광재료 및 오렌지색 발광을 구현하기 위한 host 재료로서 nitro-DPVT를 사용하고, 오렌지색 발광 구현을 위한 guest 재료로 형광색소 Rubrene을 사용하여 2과장 방식의 백색 유기발광다이오드를 제작하였다. 제작된 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB(200 Å)/nitro-DPVT(100 Å)/nitro-DPVT:Rubrene(100 Å)/BCP(70 Å)/Alq₃(150 Å)/Al(600 Å)이다. guest 재료인 형광색소 Rubrene의 도핑농도를 0.5 %, 0.8 %, 1.3 %, 1.5 %, 3.0 %로 변화를 주어 발광특성을 평가하였다.

그림 3은 인가전압이 18 V일 때 Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. EL 최대발광파장은 NPB/nitro-DPVT에 의한 청색계열의 455 nm와 nitro-DPVT:Rubrene에 의한 오렌지색 계열의 560 nm로 나타났다. Rubrene의 도핑농도가 증가함에 따라 오렌지색 계열의 EL 강도 및 반치폭이 증가함으로써 초기 1.0 % 미만의 도핑농도인 경우 청색광을 발하고 있으며, 1.3 %와 1.5 % 인 경우 백색광에 근접하였고, 3.0 % 인 경우 오렌지색광을 발하고 있다. 이는 Rubrene의 도핑농도가 증가할수록 host 물질로부터 에너지전이 되는 사이트들이 많아지기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. 또한, 본 실험에서 적용된 Rubrene의 도핑농도 중에서 도핑농도가 1.0 % 보다 적은 0.5 %와 0.8 % 인 경우 청색계열의 EL 강도가 우세하고 도핑농도가 1.0 % 보다 큰 1.3 %와 1.5 % 인 경우 오렌지색 계열의 EL 강도가 증가함을 보이고 있다.

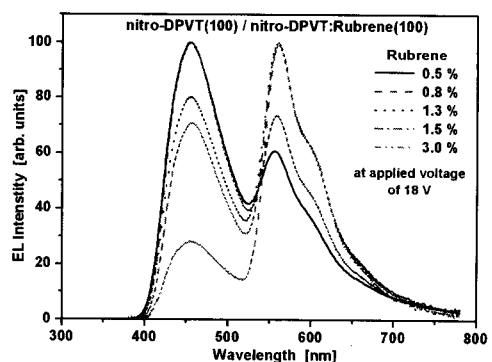


그림 3. Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼.

Fig. 3. Normalized EL spectra of devices for various doping concentrations of Rubrene.

그림 4는 인가전압이 18 V일 때 Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. Rubrene의 도핑농도가 증가함에 따라 오렌지색 계열로 이동함을 확인할 수 있었다. 순수한 백색발광 (0.333, 0.333)에 가장 근접한 색좌표값은 Rubrene의 도핑농도가 1.3 %일 때 (0.3259, 0.3395)이다. 표 2에 Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표를 정리하였다.

그림 5는 형광색소 Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정했을 때 인가전압 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. EL 최대발광파장은 청색계열의 455 nm 근방과 오렌지계열이 560 nm로 나타났으

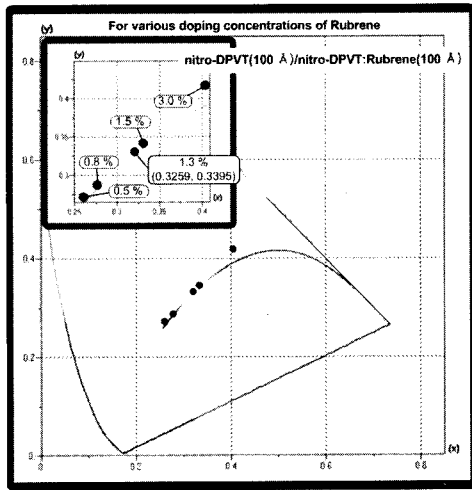


그림 4. Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표.
 Fig. 4. CIE coordinates of the devices for various doping concentrations of Rubrene.

표 2. Rubrene의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표.
 Table 2. CIE coordinates of the devices for various doping concentrations of Rubrene.

nitro-DPVT(100 Å) /nitro-DPVT:Rubrene[varying](100 Å)			
Doping concentrations of Rubrene	EL Peak Wavelength	CIE Coordinates	
		x	y
0.5 %	455 nm	0.2598	0.2724
0.8 %	455 nm	0.2773	0.2868
1.3 %	560 nm	0.3259	0.3395
1.5 %	560 nm	0.3341	0.3469
3.0 %	561 nm	0.4041	0.4195

며, 인가전압이 증가할수록 청색 계열의 EL 강도만이 향상됨을 확인할 수 있었다. 초기에는 오렌지 계열이 EL 강도가 우세하다 20 V 이상의 전압에서는 오히려 청색계열의 EL 강도가 우세할 뿐만 아니라 오렌지색 계열의 반치폭이 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 인가전압이 증가함에 따라 전자와 정공이 발광층으로 주입되고 이동도가 빠른 정공이 정공방지층에 의하여 발광층 내에 머물러 있다가 전자와 만나 재결합을 통하여 발광하게 됨으로써 정공방지층에 근접한 오렌지색 계열의 Rubrene에 의한 재결합사이트가 빨리 포화되어 오렌지색 계열의 EL 강도 증가가 더 이상 없는 반면 nitro-DPVT층 내에서 재결합이 계속적으로 이루어짐으로써 청색 계열의 EL 강도가 증가하는 것으로 사료된다.

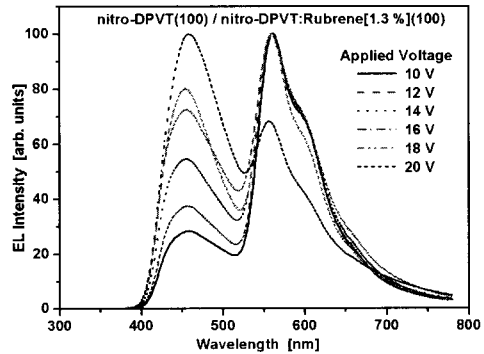


그림 5. 인가전압 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼(Rubrene의 도핑농도 : 1.3 %).
 Fig. 5. Normalized EL spectra of devices for various applied voltages (doping concentration of Rubrene : 1.3 %).

표 3. 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표.
 Table 3. CIE coordinates of the devices for various applied voltages.

nitro-DPVT(100 Å) /nitro-DPVT:Rubrene[1.3 %](100 Å)			
Applied Voltages	EL Peak Wavelength	CIE Coordinates	
		x	y
10 V	560 nm	0.4053	0.4222
12 V	560 nm	0.3864	0.4030
14 V	560 nm	0.3578	0.3740
16 V	560 nm	0.3347	0.3515
18 V	560 nm	0.3259	0.3395
20 V	458 nm	0.2688	0.2928

표 3은 Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정했을 때 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. 인가전압이 증가함에 따라 청색영역으로 이동하며, 16 V의 인가전압에서 (0.3347, 0.3515)와 18 V의 인가전압일 때 (0.3259, 0.3395)의 순수한 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다.

세 번째 실험은 형광색소 Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정하고 청색/오렌지색 발광층의 두께를 각각 100 Å으로 고정한 후 정공수송층 NPB층의 두께를 150 Å, 200 Å, 250 Å, 300 Å으로 변화를 줌으로써 발광특성을 평가하였다.

그림 6은 인가전압이 16 V일 때 정공수송층 NPB층의 두께 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼이다. EL 최대발광파장은 정공수송층 NPB층의 두께 변화에 대하여 변동이 없는 455 nm의 청색 계열과 560 nm의 오렌지색 계열을 나타내고 있다. NPB층의 두께 증가에 대하여 청색 계열의 EL 강도가 증가하다 NPB층의 두께가 300 Å 이상인 경우 다시 청색 계열의 EL 강도가 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 실제 청색발광은 NPB층과 nitro-DPVT층 사이의 계면에서 발광영역이 형성됨으로써 NPB층의 두께에도 영향을 받게 되는데 NPB층의 임계 두께 이상에서는 NPB층에 의한 청색발광이 전체 청색발광에 더 이상 영향을 미치지 않게 되는 결과라고 사료된다.

그림 7은 Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정

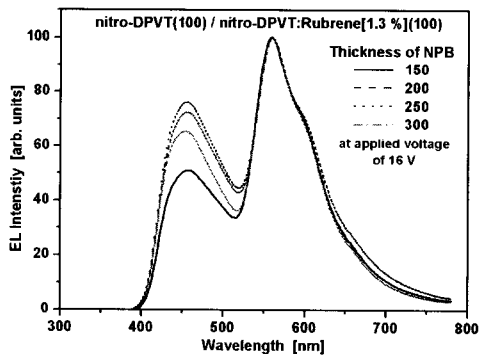


그림 6. NPB층 두께 변화에 따른 정규화된 EL 스펙트럼(Rubrene의 도핑농도 : 1.3 %).

Fig. 6. Normalized EL spectra of devices for various thicknesses of the NPB layer (doping concentration of Rubrene : 1.3 %).

하고 인가전압이 16 V일 때 정공수송층 NPB층의 두께 변화에 따른 CIE 색좌표의 변화이다. NPB층의 두께가 150 Å, 200 Å, 250 Å으로 증가함에 따라 왼쪽 아랫방향 즉, 청색영역으로 이동함을 확인할 수 있다. NPB층의 두께가 250 Å일 때 (0.3304, 0.3473)의 순수한 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다. 그러나 NPB층의 두께를 300 Å으로 증가시킬 경우 오히려 오렌지색 영역으로 이동함을 보이고 있다. 이는 그림 6의 청색 계열의 EL 강도가 감소하는 것과 같은 이유라고 사료된다.

마지막 실험은 형광색소 Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정하고 청색/오렌지색 발광층의 두께를 각각 100 Å, 정공수송층 NPB층의 두께를 200 Å으로 고정한 경우 전류밀도-전압-광출력 및 외부양자효율 특성을 평가하였다. 제작된 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB(200 Å)/nitro-DPVT(100 Å)/nitro-DPVT:Rubrene[1.3 %](100 Å)/BCP(70 Å)/Alq₃(150 Å)/Al(600 Å)이다.

그림 8과 그림 9는 전류밀도-전압-광출력 및 외부양자효율 특성으로 동작 개시전압은 4 V이고, 발광개시전압은 4.5 V로 나타났으며 외부양자효율은 모든 전류주입에 대하여 0.4 % 이상의 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

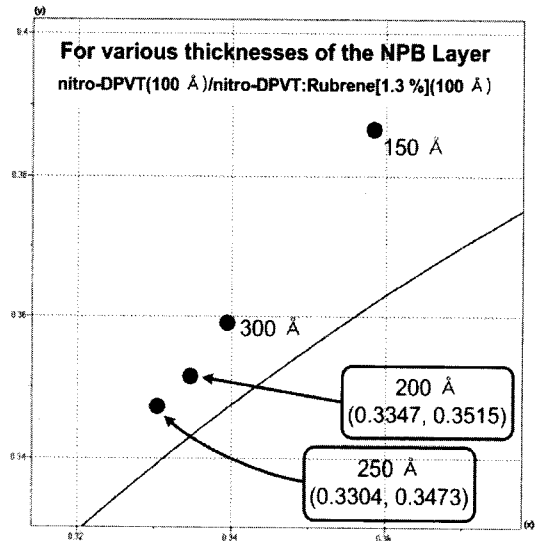


그림 7. NPB층 두께 변화에 따른 CIE 색좌표.

Fig. 7. CIE coordinates of devices for various thicknesses of the NPB layer.

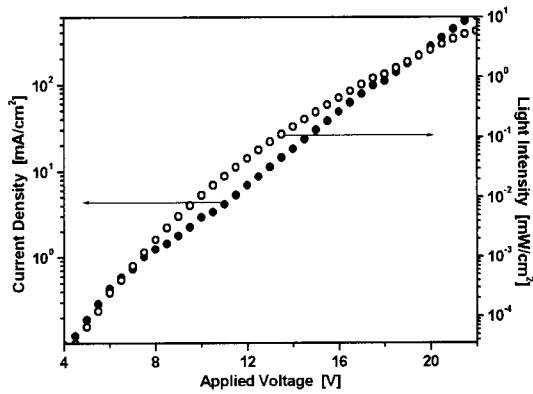


그림 8. 전류밀도-전압-광출력 특성.
 Fig. 8. Current density-voltage-light intensity characteristics of the fabricated white OLED.

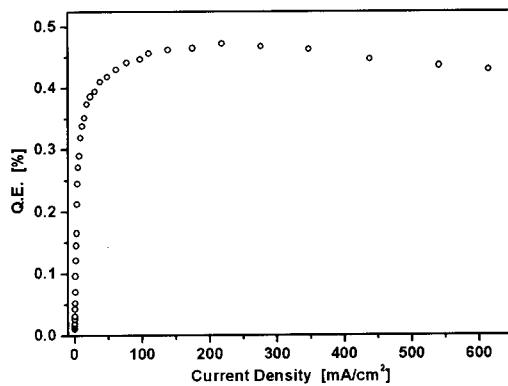
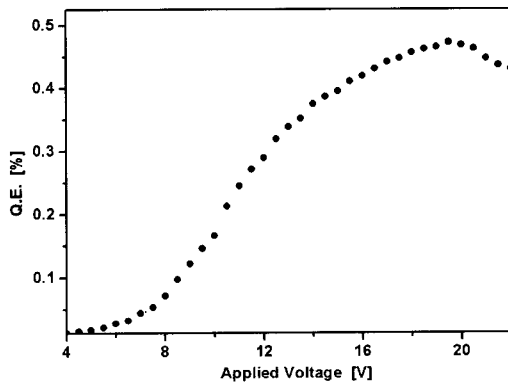


그림 9. 외부양자효율 특성.
 Fig. 9. External quantum efficiency characteristics of the fabricated white OLED.

4. 결론

상용화되고 있는 청색발광재료 DPVBi로부터 신규 DPVBi 유도체인 nitro-DPVT를 합성 후 청색 발광재료 및 오렌지색 발광을 구현하기 위한 host 재료로서 nitro-DPVT를 사용하였고, 오렌지색 발광 구현을 위한 guest 재료로 형광색소 Rubrene을 사용하여 청색/오렌지색 발광층 구조를 백색 유기 발광다이오드를 제작하였다. 소자의 기본 구조는 glass/ITO/NPB(200 Å)/nitro-DPVT(100 Å)/ nitro-DPVT:Rubrene(100 Å)/BCP(70 Å)/Alq₃ (150 Å)/ Al(600 Å)이다. guest 재료인 형광색소 Rubrene의 도핑농도 변화를 통하여 특성을 평가한 결과 Rubrene의 도핑농도가 1.3 %일 때 18 V의 인가전압에서 (0.3259, 0.3395)의 색좌표를 나타내는 백색광을 얻었고, Rubrene의 도핑농도를 1.3 %로 고정하고 정공수송층 NPB층의 두께 변화를 통하여 특성을 평가한 결과 NPB층의 두께가 250 Å일 때 16 V의 인가전압에서 (0.3304, 0.3473)의 색좌표로 순수한 백색광에 근접한 특성을 얻을 수 있었다. 두 소자의 동작개시전압은 4 V, 발광개시전압은 4.5 V이며, 거의 모든 전류 주입에 대하여 0.4 % 이상의 외부양자효율 특성을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] M. Morimoto and H. Watanabe, "Flat panel displays", NEC Technical Journal, Vol. 49, No. 1, p. 82, 1996.
- [3] J. Feng, F. Li, W. Gao, and S. Liu, "White light emission from exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum as chromaticity-tuning layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 25, p. 3947, 2001.
- [4] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, "Photo luminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films", J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 5, p. 2642, 1999.
- [5] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 25, p. 4234, 2001.
- [6] Zhang Z.-L., Jiang X.-Y., Zhu W.-Q., Zhang B.-X., and Xu S.-H., "A white organic light emitting diode with improved

- stability", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 3083, 2001.
- [7] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, "White-light-emitting organic electro-luminescent devices based on interlayer sequential energy transfer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 7, p. 888, 1999.
- [8] J. Y. Cho, S. J. Choi, S. B. Yoon, and H. S. Oh, "A study on the luminous properties of the white-light-emitting organic LED with two-wavelength using DPVBi/Alq₃/Rubrene structure", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 16, No. 7, p. 616, 2003.
- [9] H. S. Oh, Y. Cho, S. J. Choi, M. K. Kang, and S. B. Yoon, "A study on the optical and electrical properties of the white-light-emitting organic LED with two-wavelength using DPVBi/Rubrene structure", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 17, No. 2, p. 217, 2004.
- [10] J. Y. Cho, H. S. Oh, T. G. Kim, and S. B. Yoon, "Fabrication of a white organic light emitting diode by synthesizing a novel non-conjugated blue emitting material PPPMA-co-DTPM Copolymer", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 18, No. 7, p. 641, 2005.