

Ultra Wide Band-gap 인광체를 이용한 백색 OLED의 발광 특성

천현동¹, 나현석¹, 추동철², 강유석², 양재웅¹, 주성후^{1,a}

¹ 대진대학교 신소재공학과

² (재)철원플라즈마산업기술연구원

Emission Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using Ultra Wide Band-gap Phosphorescent Material

Hyun-Dong Chun¹, Hyunseok Na¹, Dong Chul Choo², Eu-Seok Kang²,
Jae-Woong Yang¹, and Sung-Hoo Ju^{1,a}

¹ Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

² Cheorwon Plasma Research Institute, Cheorwon 269-802, Korea

(Received July 31, 2012; Revised October 24, 2012; Accepted October 24, 2012)

Abstract: We studied the emission characteristics of white phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs), which were fabricated using a two-wavelength method. The best blue emitting OLED and red emitting OLED characteristics were obtained at a concentration of 12 vol.% FIrpic and 1 vol.% BtIr(acac) in UGH3, respectively. And the optimum thickness of the total emitting layer was 25 nm. To optimize emission characteristics of white PHOLEDs, white PHOLEDs with red/blue/red, blue/red, red/blue and co-doping emitting layer structures were fabricated using a host-dopant system. In case of white PHOLEDs with co-doping structure, the best efficiency was obtained at a structure UGH3: 12 vol. % FIrpic: 1 vol.% BtIr(acac) (25 nm). The maximum brightness, current efficiency, power efficiency, external quantum efficiency, and CIE (x, y) coordinate were 13,430 cd/m², 40.5 cd/A, 25.3 lm/W, 17 % and (0.49, 0.47) at 1,000 cd/m², respectively.

Keywords: OLED, White, Phosphorescent, Dopant, Efficiency

1. 서론

유기전계발광소자 (organic light emitting diode, OLED)는 기존의 점광원 및 선 광원 조명들과 비교해 보았을 때 면광원 조명으로 제작할 수 있어 면광원에서 오는 은은한 확산형 빛이라는 점과 풍부한 가시광선 영역을 가지고 있어 인간에게 이로운 빛을 낸다는 점은 OLED의 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 또한 기관의 제약이 없어 어떠한 형태로도 제작이 가능

하여 다양한 용도와 다양한 형태의 조명으로 사용이 가능하다. 그러나 상용화를 위해서는 발광효율, 소자의 수명 및 양산기술 등의 많은 문제점들을 개선해야 하는 상황이다 [1-4].

OLED 소자의 효율을 개선하는 방법 중 한 가지는 인광 형광체를 사용하는 것인데, 인광 OLED는 삼중항과 일중항을 모두 발광에 사용하여 높은 효율을 얻을 수 있다 [5,6]. 인광 OLED를 적용하여 백색을 구현하는 방법으로는 삼원색을 이용하는 3파장 방식과 보색관계를 이용하는 2파장 방식이 주를 이루고 있다 [7,8]. 3파장 방식의 경우 청색 인광 물질의 효율 및

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

안정성에 문제가 있어 높은 안정성과 효율을 보이는 2파장 방식이 조명용으로 대두되고 있다 [3,9].

본 연구에서는 적색계열과 청색계열의 보색을 사용하는 2파장 방식으로 백색 발광 OLED 소자를 제작하기 위하여 인광 활성제의 첨가량과 발광층의 두께를 변화시켜 적색 발광 OLED와 청색 발광 OLED의 소자 제작 조건을 최적화하였고, 최적화된 적색과 청색 발광 OLED의 결과를 적용한 적색/청색/적색, 청색/적색, 적색/청색 및 Co-Doping 발광층 구조를 갖는 백색 인광 OLED를 제작하여 백색 발광특성 개선 방안에 대하여 연구하였다. 제작된 OLED의 특성을 조사하기 위해 전압-전류-발광휘도, 발광스펙트럼 및 색좌표를 측정하였다.

2. 실험 방법

OLED 제작을 위하여 면저항 $12.5 \Omega/\square$ 의 ITO가 증착된 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 크기의 유리 기판을 사용하였다. OLED 제작을 위한 유기물 및 금속 박막은 1.0×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 열 기상증착법으로 증착하였다. OLED의 정공수송층으로는 NPB (N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) 30 nm, TCTA(4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamine) 10 nm와 mCP(1,3-bis(9-carbazolyl)benzene) 7.5 nm를 증착하였다. 청색발광을 위한 발광층으로는 발광모체인 UGH3 (m-bis-(triphenylsilyl)benzene)에 인광물질인 FIrpic (iridium(III) bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-]picolinate)을 동시 증착 방법에 의하여 5, 10, 12, 13, 15 vol. % 첨가하였고, 발광층의 두께는 15, 20, 25, 30 nm로 변화시켰다. 적색 발광은 발광모체로 UGH3 (m-bis-(triphenylsilyl)benzene)에 인광 물질인 BtIr(acac)(bis(2-phenylbenzothiozolato-N,C2)iridium(III) (acetylacetonate))를 0.5, 1, 2, 3 vol.% 첨가하였고, 발광층의 두께는 15, 20, 25, 30 nm로 변화시켰다. 백색 발광 OLED 소자를 제작하기 위하여 청색 발광층과 적색 발광층의 최적화된 조건을 적용하였고, 청색 발광층과 적색 발광층을 적색/청색/적색, 적색/청색, 청색/적색 및 청색과 적색 활성제의 동시 증착에 의한 구조로 제작하였다. 전자수송층으로는 BPhen (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)을 50 nm 증착하였다. 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 형성을 위한 유기막의 증착률은 0.15 nm/sec 로 유지하였다. 완충층으로는 LiF를 0.5 nm, 음극 전극으로는 Al

을 200 nm 증착하여 OLED를 제작하였다. 제작된 OLED는 특성 측정을 위하여 측정용 지그에 장착하고 소스미터 (Keithley Instruments, Keithley 2400)를 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, spectrascan (photo research, PR-650)을 사용하여 발광휘도, 발광스펙트럼 및 CIE (commission internationale de l'Eclairage) 색좌표를 측정하였으며 발광효율은 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

청색발광 OLED의 청색활성제 농도에 따른 발광특성을 최적화하기 위하여 청색활성제인 FIrpic의 농도를 5, 10, 12, 13, 15 vol. %로 변화하여 OLED 소자를 제작하였다.

그림 1은 청색활성제의 농도변화에 따른 청색발광 OLED의 발광휘도 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에서의 전력발광효율을 나타낸 것이다. 청색활성제를 5 vol.% 첨가한 OLED는 발광휘도가 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에 도달하지 못하였고, 10 vol.%에서는 2.5 lm/W 이고, 12 vol.%에서 4.8 lm/W 로 가장 우수한 전력발광효율을 나타내었고, 13 vol.%에서 2.2 lm/W , 15 vol.%에서 1.6 lm/W 의 값을 나타내었다. 청색활성제인 FIrpic의 첨가량이 12 vol.% 보다 적은 경우에는 주입되는 운반자에 비해 형성할 수 있는 여기자의 수가 부족하기 때문에 낮은 효율을 나타내고, 12 vol.% 이상의 농도에서는 여기자의 형성은 많지만 삼중항간의 에너지전이 및 충돌로 인해 빛에너지로의 방출 효율이 감소하는 농도소광 현상에 의해 전력발광효율의 저하가 나타난 것으로 설명할 수 있다 [10].

그림 2는 청색발광 OLED의 발광층 두께에 따른 발광특성을 최적화하기 위하여 발광층의 두께를 15, 20, 25, 30 nm로 변화시켜 제작한 OLED의 발광휘도 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 발광층 두께 변화에 따른 전력발광효율을 나타낸 것이다. 발광층의 두께가 15 nm에서 전력발광효율은 3.9 lm/W 이고, 20 nm에서 4.2 lm/W , 25 nm에서 4.8 lm/W 로 가장 우수한 전력발광효율을 나타내고, 30 nm에서 4.2 lm/W 의 값을 나타내었다. 이 현상은 발광층 두께 변화에 따른 전자와 정공의 균형에 의하여 나타난 현상으로 발광층 내의 전자와 정공이 두께가 15 nm일 때는 운반자들의 균형이 맞지 않아 발광층에서 재결합으로 인한 발광이 제대로 이뤄지지 않아 효율이 떨어지다가, 두께가 증가함에 따라

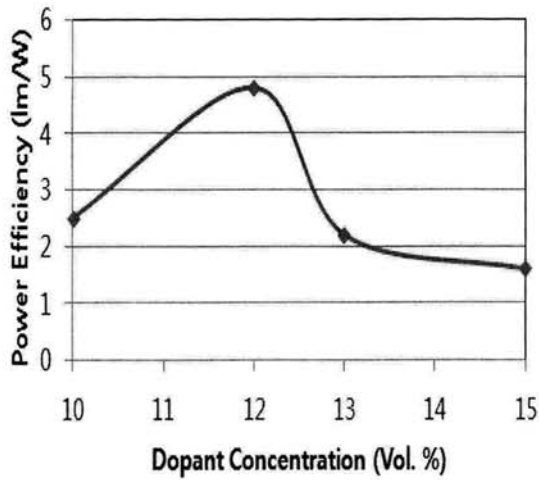


Fig. 1. Power efficiency vs. dopant(FIrpic) concentrations characteristics of blue OLEDs.

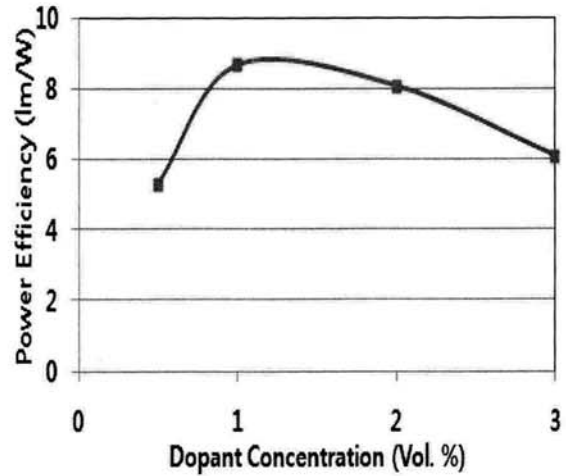


Fig. 3. Power efficiency - dopant concentrations characteristics of red OLEDs.

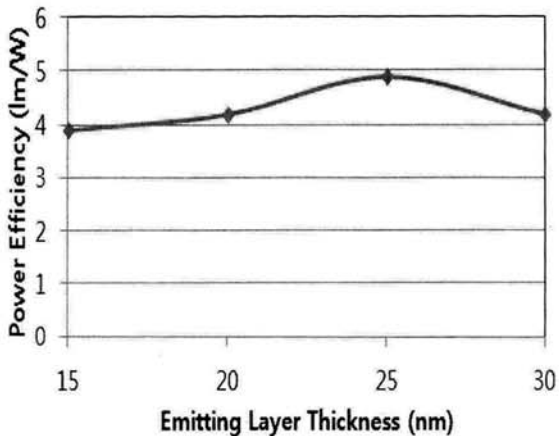


Fig. 2. Power efficiency vs. emitting layer thickness characteristics of blue OLEDs.

발광층에서의 재결합 효율이 점차 증가하고, 25 nm에서 최대의 재결합 효율을 보이고, 발광층의 두께가 30 nm일 때, 다시 운반자들의 균형이 맞지 않게 되어 전력발광효율이 떨어지는 것으로 설명되어 진다 [11].

그림 3은 적색발광 OLED의 적색활성제 농도에 따른 발광 특성을 최적화하기 위하여 적색활성제인 Bt₂Ir(acac) 농도를 0.5, 1, 2, 3 vol.% 첨가하여 제작한 OLED의 발광휘도 1,000 cd/m²에서 적색활성제 농도에 따른 전력발광효율을 나타낸 것이다.

적색활성제인 Bt₂Ir(acac)의 첨가량이 0.5 vol.%인 경

우 전력발광효율은 5.3 lm/W이고, 1 vol.%에서 8.7 lm/W, 2 vol.%에서 8.1 lm/W, 3 vol.%에서 5.2 lm/W를 나타내어 적색활성제인 Bt₂Ir(acac)의 첨가량 1 vol. %에서 가장 우수한 전력발광효율을 나타내었다. Bt₂Ir(acac)의 첨가량이 1 vol.% 미만인 농도에서는 주입되는 운반자에 비해 형성할 수 있는 여기자의 수가 부족하기 때문에 낮은 전력발광효율을 나타내나, 1 vol.% 이상의 농도에서는 여기자의 형성은 많지만 농도소광 현상에 의해 빛으로 방출되는 것보다 삼중항간의 에너지전이 및 충돌로 인해 빛에너지로의 방출 효율이 떨어지기 때문에 발광효율이 저하되는 결과가 나타난다 [10].

그림 4는 적색발광 OLED의 발광휘도 1,000 cd/m²에서 발광층 두께 변화에 따른 전력발광효율을 나타낸 것이다. 발광층의 두께가 15 nm에서 7.2 lm/W이고, 20 nm에서 8.4 lm/W, 25 nm에서 8.7 lm/W로 최대의 전력발광효율을 나타내었고, 30 nm에서 4.9 lm/W의 값을 나타내었다. 이는 발광층 두께 변화에 따른 전자와 정공의 균형에 의한 특성으로 발광층의 두께가 15 nm일 때 운반자의 균형이 맞지 않아 발광층에서 재결합이 이루어지지 않은 운반자가 발생하여 발광효율이 감소하나, 두께가 증가함에 따라 전자와 정공이 균형을 이루게 되어 발광효율이 증가하고, 25 nm에서 최대의 발광효율을 나타내고, 발광층의 두께가 30 nm일 때, 다시 운반자들의 균형이 맞지 않게 되어 발광효율이 떨어지게 된다 [11].

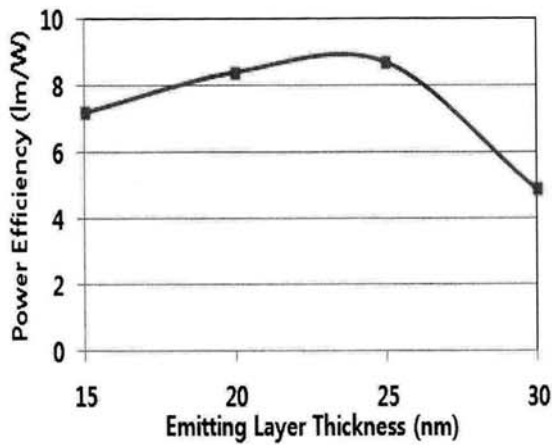


Fig. 4. Power efficiency - emitting layer thickness characteristics of red OLEDs.

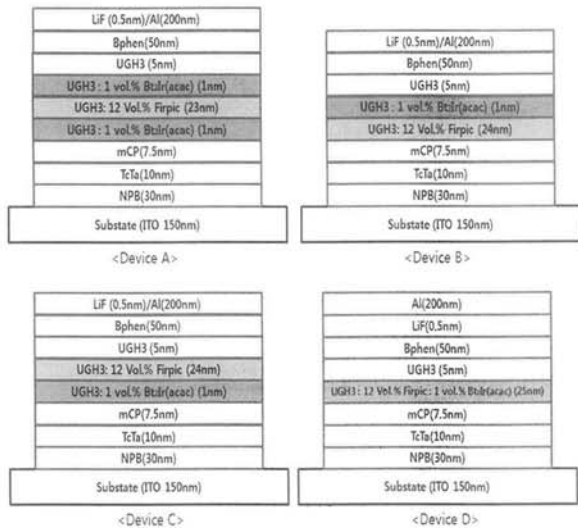


Fig. 5. Structure of white OLED with various EML structures.

그림 5는 백색발광 OLED 소자의 효율 개선을 위하여 제작한 4가지 구조의 OLED를 나타낸 것이다. Device (A)는 적색 발광층을 먼저 증착하고 청색 발광층과 적색 발광층을 증착하여 제작한 백색발광 OLED이고, device (B)는 청색 발광층을 먼저 증착하고 적색 발광층을 증착한 백색발광 OLED이며, device (C)는 적색 발광층을 먼저 증착하고 청색 발광층을 증착하여 제작한 백색발광 OLED이며, device (D)는 적색발광 활성제와 청색발광 활성제를 동시에 증착하여 제작한 백색발광 OLED이다.

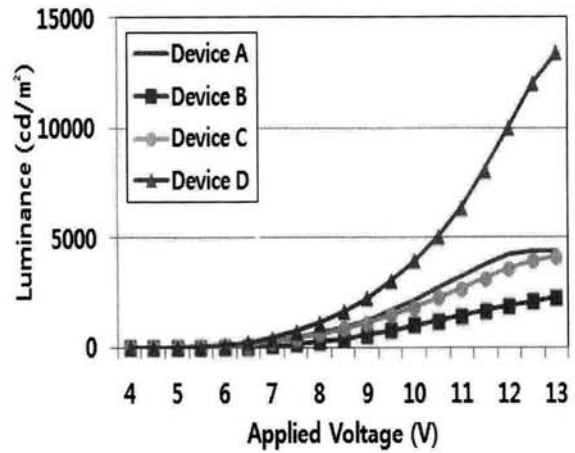


Fig. 6. Characteristics of luminance-applied voltage of white OLEDs with light-emitting layer position change.

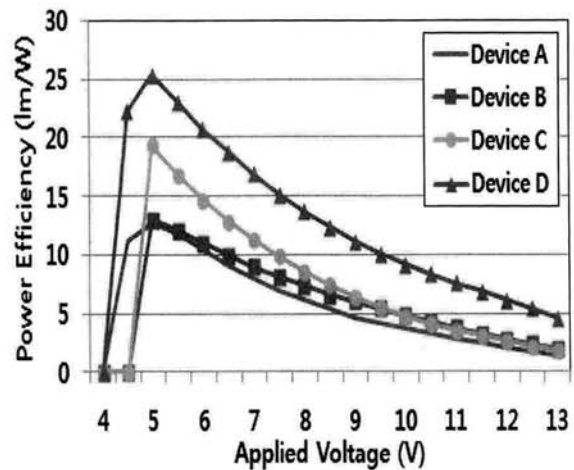


Fig. 7. Characteristics of power efficiency-applied voltage of white OLEDs with light-emitting layer position change.

그림 6은 그림 5의 4가지 구조로 제작한 device (A)~(D) 백색발광 OLED의 인가전압에 대한 발광휘도를 나타낸 것으로 발광휘도는 인가전압이 증가함에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 발광층의 구조에 따른 백색발광 OLED인 device (A), device (B), device (C), device (D)의 최대 발광휘도는 4,436, 2,308, 4,158, 13,430 cd/m²를 나타내었다. 청색발광층과 적색발광층을 적층하여 제작한 device (A)~(C)와 비교하여 청색활성제와 적색활성제를 동시에 증착하여 제작한 device (D)에서 가장 높은 발광휘도를 나타내었다. device (D)의 경우에 주입된 운반자들이 발

광층에서 재결합이 많이 일어나 가장 높은 발광휘도를 나타낸 결과이다.

그림 7은 그림 5의 4가지 구조로 제작한 device (A)~(D) 백색발광 OLED의 인가전압에 대한 전력발광효율을 나타낸 것이다. 전력발광효율은 인가전압이 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 백색발광 OLED의 발광층의 구조에 따른 device (A), device (B), device (C), device (D)의 최대 전력발광효율은 12.7 lm/W, 13 lm/W, 19.4 lm/W, 25.3 lm/W를 나타내었다. 전력발광효율은 3층 구조보다는 2층 구조에서 높은 발광효율을 나타내었고, 청색발광층과 적색발광층의 순서로 적층한 경우보다 적색발광층과 청색발광층의 순서로 적층한 경우에 높은 발광효율을 나타내었으며, 청색발광과 적색발광을 나타내는 두 개의 발광층을 적층하는 경우보다는 한 개의 발광층에 청색발광 활성제와 적색발광 활성제를 동시에 첨가한 백색발광 OLED인 device (D)가 가장 우수한 전력발광효율을 나타내었다.

표 1은 그림 5의 4가지 구조로 제작된 device (A)~(D) 백색발광 OLED의 전류밀도, 최대발광휘도, 전류발광효율, 전력발광효율, 외부양자효율 및 CIE 색좌표를 측정된 결과이다. 표 1에 나타낸 것과 같이, 청색발광층과 적색발광층을 각각 별개로 한 층씩 사용한 device (B)와 device (C)를 비교하면 적색발광층이 앞에 위치한 적색/청색 순서로 배열된 device(C)에서 운반자들의 재결합이 적색발광영역에서 많아지게 되어 적색의 높은 효율에 의해 효율이 향상된 것을 볼 수 있다. Device (D)인 경우에 발광휘도가 가장 높게 나타나고, 또한 전류발광효율, 전력발광효율 및 외부양자효율도 가장 우수한 특성을 나타내었다. Device A, B, C의 경우에는 발광층에 1개의 활성제를 첨가한 경우로 발광층의 형광모체에서 1개의 활성제로 에너

지가 전이되어 발광을 나타내게 된다. 그러나 device D는 발광층에 2개의 활성제를 첨가한 경우로 발광층의 형광모체에서 청색활성제와 적색활성제로 에너지가 전이되고, 또한 삼중항 에너지가 높은 청색활성제에서 삼중항 에너지가 낮은 적색 활성제로 에너지가 전이되어 발광을 하기 때문에 device A, B, C보다 높은 발광효율을 나타낼 수 있다. Device (D)의 색좌표를 보면 적색영역으로 이동되어 있으나, 백색발광 영역에는 위치하고 있다. 따라서 적색과 청색을 각각 단일 발광층으로 사용하는 것보다 한 개의 발광층에 청색발광과 적색발광 활성제를 동시에 첨가한 경우에 발광모체로부터 활성제로 에너지 전이가 가장 많이 일어나게 되어 높은 발광휘도와 우수한 발광효율이 나타나게 된다.

4. 결론

청색과 적색의 보색관계를 활용한 백색 OLED의 발광특성을 최적화하기 위해서 적색/청색/적색, 청색/적색, 적색/청색, Co-Doping의 발광층을 갖는 백색 OLED를 제작하였다. 발광층으로 청색발광은 UGH3에 인광물질인 FIrpic을 12 vol.% 첨가하여 사용하였고, 적색 발광은 UGH3에 인광 물질인 Bt₂Ir(acac)를 1 vol.% 첨가하였다. 발광층의 총 두께는 25 nm로 고정하였다.

청색과 적색을 각각 별도의 층으로 사용한 소자 구조에서는 적색발광층이 정공수송층에 인접한 적색/청색 구조에서 적색발광층 영역에서 운반자들의 재결합이 보다 많이 발생하게 되어 적색의 높은 효율에 의해 소자의 발광효율이 향상된 것을 볼 수 있었다. Co-doping 구조에서 색좌표를 보면 적색영역으로 이

Table 1. Emission characteristics of white phosphorescent OLEDs with light-emitting layer position change.

Device	J (A/m ²)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)		Efficiency (lm/W)		EQE (%)	CIE x	CIE y
			Max.	1,000 cd/m ²	Max	1,000 cd/m ²			
A	72.82	4,436	20.6	14.3	12.7	5.2	9.6	0.3	0.39
B	27.4	2,308	21.2	15.5	13	4.9	10.9	0.23	0.37
C	54.04	4,158	30.8	19.3	19.4	7	14.4	0.29	0.38
D	69.8	13,430	40.5	35.4	25.3	14.2	17	0.49	0.47

동되었으나 백색 발광영역에는 위치하고 있고, 적색과 청색을 각각 단일 발광층으로 사용하는 것보다 한 개의 발광층에 청색과 적색의 두 활성제를 동시에 첨가한 소자 구조에서 발광모체로부터 청색 및 적색 활성제로의 에너지 전이가 잘 일어나 가장 우수한 발광 효율을 나타내었다. 한 개의 발광층에 청색활성제와 적색활성제를 동시에 첨가하여 제작한 OLED의 특성은 최대 발광휘도는 $13,430 \text{ cd/m}^2$, 최대 전류효율은 40.5 cd/A , 최대 전력효율은 19.4 lm/W , 최대양자효율은 17 %이고, 휘도 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 기준에서 색좌표는 (0.49, 0.47)을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] Z. Liu, and N. Helena, *Synth. Met.*, 111, 47 (2000).
- [2] F. Jing, L. Feng, G. Wenbao, and L. Shiyong, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3947 (2001).
- [3] J. H. Lee, J. I. Lee, and H. Y. Chu, *Synth. Met.*, 159, 991 (2009).
- [4] T. Tsuboi, H. Murayama, S. J. Yeh, and C. T. Chen, *Opt. Mater.*, 29, 1299 (2007).
- [5] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loebel, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, and M. Kreyenschmidt, *J. Fluor. Chem.*, 130, 640 (2009).
- [6] J. H. Seo, Y. K. Kim, and Y. Ha, *Thin Solid Films*, 517, 1807 (2009).
- [7] H. I. Baek and C. H. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 105101 (2008).
- [8] G. Lei, Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 103508 (2006).
- [9] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwog, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2422 (2003).
- [10] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999).
- [11] J. W. Park, G. C. Choi, D. E. Kim, B. S. Kim, and Y. S. Kwon, *Trans. KIEE*, 7, 14 (2009).