

발광층 구조에 따른 백색 인광 OLED의 발광 특성

서정현¹, 백경갑², 주성후^{1,a}

¹ 대전대학교 신소재공학과

² 대전대학교 전자공학과

Emission Characteristics of White PHOLEDs with Different Emitting Layer Structures

Jung-Hyun Seo¹, Kyeong-Kap Paek², and Sung-Hoo Ju^{1,a}

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

² Department of Electronic Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received May 8, 2012; Revised May 21, 2012; Accepted May 22, 2012)

Abstract: We studied the emission characteristics of white phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs), which were fabricated using a two-wavelength method. To optimize emission characteristics of white PHOLEDs, white PHOLEDs with red/blue, blue/red and red/blue/red emitting layer (EML) structures were fabricated using a host-dopant system. In case of white PHOLEDs with red/blue structure, the best efficiency was obtained at a structure of red (15 nm)/blue (15 nm). But the emission color was blue-shifted white. In case of white PHOLEDs with blue/red structure, the better color purity and efficiency were observed at a blue (29 nm)/red (1 nm) structure. For additional improvement of color purity in white PHOLEDs with blue (29 nm)/red (1 nm) EMLs, we fabricated white PHOLEDs with red (1 nm)/blue (28 nm)/red (1 nm) structure. The current efficiency, external quantum efficiency, and CIE (x, y) coordinate were 27.2 cd/A, 15.1%, and (0.382, 0.369) at 1,000 cd/m², respectively.

Keywords: Color stable, Dopant, Efficiency, OLED, Phosphorescent, White

1. 서 론

1897년 에디슨에 의해 백열전구가 발명된 이래로 조명산업은 새로운 국면에 접어들게 되었다. 다양한 조명의 등장과 활용을 통해서 현대에는 인류에게 가장 중요한 부분 중 하나로 조명이 자리 잡게 되었고, 이에 따라 에너지 절감과 친환경 조명 그리고 빛 공해에 대한 관심이 커져 새로운 광원을 이용한 조명 기술에 대한 관심이 커지고 있다 [1,2].

유기전계발광소자 (organic light emitting device,

OLED)는 기존의 점광원 및 선광원 조명들과 비교해 보았을 때 면광원 조명으로 제작할 수 있어 면광원에 서 오는 은은한 확산형 빛이라는 점과 풍부한 가시광 선 영역을 가지고 있어 인간에게 이로운 빛을 낸다는 점은 OLED의 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 또한 기판의 제약이 없어 어떠한 형태로도 제작이 가능하여 다양한 용도와 다양한 형태의 조명으로 사용이 가능하다. 그러나 상용화를 위해서는 발광효율, 소자의 수명 및 양산기술 등의 많은 문제점들을 개선해야 하는 상황이다 [3].

OLED 소자의 효율을 개선하는 방법 중 한 가지는

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

인광 형광체를 사용하는 방법이다. 인광 OLED는 삼중항과 일중항을 모두 발광에 사용하여 높은 효율을 얻을 수 있다 [4,5]. 인광 OLED를 적용하여 백색을 구현하는 방법으로는 삼원색을 이용하는 3파장 방식과 보색관계를 이용하는 2파장 방식이 주를 이루고 있다 [6,7]. 3파장 방식의 경우 청색 인광 물질의 효율 및 안정성에 문제가 있어 높은 안정성과 효율을 보이는 2파장 방식이 조명용으로 대두되고 있다 [8].

본 연구에서는 적색계열과 청색계열의 보색을 사용하는 2파장 방식으로 인광 형광체를 사용한 적색/청색, 청색/적색 및 적색/청색/적색계열의 발광층 구조를 갖는 백색 인광 OLED를 제작하여 발광효율과 백색발광 특성 개선 방안에 대하여 연구하였다. 제작된 OLED의 특성을 알아보기 위해 전압-전류-발광휘도, 발광스펙트럼 및 색좌표를 측정하였다.

2. 실험 방법

OLED 제작을 위하여 면저항 10 Ω/□의 ITO가 증착된 150 mm × 150 mm 크기의 유리 기판을 사용하였다.

OLED 소자 제작을 위한 유기물 및 금속 박막은 1.0×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 열 기상증착 방식을 사용하여 증착하였다. 정공수송층으로 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) 10 nm를 증착하였다. 발광층으로 청색 발광은 mCP에 인광물질인 FIrpic(iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-picolate])을 7 vol.% 첨가하여 사용하였고, 적색 발광은 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl)에 인광 물질인 Ir(pq)₂acac(iridium(III) bis(1-phenylquinoline) acetylacetonate)를 1 vol.% 첨가하였다. 발광층의 총 두께는 30 nm로 고정하고 여기에 청색 발광층과 적색 발광층의 두께를 조절하여 OLED 소자를 제작하였다. 전자수송층으로는 BPhen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)을 50 nm 증착하였으며, 완충층으로 LiF를 0.5 nm, 음극전극으로 Al을 100 nm 증착하여 백색발광 OLED를 제작하였다.

그림 1은 제작한 OLED 소자의 구조를 나타낸 것이다. OLED 구조 1(device (a))은 적색 발광층을 먼저 증착하고 청색 발광층을 증착한 소자이고, OLED

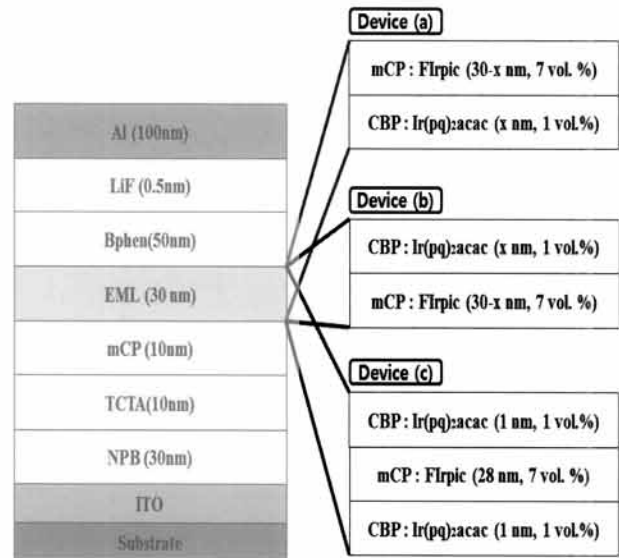


Fig. 1. Structure of white OLED with various EML structures.

구조 2(device (b))는 청색 발광층을 먼저 증착하고 적색 발광층을 증착한 소자이며, OLED 구조 3(device (c))은 적색 발광층을 먼저 증착하고 청색 발광층과 적색 발광층을 증착하여 제작한 OLED이다.

제작된 OLED는 측정용 지그에 장착하고 소스미터(Keithley Instruments, Keithley 2400)를 사용하여 전압과 전류를 인가하고 발광휘도, 발광스펙트럼 및 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 색좌표는 spectrascan (Photo Research, PR-650)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 적색/청색으로 발광층을 증착한 OLED 구조 1을 가지는 백색 인광 OLED 소자의 전류밀도에 대한 전류발광효율과 외부양자효율을 나타낸 것이다. 백색 발광을 얻기 위하여 적색 발광층 두께(x)를 각각 15, 20, 25 nm로 증착하고 청색 발광층의 두께(30-x)는 각각 15, 10, 5 nm로 증착하여 발광층의 총 두께는 30 nm로 고정하고 소자를 제작하였다. 모든 소자에서 인가된 전류가 증가함에 따라 전류발광효율과 외부양자효율은 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 적색/청색 발광층의 두께가 15 nm/15 nm일 경우에 가장 높은 전류발광효율과 외부양자효율을 나타내었다.

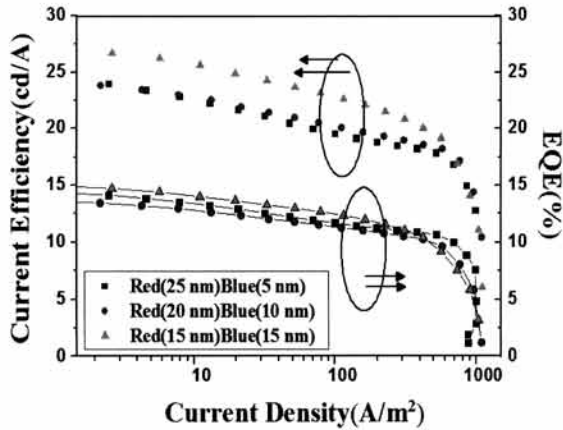


Fig. 2. Current efficiency and external quantum efficiency vs. current density characteristics of white OLEDs with red/blue EML structure.

Table 1. Emission characteristics of white phosphorescent OLEDs with red/blue EML structure according to thickness of red emitting layer at 1,000 cd/m².

Thickness (nm)	J (A/m²)	Efficiency (cd/A)	EQE (%)	CIE x	CIE y
x = 15 nm	51.9	23.7	13.3	0.215	0.355
x = 20 nm	51.4	21.0	12.0	0.341	0.381
x = 25 nm	69.2	20.0	12.0	0.447	0.387

표 1은 적색 발광층의 두께를 15, 20, 25 nm로 제작한 OLED 구조 1의 전류밀도, 전류발광효율, 외부양자효율 및 CIE 색좌표를 발광휘도가 1,000 cd/m²에서 측정하여 나타낸 것이다. OLED 구조 1에서는 적색/청색 발광층의 두께를 15 nm/15 nm로 하였을 때 전류발광효율 23.7 cd/A, 외부양자효율 13.3%로 가장 우수한 효율 특성을 보였으나 색좌표는 (0.215, 0.355)로 청색 빛이 강한 특성을 나타내었다. 적색/청색 발광층의 두께를 20 nm/10 nm로 증착한 경우 CIE 색좌표는 (0.341, 0.381)을 나타내어 백색 발광에 근접한 결과를 보여 주었으나 전류발광효율은 21.0 cd/A, 양자효율은 12.0%로 15 nm/15 nm의 경우와 비교하여 낮은 값을 나타내었다.

그림 3은 발광층을 청색/적색 순으로 증착한 OLED 구조 2의 인가전류에 대한 전류발광효율과 외부양자효율을 나타낸 것이다. OLED 구조 2의 발광층 두께는 30 nm로 고정하고 적색 발광층의 두께(x)를

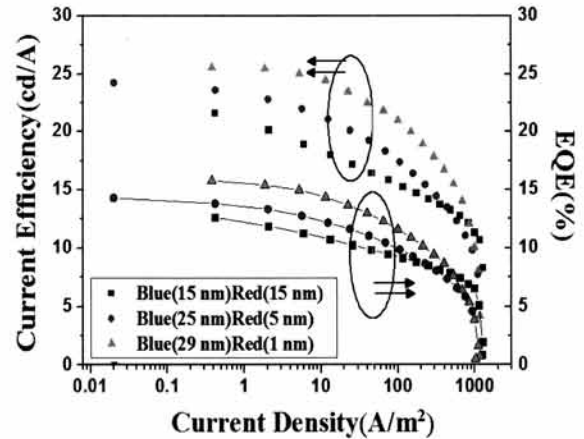


Fig. 3. Current efficiency and external quantum efficiency vs. current density characteristics of white OLEDs with blue/red EML structure.

Table 2. Emission characteristics of white phosphorescent OLEDs with blue/red EML structure according to thickness of red emitting layer at 1,000 cd/m².

Thickness (nm)	J (A/m²)	Efficiency (cd/A)	EQE (%)	CIE x	CIE y
x = 15 nm	73.9	15.9	9.9	0.573	0.381
x = 5 nm	68.6	19.6	11.6	0.531	0.383
x = 1 nm	48.8	23.4	13.7	0.401	0.364

15, 5, 1 nm로 증착하여 제작한 OLED 소자이다. 모든 OLED 소자에서 인가된 전류가 증가함에 따라 전류발광효율과 외부양자효율은 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 청색/적색 구조에서는 발광층의 두께가 29 nm/1 nm일 경우에 가장 높은 전류발광효율과 외부양자효율을 나타내었다.

표 2는 OLED 구조 2의 청색/적색 발광층에서 적색 발광층의 두께를 15, 5, 1 nm로 제작한 OLED의 전류밀도, 전류발광효율, 외부양자효율 및 CIE 색좌표를 1,000 cd/m²의 발광휘도에서 측정된 값이다. OLED 구조 2에서는 x를 1 nm로 하여 청색/적색 발광층의 두께가 29 nm/1 nm일 때 전류발광효율 23.4 cd/A, 외부양자효율 13.7%로 가장 우수한 발광효율을 나타내었고, CIE 색좌표 또한 (0.401, 0.364)로 백색 발광에 근접한 색좌표를 나타내었다.

그림 4는 청색/적색 발광층의 두께를 29 nm/1 nm로 제작한 백색 OLED의 인가전압에 따른 CIE 색좌표

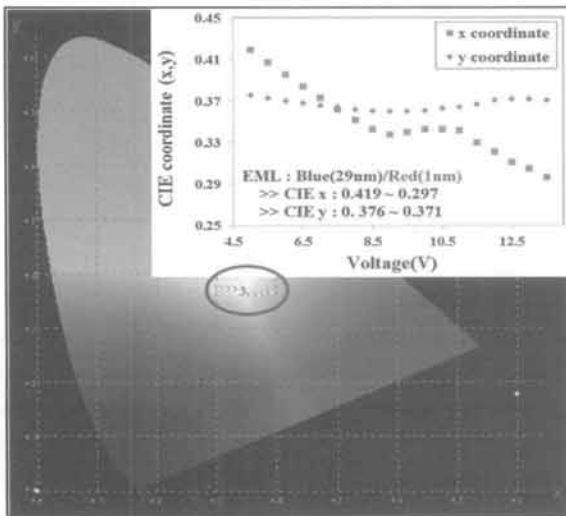


Fig. 4. CIE coordinate vs. voltage characteristics of white OLEDs with blue/red EML structure.

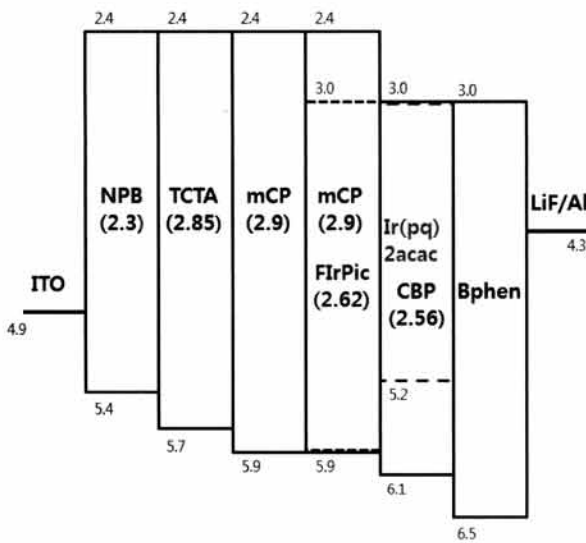


Fig. 5. Energy levels of white OLEDs using blue/red EML structure.

변화를 나타낸 것이다. CIE 색좌표의 y값은 인가전압이 증가하여도 0.379~0.371의 범위 내로 유지되지만 x값은 인가전압이 증가함에 따라 0.431에서 0.297로 큰 변화를 나타내었다. CIE 색좌표에서 보면 적색에서 청색으로 거의 수평으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 인가전압의 증가에 따라 청색발광의 비중이 전압 증가에 비례하여 상승하고 있음을 보여 주고 있다.

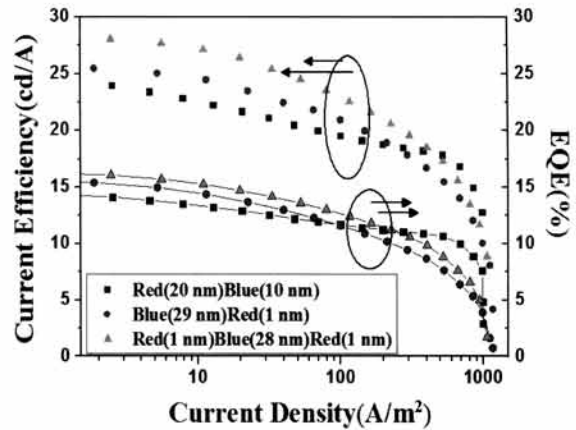


Fig. 6. Current efficiency and external quantum efficiency vs. current density characteristics of white OLEDs with different EML structures.

그림 5는 청색/적색의 발광층을 갖는 백색 OLED 소자의 에너지 대역도를 나타낸 것이다 [9]. 6.5 eV HOMO 준위로 정공저지특성을 갖는 BPhen과 다층의 정공 수송층을 적용하여 정공의 이동특성이 개선된 소자 구조로 전자의 수송보다 상대적으로 수송이 빠른 정공이 적색 발광층과 BPhen 계면에서 전자와 재결합하여 주로 여기자를 생성하게 되며, 이로 인해 저전압에서 적색계열의 백색 발광을 보이는 것으로 설명될 수 있다. 전압이 증가함에 따라 주입되는 전자와 정공의 양이 많아지게 되고 이로 인해 적색 발광층에서 결합하지 않은 전자가 증가하게 되어 청색 발광층으로 여기자의 확산이 일어나면서 청색 발광영역에서 발광에 기여하는 여기자가 증가되어 색좌표가 청색 영역으로 이동하는 것으로 설명될 수 있다 [10-12].

그림 6은 OLED 구조 3으로 적색(1 nm)/청색(28 nm)/적색(1 nm) 구조의 발광층을 갖는 백색 OLED를 제작하고, 적색(20 nm)/청색(10 nm)로 증착한 OLED 구조 1, 청색(29 nm)/적색(1 nm)으로 증착한 OLED 구조 2와 적색(1 nm)/청색(28 nm)/적색(1 nm)으로 증착한 OLED 구조 3의 인가전류에 따른 전류발광효율과 외부양자효율을 나타내었다. 3가지의 구조에서 OLED 구조 3의 경우가 가장 높은 전류발광효율과 외부양자효율을 나타내었다.

표 3은 1,000 cd/m²에서 백색발광 OLED 구조 1~3의 전류밀도, 전류발광효율, 외부양자효율 및 색좌표를 나타낸 것이다. OLED 구조 3의 경우 전류발광효율은 27.2 cd/A, 양자효율은 15.1%로 가장 높은 발광

Table 3. Emission characteristics of white phosphorescent OLEDs with different EML structures at 1,000 cd/m².

Thickness (nm)	J (A/m ²)	Efficiency (cd/A)	EQE (%)	CIE x	CIE y
Device a	51.5	21.0	12.0	0.341	0.381
Device b	44.8	23.3	13.7	0.403	0.368
Device c	34.1	27.2	15.1	0.382	0.369

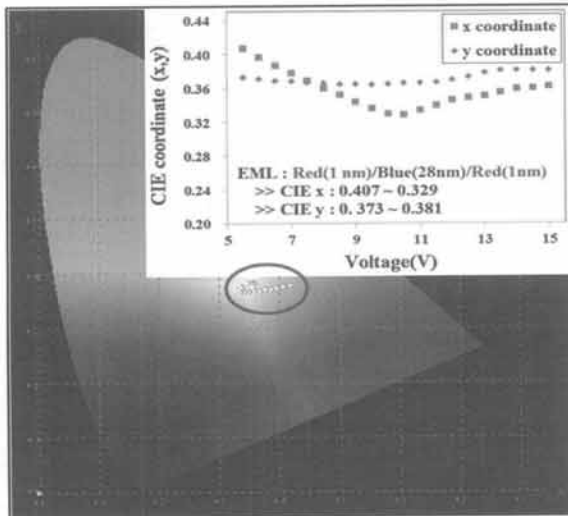


Fig. 7. CIE coordinate vs. voltage characteristics of white OLEDs with red(1 nm)/blue(29 nm)/red(1 nm) EML structure.

효율을 나타내었고, CIE (x, y)는 (0.382, 0.369)로 백색발광을 확인할 수 있었다.

그림 7은 적색(1 nm)/청색(28 nm)/적색(1 nm)으로 증착한 OLED 구조 3의 인가전압에 대한 색좌표를 나타낸 것이다. 인가전압이 증가함에 따라 x값은 0.369에서 0.33으로 감소한 후 더 이상 감소하지 않고 다시 0.34로 증가하는 경향을 나타내었고, y값은 0.365~0.37의 범위에 위치하여 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 인가전압에 따라 CIE 좌표계의 x 값에는 적은 변화가 있으나 안정적인 백색 발광을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

적색(1 nm)/청색(28 nm)/적색(1 nm)으로 증착한 OLED 구조 3의 색좌표에서 나타난 현상은 그림 5의 에너지 준위에서 5.9 eV의 HOMO 준위를 가지는 mCP와 mCP:FIrpic 사이에 6.1 eV의 HOMO 준위를 가지는 CBP:Ir(pq)₂acac가 삽입되어 OLED 구조 2와 비교하여 동일한 인가전압에서 BPhen 쪽에 위치한

적색발광을 나타내는 CBP:Ir(pq)₂acac에 도달하는 정공이 감소하게 되고, BPhen쪽에 위치한 CBP:Ir(pq)₂acac에서 결합하지 않고 mCP:FIrpic에 공급되는 전자는 증가하게 되어 청색발광이 증가하여 CIE 좌표의 x값이 청색 영역으로 이동하게 된다. 인가전압이 증가함에 따라 mCP:FIrpic에 공급되는 전자가 증가하게 되어 청색 영역의 발광이 증가하나 보다 높은 인가전압에서는 mCP와 mCP:FIrpic 사이에 위치한 적색 발광층에도 전자가 도달하게 되어 발광에 기여하게 된다. 따라서 다시 적색 발광이 증가하게 되는 것으로 설명될 수 있다. 이상의 결과로 발광 효율이 향상되고 인가전압에 대한 색좌표가 일정한 범위에서 제어되는 백색 발광을 얻을 수 있었다.

4. 결론

청색과 적색의 보색관계를 활용한 백색 OLED의 발광특성을 최적화하기 위해서 적색/청색, 청색/적색, 적색/청색/적색의 발광층을 갖는 백색 OLED를 제작하였다.

적색/청색 구조의 경우 적색(15 nm)/청색(15 nm)로 구성하였을 때 우수한 발광효율을 나타내었으나, 청색계열의 백색 발광을 나타내었다. 색도 특성에서는 적색(20 nm)/청색(10 nm) 구조에서 백색 영역의 발광 특성을 지나 적색(15 nm)/청색(15 nm)보다 낮은 발광효율을 보였다. 발광층의 순서를 청색/적색 구조로 변경한 OLED의 경우 청색(29 nm)/적색(1 nm)의 구조에서 보다 우수한 발광 효율과 백색의 색좌표 값을 나타내었으나, 인가전압의 증가에 따라 청색발광이 강해지는 현상을 나타내었다. 발광층의 구성을 적색(1 nm)/청색(28 nm)/적색(1 nm) 구조로 제작한 경우 1,000 cd/m²에서 전류발광효율 27.2 cd/A, 양자 효율 15.1%로 제작된 백색 인광 OLED 소자 중 가장 우수한 발광효율을 나타내었고, 인가전압에 대한 색좌표 값도 안정적인 백색 발광 영역에 머무르면서 청색/적색 구조의 불안정한 색변화 특성을 개선할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987).
- [2] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, 267, 1332 (1995).
- [3] T. Tsuboi, H. Murayama, S. J. Yeh, and C. T. Chen, *Opt. Mater.*, 29, 1299 (2007).
- [4] V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, H. P. Loeb, V. Van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, and M. Kreyenschmidt, *J. Fluor. Chem.*, 130, 640 (2009).
- [5] J. H. Seo, Y. K. Kim, and Y. Ha, *Thin Solid Films*, 517, 1807 (2009).
- [6] H. I. Baek and C. H. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 105101 (2008).
- [7] G. Lei, Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 103508 (2006).
- [8] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, and J. Y. Lee, *Org. Electron.*, 10, 170 (2009).
- [9] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2422 (2003).
- [10] J. Lee, N. Chopra, S. H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, and J. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 123306 (2008).
- [11] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 113301 (2008).
- [12] J. Lee, J. I. Lee, K. I. Song, S. J. Lee, and H. Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 203305 (2008).