

고분자/저분자 발광재료의 혼합비에 따른 유기 전계발광 소자의 에너지 전달 및 발광특성

김주승, 서부완, 구할본, 이경섭*, 박복기**
 전남대학교 전기공학과, *동신대학교 전기전자공학과, **호원대학교 전기공학과

Energy Transfer and Emission Properties of Organic Electroluminescent Device According to Polymer/Dye Mixing Ratio

Ju-Seung Kim, Bu-Wan Seo, Hal-Bon Gu, Kyung-Sup Lee*, Bok-Kee Park**
 Dept. of Electrical Eng. Chonnam Univ., *Dept. of Electrical & Electronic Eng. Dongshin Univ.,
 **Dept. of Electrical Eng. Howon Univ

Abstract - We fabricated white light-emitting organic electroluminescent device which have a mixed single emitting layer containing poly(N-vinylcarbazole)[PVK], tris(8-hydroxyquinoline)aluminum[Alq₃] and poly(3-hexylthiophene)[P3HT] and investigated the emission properties of it. We expect to obtain a blue light from PVK, green light from Alq₃ and red light from P3HT. The fabricated device emits white light over 18V with slight orange light. We think that the energy transfer in a mixed layer occurred from PVK to Alq₃ and P3HT resulted in decreasing the blue light intensity from PVK. With mixing of N, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4, 4'-diamine[TPD], hole transport material, to the emitting layer, the luminance intensity of device was increased 50 times than that of the device which not contain TPD. We find that the efficiency of the white light electroluminescent device can be improved by injecting electron more effectively and blue light need to improve the color purity of white light.

1. 서 론

유기 전계발광소자는 1987년 Tang[1]등이 발광층으로 사용한 diamine유도체에 정공을 주입하는 정공 운송층을 도입하여, 낮은 전압에서 고휘도의 발광을 얻을 수 있다고 보고하면서 관심이 집중되었다. 이들은 정공 운송층을 포함한 이층의 구조로 소자를 형성하여, 10V 이하의 낮은 구동전압에서 1000cd/m²의 높은 발광을 얻었다. 이후 각층에 정공운송, 발광, 전자운송 등의 기능성을 부여하여 제작하는 다층구조의 발광소자는 구동전압을 낮추고 휘도를 향상시키기 위한 소자구조의 일반적인 형태로 적용되고 있다. 최근에는 다층구조로 제작한 소자로부터 여러 가지 색의 발광도 보고되고 있다.[2]

그러나 다층구조의 소자는 각각의 층이 단지 반데르발스(van der Waals)의 힘만으로 결합되어 물리적으로 약하기 때문에 소자의 장시간 구동시 소자수명을 단축시키는 원인이 될 수 있다. 따라서 소자를 단층으로 제작하는 것이 다층으로 제작하는 경우에 비해 소자의 구조적 안정성을 확보할 수 있다.

이러한 전계발광소자를 평판 디스플레이 및 백라이트(back light)에 응용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 현재 사용되고 있는 백라이트의 대표적인 광원인 형광등과 평판 디스플레이 시장을 점유하고 있는 LCD(liquid crystal display)를 전계발광 소자가 대체하기 위해서는 백색발광의 소자 개발이 요구된다. 백색 전계발광소자는 칼라필터와 조합하여 디스플레이에 필요한 청색, 녹색, 적색의 기본색을 만들 수 있다. J. Kido[3]등과 R. H. Jordan[4] 등은 유기 색소분자들을 진공증착하여 다층소자를 제작하고, 백색이 발광됨을 보고 하였다. 또한, S. NAKA[5]등은 유기 색소분자들을 동시에 증착하여 단층으로 제작한 소자에서 백색발광을 보고 하였다.

우리는 본 연구에서 고분자 모체재료에 유기 색소분자와 고분자 발광재료를 혼합한 발광층을 사용하여 유기 전계발광소자를 제작하고 고분자/저분자 발광재료의 혼합비에 따른 발광특성과 발광층 발광층에서 나타나는 에너지

전달 현상에 대해 보고하고자 한다. 정공 운송체로인 poly(N-vinylcarbazole)[PVK]를 모체재료로 사용하고, 녹색 발광을 얻기 위해 저분자 물질로서 전자운송 및 발광체로 사용되는 tris(8-hydroxyquinoline)aluminum[Alq₃]를 혼합하고, 적색 발광체로 poly(3-hexylthiophene)[P3HT]을 사용하였다. 그리고, 정공 운송물질로 알려진 N, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4, 4'-diamine [TPD]를 혼합하여 소자의 발광특성을 관찰 하였다.

2. 본 론

2.1 실험

실험에서 사용한 PVK(Aldrich co.)와 TPD, Alq₃(TCI co.)는 구입하여 정제없이 사용하였다. P3HT은 FeCl₃를 산화제로 사용하여 5℃에서 24시간 반응시켜 합성하였다.[6]

고분자/저분자 발광재료의 혼합비에 따른 발광 특성과 혼합층에 정공운송 재료를 첨가했을 때 나타나는 발광특성을 관찰하기 위해, 클로로포름에 표1과 같이 발광재료의 혼합비를 변화시켜 녹여서 혼합 발광층을 제작하였다. 시료 A-D는 PVK와 P3HT의 비율을 고정시키고 Alq₃의 혼합비를 변화시켰다. G와 H는 PVK, P3HT, Alq₃의 혼합비를 고정하고 TPD를 첨가하여 제작하였다.

흡수스펙트럼은 유리기판에 두께 약 2000Å의 혼합 발광층을 스펀코팅하여 분광광도계(Hitach U3000)를 이용하여 측정하였다.

유기 전계발광소자는 ITO(indium-tin-oxide) 유리 기판위에 약 2000Å의 박막을 스펀코팅하고, 금속전극으로 Al을 진공증착하여 ITO/혼합 발광층/Al 구조로 제작하였다. 금속의 진공증착시 진공도는 1×10⁻⁶torr였으며 기판의 온도상승은 관측되지 않았다. 소자의 발광면적은 5×5mm²였다.

제작된 소자를 전압-전류 측정장치(Keithely2400)와 와트미터(Newport 1830-c)로 구성된 전압-전류-휘도 측정장치를 이용하여 상온, 공기중에서 I-V-L 특성을 측정하였다. 또한 전압원(Keithely230)과 복사계(P. I. co.)를 이용하여 EL 스펙트럼을 측정하였다.

그림 1에 실험에서 모체료 및 청색 발광체로 사용한다

표 1. 발광재료의 혼합비에 따른 발광층 제작
 Table 1. Fabrication of emitting layer according to mixing ratio of emitting materials

시료명	PVK (mg/ml)	P3HT (mg/ml)	Alq ₃ (mg/ml)	TPD (mg/ml)
A	3	2	0.5	0
B	3	2	1	0
C	3	2	2	0
D	3	2	3	0
E	3	2	2	2
F	3	2	2	3

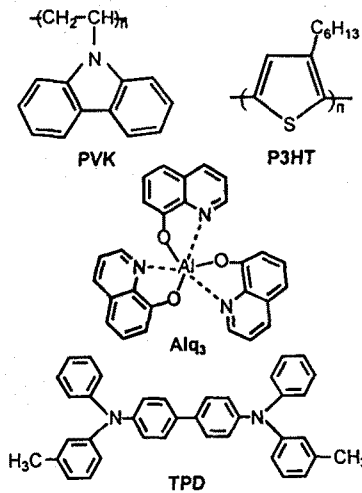


그림 1. PVK, P3HT, Alq₃ 그리고 TPD의 분자구조.
Fig. 1. Molecular structure of PVK, P3HT, Alq₃ and TPD.

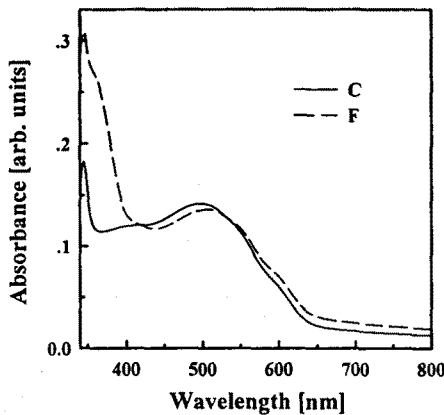


그림 2. C와 F 시료의 흡수스펙트럼.
Fig. 2. Absorption spectra of C and F.

PVK와 적색 발광재료인 P3HT, 녹색 재료인 Alq₃ 그리고 홀 운송체로 사용한 TPD의 분자구조를 나타낸다.

2.2 결과 및 고찰

그림 2는 시료 C와 F의 흡수스펙트럼을 나타낸다. 고분자 및 저분자 재료의 흡수스펙트럼 피크는 각각 PVK:345nm, Alq₃:410nm, P3HT:505nm, TPD:380nm이다. 따라서 C번 시료를 기준으로 TPD를 첨가한 F번 시료에서는 380nm에서의 피크가 상승함을 알 수 있다.

그림 3은 시료 C를 발광층으로 사용하여 제작한 유기 전계발광소자의 전압-전류 특성과 전압-휘도 특성을 나타낸다. 전압을 인가함에 따라 전류가 증가하는데, 9V 부근에서 포화되는 현상이 관찰되었다. 이것은 혼합층의 다수 캐리어로 작용하는 정공의 주입에 의한 전류로 다시 전압이 증가함에 따라 소수 캐리어인 전자의 주입이 시작되어 전류가 증가함을 알 수 있다. 전압-휘도 특성에서도 전류가 포화되어 증가가 시작된 전압인 9V에서부터 발광이 강해짐을 알 수 있었다. 오렌지 빛이 포함된 백색 발광이 18V에서 관찰되었으며, 18V이하의 전압에서는 적색을 나타내었다. 그러나 백색 발광이 오렌지 빛을 포함하고 있기 때문에 색순도를 개선하기 위해서는 청색발광이 보강되어야 한다. A, B, D를 발광층으로 사용

표 2. 혼합비에 따라 제작한 전계 발광소자의 전기적 및 발광 특성.

Table 2. Electrical and emission properties of organic electroluminescent device according to mixing ratio.

시료명	Turn on 전압[V]	발광시작 전압[V]	백색발광 전압[V]
A	5	6	-
B	6	6	14
C	7	9	18
D	7	13	19

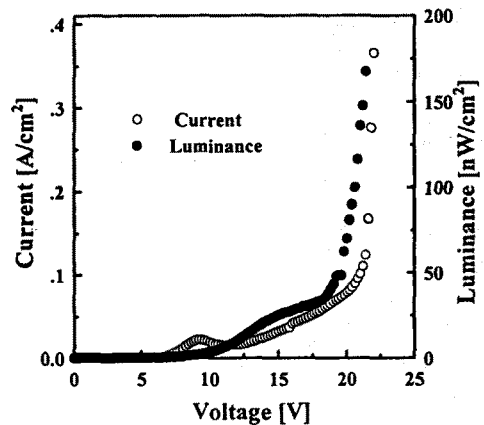


그림 3. C를 발광층으로 사용한 ITO/발광층/Al 소자의 전압-전류, 전압-휘도 특성.
Fig. 3. Voltage-current and voltage-luminance characteristics of ITO/emitter/Al device using A, B, C and D as emitter.

하여 제작한 소자에서도 같은 현상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

표 2에 혼합비를 변화시켜 제작한 전계발광소자의 전기적 특성과 발광특성을 나타낸다. 표 2에서 알 수 있듯이 소자의 turn on 전압은 Alq₃의 첨가량이 증가함에 따라 변화가 적었으나 발광시작 전압과 백색 발광시작 전압은 상승함을 알 수 있었다. 따라서 우리는 소자의 전압-전류-휘도 특성과 소자의 파괴 전압을 고려하여 PVK:P3HT:Alq₃의 혼합비가 1.5:1:1인 C번 시료를 발광층으로 사용하여 제작한 소자가 가장 좋은 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

그림 4는 발광재료의 혼합비가 결정된 소자에 정공 운송체로인 TPD를 첨가하여 측정된 전압-전류 특성을 나타낸다. F번 시료를 사용하여 제작한 소자의 전압-전류-휘도 특성에서 전류는 7V에서 turn on되어 10V와 15V에서 포화되는 현상이 나타났다. 이것은 혼합층내에 정공 운송체로인 TPD가 첨가되면서 P3HT로 주입되던 정공이 감소되어 10V에서 낮은 전류로 포화되고, 전압이 증가함에 따라 정공의 흐름이 증가하여 15V에서는 C번으로 제작한 소자보다 전류량이 커짐을 알 수 있다.

또한, 소자의 전압-휘도 특성에서 발광은 15V에서 강하게 나타났으며 16V에서는 백색 발광이 확인되었다. 발광강도는 18V에서 1760nW/cm²로 TPD를 첨가하지 않은 C를 발광층으로 사용한 소자에서 나타난 35nW/cm²보다 약 50배가 증가함을 알 수 있다.

그림 5는 F를 발광층으로 사용하여 제작한 소자에 인가전압을 변화시켜 측정된 EL 스펙트럼을 나타낸다. 14V 인가시 P3HT로부터 650nm 부근에서 적색의 발광이 나타나고, 15V에서는 580nm, 16V에서는 400nm 부근의 피크가 나타난다.

3. 결 론

고분자 발광재료인 PVK와 P3HT, 저분자 발광 및 정공 운송재료인 Alq3와 TPD의 혼합비에 따라 제작한 유기 전계발광소자의 발광특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 발광재료인 PVK, P3HT, Alq3의 혼합비는 1.5:1:1이 최적 조건임을 알 수 있었다.
2. 소자에서 발광되는 백색광은 오렌지 빛을 포함하고 있어 색순도의 개선을 위해 청색발광의 보강이 필요하다.
3. 혼합비가 1.5:1:1인 혼합발광층에 정공운송 물질 TPD를 첨가한 결과 18V에서 TPD를 첨가하지 않은 경우에 비해 발광강도가 약 50배 증가됨을 알 수 있었다.
4. 혼합발광층을 사용하여 제작한 소자의 발광층 내부에서 여기에너지가 큰 물질로부터 작은 물질로 에너지 전달 현상이 나타남을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] C.W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.51, No.12, pp.913-914, 1987.
- [2] G. Leising et al, "Efficient full-colour electroluminescence and stimulated emission with polyphenylenes," *Synthetic Metals*, Vol.91, pp.41-47, 1997.
- [3] Junji Kido, Masato Kimura and Katsutoshi Nagai, "Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device," *SCIENCE*, Vol.267, pp.1332-1334, 1995.
- [4] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj and T. M. Miller, "White Organic Electroluminescence Device," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.68, No.9, pp.1192-1194, 1996.
- [5] S. NAKA et al, "White Organic Electroluminescent devices with Mixed Single Layer," *IEICE TRANS ELECTRON*, Vol.E80-C, No.8, pp.1114-1116, 1997.
- [6] Ryu-ichi SUGIMOTO et al, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property.," *Chemistry Express*, no.11, pp.635-638, 1986.
- [7] J. I. Lee et al, "Energy Transfer in a Blend of Electroluminescent Conjugated Polymers," *Chem. Mater.*, Vol.8, No.8, pp.1925-1929, 1996.

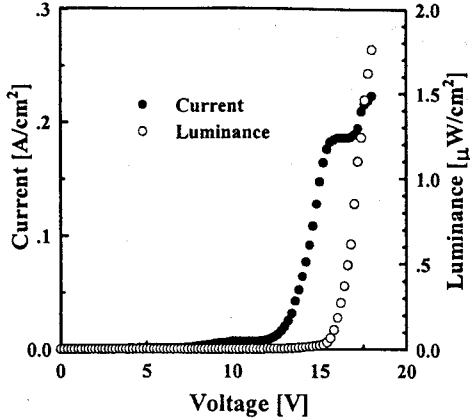


그림 4. F를 발광층으로 사용한 ITO/발광층/Al 소자의 전압-전류, 전압-휘도 특성.

Fig. 4. Voltage-current and voltage-luminance characteristics of ITO/emitter/Al device using F as an emitter.

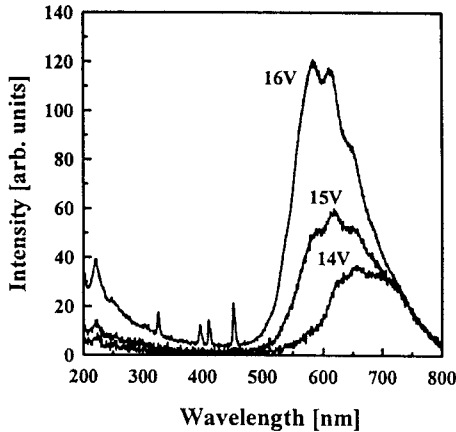


그림 5. F를 발광층으로 사용한 ITO/발광층/Al 소자의 전압 상승에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 5. Electroluminescence spectra of ITO/emitter/Al device using F as an emitter.

혼합층을 발광층으로 사용한 소자의 발광특성에서 발광색은 여기 에너지가 가장 작은 P3HT에서 적색이 먼저 발광되고, 전압이 증가함에 따라 녹색과 청색이 발광되어 백색을 나타내었다. 이것은 전극에서 PVK로 주입된 정공과 Alq₃에 주입된 전자가 각각 재결합을 일으키지 않고 에너지 준위가 낮은 P3HT으로 전달되어 P3HT으로부터 발광이 먼저 나타나고, 적색발광이 포화되면 녹색과 청색 발광이 나타나기 때문이다.[7] 즉, 혼합발광층 내부에서 에너지 전달 현상이 발생하기 때문으로 생각된다.