

단층형 유기 EL 소자의 에너지 전달 특성에 관한 연구

Energy Transfer Phenomenon in Organic EL Devices Having Single Emitting Layer

김주승*, 서부완*, 구할본*, 이경섭**
(Ju-Seung Kim*, Bu-Wan Seo*, Hal-Bon Gu*, Kyung-Sup Lee**)

Abstract

The organic electroluminescent(EL) device has gathered much interest because of its large potential in materials and simple device fabrication. We fabricated EL devices which have a blended single emitting layer containing poly(N-vinylcarbazole)[PVK] and poly(3-dodecylthiophene)[P3DoDT]. The molar ratio between P3DoDT and PVK changed with 1:0, 2:1 and 1:1. To improve the external quantum efficiency of EL devices, we applied insulating layer, LiF layer between polymer emitting layer and Al electrode. All of the devices emit orange-red light and it's can be explained that the energy transfer occurs from PVK to P3DoDT. Within the molar ratio 1:0, 2:1 and 1:1, the energy transfer was not saturated, which results in the not appearance of PVK emission in the blue region. In the voltage-current and voltage-light power characteristics of devices applied LiF layer, current and light power drastically increased with increasing with applied voltage. In the consequence of the result, the light power of the device have a molar ratio 1:1 with LiF layer was about 10 times larger than that of the device without PVK at 6V.

Key Words (중요용어) : Organic electroluminescent device(유기 전계발광 소자), Energy transfer(에너지 전달), External quantum efficiency(외부양자효율)

1. 서 론

차세대 정보통신용 표시소자로 큰 관심을 모으고 있는 평판표시용 유기 전계발광(EL) 소자는 유기물의 뛰어난 가공성으로 평면상의 대형 디스플레이가 가능하며 유기화합물 분자의 구조가 단순하고 분자 설계에 의해 쉽게 변화시킬 수 있어 무기재료에서는 얻기 힘든 청색발광도 쉽게 얻을 수 있다. 또한 낮은 구동전압에서 청색에서 적색에 이르는 넓은 발광색을 낼 수 있고, 빠른 응답속도, 높은 표시품질 등의 장점이 있다.[1,2]

최근에는 분자설계가 용이하고, 양질의 박막을 스펀코팅이나 캐스팅법으로 쉽게 제작이 가능하면서, 안정한 소자를 제작할 수 있는 π -공액 고분자를 유기 전계발광소자의 발광재료로 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

유기 EL 소자의 실용화에는 효율이 우수한 발광재료의 개발 및 소자수명의 개선등의 몇가지 문제점이 해결되어야 한다.[3] 특히, 소자의 구조적인 측면에서 효율개선에 대한 연구는 발광재료의 발광

효율 개선과 더불어 광범위하게 연구되고 있다. 다층구조의 소자는 전극으로부터의 홀의 주입과 수송, 전자의 주입과 수송 기능을 각각의 다른 층에서 분담하게 하여 낮은 인가전압에서 필요한 주입전류를 얻을 수 있어 소자의 효율 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 다층 구조의 소자는 많은 증착원을 필요로 하여 제작 공정이 복잡하고 각 공정을 조절하기가 쉽지 않다는 문제점이 있다. 한편, 가장 간단한 구조인 단층형 소자의 발광층에 고분자 블렌드를 사용하여 EL 소자의 효율을 향상시키는 연구도 보고되고 있다.[4]

고분자를 다른 고분자와 블렌드하는 방법에는 PS[polystyrene]나 PMMA[poly(methyl methacrylate)]등의 불활성 고분자를 매트릭스 고분자로 이용하는 것과 두가지 이상의 발광고분자를 블렌드하는 방법이 있다. 후자의 경우는 밴드 에너지 차가 있으면서 흡수 밴드가 겹치는 발광고분자를 블렌드하여 밴드 에너지가 큰 발광고분자로부터 에너지가 작은 발광고분자로 에너지가 전달 됨으로써 발광영역을 조절하고, 발광효율을 향상시킬 수 있는 방법이다.

또한, 소자의 상부전극으로 사용하는 금속을 일함수가 작은 Ca, Mg 등을 사용하거나 Mg:In, Li:Al 등의 전극을 사용하여 전자주입을 향상시킬 수 있다. 그러나 일함수가 작은 이러한 알칼리 금속들은 공

*: 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 북구 용봉동 300

FAX:062-530-1749 E-mail: lightfinder@hosanna.net)

** : 동신대학교 전기전자공학과

기중에서 취급하기가 곤란하기 때문에 발광층과 Al 전극사이에 절연층을 도입하여 금속의 일함수를 낮춰서 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.[5]

본 실험에서 우리는 적색 발광재료인 P3DoDT에 전자수송 물질인 PVK를 1:0, 2:1, 1:1의 몰비로 첨가하여 소자의 광학적, 전기적 특성을 조사하고, 고분자 블렌드 발광층내에서 발생하는 에너지 전달현상에 대해 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 PVK(TCI co.)는 전공 수송물질로 알려져 있으며, 에너지 밴드갭이 커서 고분자 블렌드의 모재료로 많이 사용되고 있다.[4] 또한 P3DoDT은 π -공역 고분자로서 적색 발광재료로 사용된다. P3DoDT은 $FeCl_3$ 를 산화제로 사용하여 5°C에서 24시간 반응시켜 합성하였다.[6] 그림 1에 PVK와 P3DoDT의 분자구조를 나타낸다

PL(photoluminescence) 스펙트럼을 측정하기 위해서 석영기판에 PVK와 P3DoDT를 스펀코팅 하였고, 전기적 특성을 측정하기 위하여 ITO(indium-tin oxide)기판을 사용하여 전계 발광소자를 제작하였다. PL은 파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 진공중에서 측정하였다.

Cyclic voltammetry 측정은 3전극법으로 ITO 유리 기판 위에 스펀코팅한 P3DoDT을 작동전극, 백금을 상대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 전해액은 Acetonitrile/0.2M $LiBF_4$ 를 사용하였고, 주사속도 10, 30, 50mV/s로 변화하여 아르곤 분위기에서 측정하였다.

발광층으로 사용한 고분자 블렌드는 PVK: P3DoDT의 몰비가 각각 1:0, 2:1, 1:1로 되도록 혼합하여, 스펀코팅 하였으며 박막의 두께는 약 40nm로 하였다. 소자의 상부전극은 1×10^{-6} torr의 진공도에서 Al과 LiF/Al을 진공증착 하여 사용 하였다. Al전극의 두께는 약 200nm, LiF의 두께는 약 5nm로 하였다. 제작한 소자의 발광 면적은 $5 \times 5mm^2$ 였다. 발광소자의 전기적 특성을 알아보기 위하여 전압-전류 측정장치(Keithly2400)와 와트미터(Newport1830-c)를 구성하여 상온, 공기중에서 전압-전류-발광강도를 측정하였다. 또한 전압원(Keithly230)과 복사계(Princeton instrument)를 이용하여 소자의 EL 스펙트럼을 측정하였다.

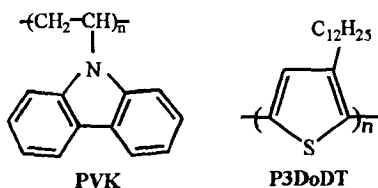


그림 1. 실험에서 사용된 고분자 발광재료의 분자 구조

Fig. 1. Molecular structures of polymer materials.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PVK와 P3DoDT의 PL 스펙트럼과 제작한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. PVK는 청색 영역인 410nm 부근에서 최대 발광피크를 나타내고, P3DoDT는 적색 발광영역인 650nm에서 최대 발광피크를 나타낸다. 제작된 모든 소자의 EL 스펙트럼은 650nm에서 최대 발광피크를 나타냈으며 발광색은 적색이었다. 이것은 소자의 발광이 전적으로 P3DoDT에서 일어난다는 것을 의미하는 것으로 J. I. Lee 등의[7] MEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene)]와 DSiPV[poly. (1,3-propane-dioxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene(2,5-bistrimethylsilyl)-1,4-phenylene)-1,2ethenylene-1,4-phenylene]의 블렌드에서 발생을 보고한 에너지 전달현상으로 설명할 수 있다. 즉 밴드갭 에너지가 큰 PVK로부터 밴드갭이 작은 P3DoDT로 에너지 전달현상이 발생하여 제작된 소자의 발광이 전적으로 P3DoDT에 의한 적색으로 나타나는 것이다. 한편 Lee 등은 블렌드 고분자의 혼합 몰비에 따라 이러한 에너지 전달이 포화된다고 보고하였으나, 본 실험에서 제작한 소자에서는 이러한 에너지 전달의 포화에 의한 청색 발광은 관측되지 않았다.

VEHC(Valence effective hamiltonian calculation)와 전기화학적 측정 실험의 결과를 비교하여 cyclic voltammogram을 통해 측정된 전기화학적 전압은 진공준위로 식(1)에 의해 환산 가능하다.[8]

$$I_p = (E_{ox} + 4.4) eV \quad (1)$$

위식에서 I_p 는 이온화에너지, E_{ox} 는 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 측정된 산화전류가 흐르기 시작한 지점의 전압이다.

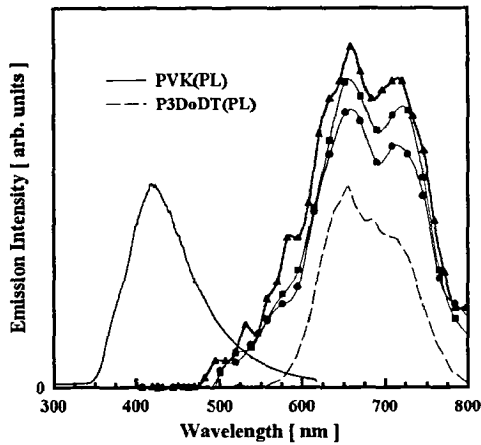


그림 2. 발광재료의 PL 스펙트럼과 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 2. PL spectrum of polymer material and EL spectrum of various devices (● : ITO/P3DoDT/Al, ■ : ITO/PVK:P3DoDT=1:1/Al, ▲ : ITO/PVK:P3DoDT=1:1/LiF/Al)

그림 3은 주사속도를 10, 30, 50, 70mV/s로 변화시켜 측정된 P3DoDT의 cyclic voltammogram을 나타낸다. 가전자대 상단으로부터 전자가 빠져나가는 전압, 즉 산화전류가 흐르기 시작하는 전압은 주사속도가 변화해도 0.3V vs. Ag/AgCl로 일정하게 나타난다. 이것을 진공준위 기준으로 환산하면 4.7eV로 P3DoDT의 가전자대의 상단(HOMO)이 진공준위 기준으로 -4.7eV에 위치하게 되고, 가전자대로부터 광학 에너지 밴드갭인 2.05eV만큼 떨어진 곳, 즉 -2.65eV에 전도대 하단(LUMO)이 위치하게 된다. 그림 4는 ITO/P3DoDT:PVK/LiF/Al 소자의 밴드다이아그램을 나타낸다.

그림 5는 P3DoDT와 PVK의 몰비를 1:0, 2:1, 1:1로 변화시키면서 제작한 ITO/블렌드 발광층/LiF/Al 소자의 전압-전류특성과 전압-발광강도 특성을 나타

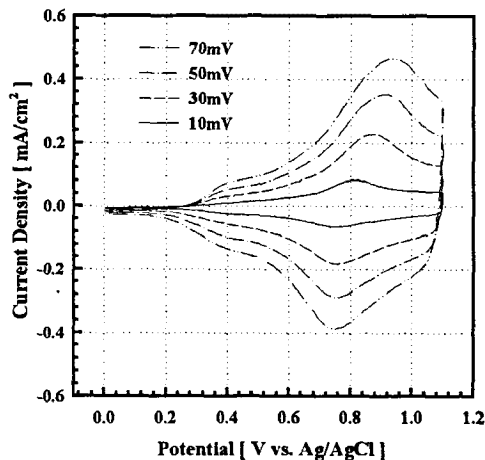


그림 3. 스캔속도에 따른 P3DoDT의 cyclic

voltammogram
Fig. 3. Cyclic voltammograms of P3DoDT changing with various scan rate.

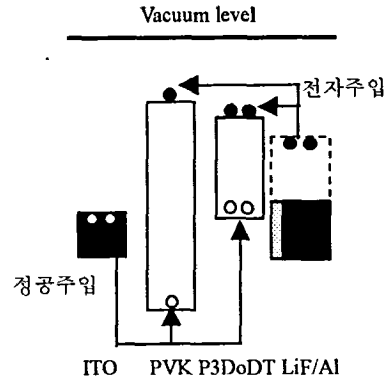


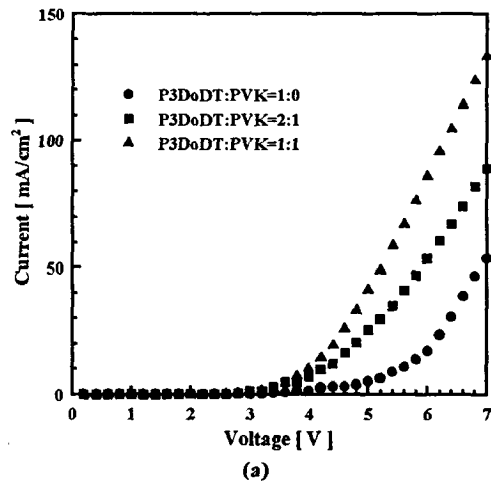
그림 4. ITO/발광층/LiF/Al 소자의 밴드다이아그램.

Fig. 4. Band diagrams of ITO/emitting layer/LiF/Al EL device.

낸다.

소자의 turn on 전압은 3V 정도로 나타났으며, 전압이 증가함에 따라 PVK가 첨가된 소자에서 전류가 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 소자의 전압-발광강도에서 초기 발광이 나타난 전압이 3V로 소자의 turn on 전압과 일치함을 알 수 있다. 이것은 전류의 주입과 동시에 발광이 일어나도록 전자의 주입효율이 향상되었음을 의미한다. S. E. Shaheen[6] 등은 LiF/Al 전극에서 LiF 층의 두께에 따라 일함수의 변화가 발생하는데, LiF 층의 두께가 5nm일 경우 일함수가 약 2.5eV 정도가 되는 것으로 보고하고 있다. 이값은 Li의 2.9eV, Mg의 3.6eV보다도 작은 값이다.

소자의 발광강도는 6V 부근에서부터 포화되는 현



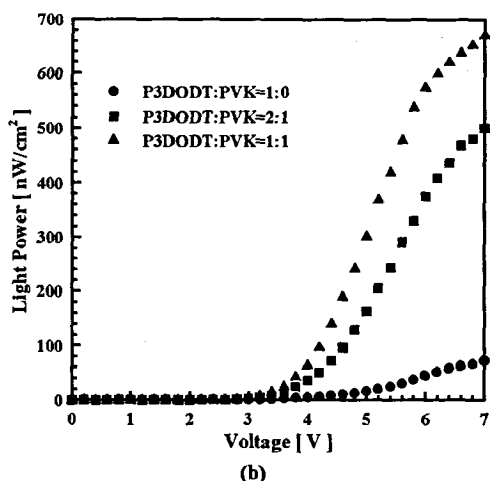


그림 5. LiF 층을 적용하여 제작한 ITO/발광층/Al 소자의 전압-전류(a), 전류-발광강도 특성(b).

Fig. 5. Voltage-current(a) and voltage-light power characteristics(b) of ITO/blended emitting layer/Al light-emitting diodes with LiF layer

상이 나타나는데 이는 주입되는 캐리어의 균형이 깨지고 재결합하지 못하는 캐리어가 발생하기 때문으로 생각된다. 6V에서의 발광강도는 각각 60, 400, 600nW/cm²로 P3DoDT의 몰비가 1:1인 소자가 PVK를 첨가하지 않은 소자보다 10 배정도 발광강도가 향상됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

이 연구에서 우리는 P3DoDT의 발광효율을 향상시키기 위해 PVK를 블렌드하고 전자주입 전극에 LiF 절연층을 삽입한 결과 PVK를 블렌드하지 않은 소자보다 발광강도가 약 10 배 정도 증가함을 확인하였다. 이는 에너지 밴드 갭이 큰 PVK에서 에너지 밴드 갭이 작은 P3DoDT로의 에너지 전달 현상에 의해 소자의 발광색이 P3DoDT로 인한 적색으로 나타나고 발광강도는 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 블렌드 고분자의 에너지 전달 현상과 전자주입 전극의 일함수를 낮추는 두가지 방법을 동시에 적용함으로써 단층소자의 발광강도를 더욱 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, and K. Yoshino, "White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35, No.3B, p.L394-396, 1996.
- [2] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Double-heterostructure electroluminescent device with cyanine-dye bimolecular layer as an emitter", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.178, No.5,6, pp.488-490, 1991.
- [3] Alan J. Heeger, "Light Emission from Semiconductor

Polymers:Light-Emitting Diodes, Light-Emitting Electrochemical Cells, Lasers and White Light for Future.", *Solid State Comm.*, vol.107, no.11, pp.673-679, 1998.

- [4] G. Wang, C. Yuan, H. Wu and Yu Wei, "Influence of Doped Poly(N-vinylcarbazole) on Poly(3-octylthiophene) Electroluminescence", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.34, pp.L182-184, 1995.
- [5] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based of dye and N. R. Armstrong, "Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/dispersed poly(N-vinylcarbazole).", *Appl. Phys. Lett.*, vol.67, no.16, pp.2281-2283, 1995.
- [6] Ryu-ichi SUGIMOTO, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property.", *Chemistry Express*, no.11, pp.635-638, 1986.
- [7] Jeong-Ik Lee, In-Nam Kang, Do-Hoon Hwang, Hong-Ku Shim, Sae Chae Jeoung and Dongho Lo Kim, "Energy Transfer in a Blend of Electroluminescent Conjugated Polymers", *Chem. Mater.*, vol.8, pp.1925-1929, 1996.
- [8] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, "Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.105, pp.6555-6559, 1983.