

다층구조를 적용한 백색 전계발광소자의 발광효율 향상

Enhancement of Emission Efficiency of Multilayer White Light Organic Electroluminescent Device

김주승, 구할본
(Ju-Seung Kim, Hal-Bon Gu)

Abstract

We fabricated organic electroluminescent(EL) devices with mixed emitting layer of poly(N-vinylcarbazole)(PVK), 2,5-bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene(BBOT), N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4, 4'-diamine(TPD) and poly(3-hexylthiophene)(P3HT). To improve the external quantum efficiency of EL devices, we added the functional layer to the devices such as LiF insulating layer, carrier confinement layer(BBOT) and hole injection layer(CuPc). In the ITO/emitting layer/Al device, the maximum quantum efficiency at 15V was $1.88 \times 10^{-5} \%$. And then, it is increased by a factor of 27 to $5.2 \times 10^{-3} \%$ in ITO/CuPc/emitting layer/BBOT/LiF/Al device at 15 V.

Key Words : Organic electroluminescent device(유기 전계발광소자), Exciplex(여기 복합체), External quantum efficiency(외부양자효율)

1. 서 론

유기 EL(electroluminescent)소자는 제작 공정이 간단하고 양호한 효율을 나타내기 때문에 기존의 디스플레이를 대체할 수 있는 새로운 형태의 평판형 디스플레이 소자로 기대되고 있다.

최근 풀칼라 디스플레이 소자 구현에 꼭 필요한 청색 과 녹색 그리고 적색의 새로운 발광 물질들이 개발되어 실용화가 기대되고 있다. 그러나 유기 EL 소자는 저소비 전력의 구동회로 개발 및 소자수명의 개선 등의 몇 가지 해결해야 할 문제점을 가지고 있다. 특히, 소자의 구조적인 측면에서 효율개선에 대

한 문제는 발광재료의 발광효율 개선과 더불어 광범위하게 연구되고 있다[1].

일반적으로 유기 EL소자의 내부양자효율은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi_{EL} = \gamma \eta_r \Phi_{PL} \quad (1)$$

여기서, γ 는 전자와 정공의 주입균형인자, η_r 은 전하의 재결합에 의한 일중항 여기자의 생성비율, Φ_{PL} 은 PL 양자효율을 나타낸다. 발광재료로 사용하기 위한 재료가 선정되면 소자의 효율을 결정하는 가장 중요한 요소는 전자와 정공의 주입균형인자인 γ 가 된다. 소자에 전자와 정공의 주입을 균형있게 하기 위해서는 발광재료의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위에 맞는 적당한 전극재료를 사용하거나, 전자나 정공의 주입을 쉽게 할 수 있는 캐리어 주입층을 삽입하여 다층으로 제작하는 방법이 있다[2]. 다층 구조의 소자는 전극으로부터의 홀

전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300,
Fax: 062-530-0077
E-mail : lightfinder@hosanna.net)

의 주입과 수송, 전자의 주입과 수송 기능을 각각의 다른 층에서 분담하게 하여 낮은 인가전압에서 필요한 주입전류를 얻을 수 있다. 또한 전자주입에 필요한 금속전극의 일함수를 낮추기 위해 절연층을 삽입하는 방법도 사용되고 있다[3].

본 실험에서는 백색발광을 구현하기 위하여 유기물간에 발생하는 exciplex를 녹색발광재료 대신 사용하고, 청색발광물질과 적색발광물질을 고분자 매트릭스에 혼합한 발광층을 사용하여 ITO/emitting layer/Al 소자를 제작하였다. 금속전극으로 사용한 Al의 일함수를 낮추기 위해 lithium fluoride(LiF) 절연층을 삽입하고, 전자운송층으로 BBOT층을 증착, copper phthalocyanine(CuPc)을 정공주입층으로 각각 적용한 형태의 소자를 제작하여 효율 향상에 대한 연구를 행하였다.

2. 실험방법

발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD(Aldrich co.)는 정제하여 사용하였고, P3HT는 산화제로 FeCl₃를 사용하여 합성하였다[4]. 발광재료를 클로로포름에 녹인 용액과 PVK와 BBOT, PVK와 TPD, TPD와 BBOT의 물비가 1:1이 되도록 혼합한 용액을 석영기판에 스펀코팅하여 박막을 제작하였다. 또한, PVK, BBOT, TPD, P3HT를 각각 10, 4.3, 0.5, 0.005mg/ml의 비율로 녹여 혼합발광층에 사용된 박막을 제작하였다. 발광재료간에 발생하는 exciplex를 확인하기 위해 발광재료와 혼합발광층의 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 측정하였다. PL 스펙트럼은 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 진공중에서 측정하였다.

백색 전계발광소자는 ITO(indium-tin-oxide) 유리 기판(50Ω/□)위에 다음의 네가지 형태로 제작하였다.

- Type 1 : ITO/emitting layer/Al
- Type 2 : ITO/emitting layer/LiF/Al
- Type 3 : ITO/emitting layer/BBOT/LiF/Al
- Type 4 : ITO/CuPc/emitting layer/BBOT/LiF/Al

각 소자의 혼합발광층은 약 100nm 두께로 스펀코팅하였다. Type 2는 금속전극으로 사용한 Al의 일함수를 낮추기 위해 LiF를 1.4nm 증착하였고, Type 3은 Type 2에 발광층과 LiF층 사이에 전자운송층으로 BBOT를 30nm 진공증착하였다. 또한 Type 4는

ITO 전극으로부터 정공 주입을 용이하게 하기위해 CuPc층을 삽입하였다. 유기물과 금속전극의 진공중착시 진공도는 1×10^{-6} Torr 였으며, 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

소자의 전압-전류와 전압-휘도 특성은 소스미터(Keithely 2400)와 와트미터(Newport 1830-c)로 전압-전류-휘도 측정장치를 구성하여 상온, 공기중에서 측정하였다. 전압원(Keithely 230)과 복사계(Princeton instrument)를 이용하여 인가전압에 대한 소자의 electroluminescence(EL) 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 혼합 발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD, P3HT의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼에서 PVK는 420nm, BBOT는 450, 480nm, TPD는 400, 420, 450nm, P3HT는 620nm에서 발광 피크를 나타낸다. 발광재료의 HOMO와 LUMO 준위의 값은 PVK(-5.8eV, -2.3eV)[5], BBOT(-6.29eV, -3.16eV)[6], TPD(-5.5eV, -2.4eV)[6], P3HT(-4.9eV,

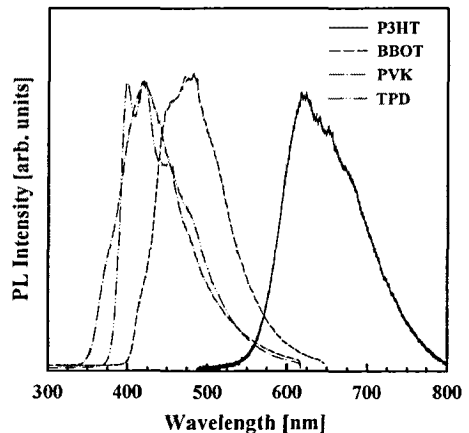


그림 1. 발광재료의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. PL spectra of emitting materials.

-2.8eV)이고, 정공주입층에 사용된 CuPc의 HOMO와 LUMO 준위의 값은 각각 5.2, 3.4 eV 이다.

그림 2는 발광재료 사이에 발생하는 exciplex를 확인하기 위해서 각각 1:1의 물비로 혼합한 PVK+BBOT, PVK+TPD, TPD+BBOT 박막의 PL

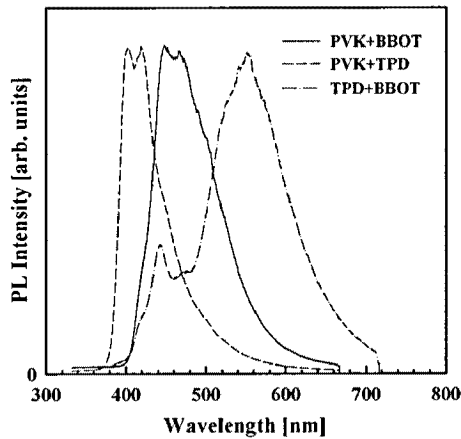


그림 2. 혼합발광재료의 형광 스펙트럼 및 exciplex 형성.

Fig. 2. PL spectra of mixed emitting materials and exciplex formation.

스펙트럼을 나타낸다. PVK와 BBOT를 혼합한 경우, 피크가 450, 470, 500nm에서 관찰되었다. 450과 470nm의 피크는 BBOT에서 발생하는 것이고 500nm의 피크는 PVK와 BBOT 사이에 형성된 exciplex로 인한 것이다. 형성된 exciplex는 BBOT에 의한 450과 470nm의 주피크 보다 작은 것을 알 수 있고, 이것은 PVK와 BBOT간에 발생하는 exciplex가 BBOT의 청색발광에는 큰 치지 않는다는 것을 의미한다. PVK에 의한 420nm에서의 피크는 나타나지 않았는데, 이것은 박막내에서 에너지 밴드 갭이 큰 PVK에서 밴드갭이 작은 BBOT로 에너지 전달 현상이 발생하기 때문으로 생각된다. PVK와 TPD를 혼합한 박막은 400, 420nm에서 피크를 나타냈으며 스펙트럼의 형태가 TPD의 PL 스펙트럼과 일치함을 알 수 있다. 따라서, 발광은 TPD에서 발생하는 것으로 생각되며 PVK에서의 발광은 나타나지 않았다. TPD와 BBOT를 혼합한 박막의 경우, BBOT에 의한 청색발광인 450nm와 두 물질간에 형성된 exciplex로 인한 550nm에서 피크를 나타낸다. PVK와 BBOT의 혼합물에서 형성된 500nm에서의 exciplex와는 달리 BBOT의 주 발광피크인 450과 470nm의 강도보다 exciplex에 의한 550nm에서의 피크가 더 크게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 혼합발광층에 첨가하는 TPD 함량을 조절함으

로써 BBOT에서의 청색발광과 exciplex로 인한 녹색 발광을 동시에 조절할 수 있다는 것을 의미한다.

그림 3과 4는 네가지 형태로 제작한 EL 소자의 전압-전류, 전압-휘도 특성을 나타낸다. 전압-전류의 관계에서 Type 2의 소자는 초기에 전류가 급격하게 증가하다가 10V 부근에서 감소하면서 발광이 시작되는 것을 알 수 있다. 이는 금속전극에 삽입한 LiF 절연층이 밴드 밴딩을 일으켜 Al의 일함수를 약 2.7eV로 감소시키면서, Al으로부터 BBOT에 전자주입을 위해 극복해야할 에너지 장벽이 사라지고, ITO에서 PVK로의 정공주입에 필요한 에너지 장벽인 1.1eV는 여전히 존재하므로 초기에 주입되는 전자에 의한 전류가 흐르게 된다. Type 3은 주입된 전자와 정공의 재결합이 금속전극 주위에서 발생하는 것을 막기 위해 BBOT층을 삽입하였다. 전류밀도는 Type 2에 비해 감소하고 발광도 감소함을 볼 수 있다. Type 4는 ITO에서 PVK로 정공주입을 위해 극복해

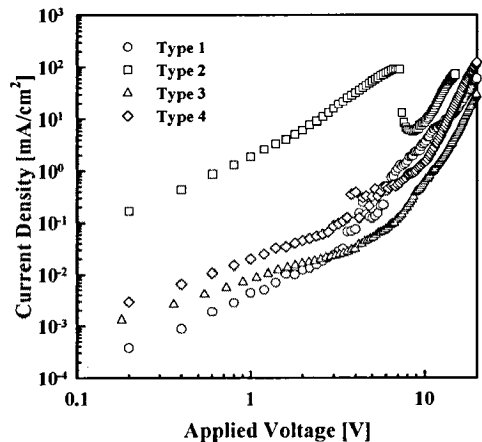


그림 3. EL소자의 전압-전류-휘도 특성.

Fig. 3. Voltage-current characteristics of EL devices.

야할 에너지장벽을 줄이기 위해 CuPc층을 삽입하였다. 그 결과 전류밀도와 발광강도가 증가함을 볼 수 있다.

그림 6은 Type 1, 2, 3, 4 EL소자의 전압에 따른 외부양자효율을 나타낸다. 소자의 효율은 15V 기준으로 각각 1.88×10^{-5} , 8.9×10^{-5} , 7.6×10^{-4} , 5.2×10^{-3} %를 나타내었다. 이것은 ITO/emitting layer/Al 구조의

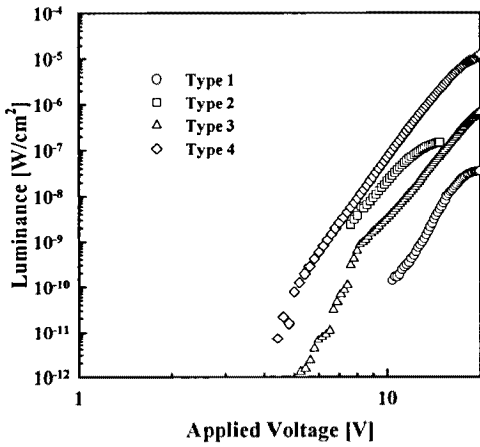


그림 4. EL소자의 전압-휘도 특성.
Fig. 4. Voltage-luminance characteristics of EL devices.

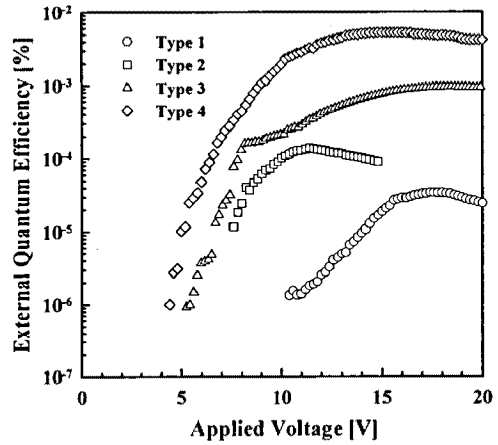


그림 6. EL 발광소자의 외부양자효율.
Fig. 6. External quantum efficiency of EL devices.

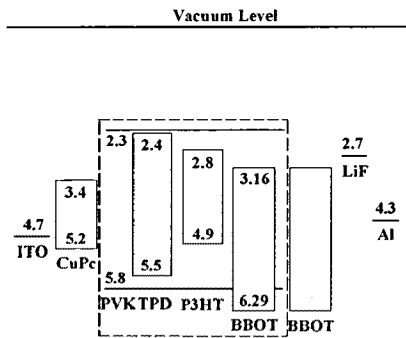


그림 5. 발광소자의 밴드 다이어그램.
Fig. 5. Energy band diagram of EL devices.

소자에 LiF층을 첨가하여 Al의 일함수를 낮춘 Type 2가 4.7배의 효율이 증가하였고, 주입된 캐리어를 반대편 전극으로 이동하지 못하게 가두는 BBOT층을 적용한 Type 3이 8.5배의 효율증가를 나타내었음을 의미한다. 또한 ITO 전극에서 주입되는 정공의 주입 효율을 높이기 위해 사용한 CuPc층에 의해 Type 4는 Type 3보다 6.8배의 효율이 증가하였다.

4. 결 론

유기물간에 발생하는 exciplex를 녹색발광으로 사용하고, 여기에 청색과 적색 발광재료를 혼합한 발

광층을 사용하여 백색 전계발광소자의 제작하였다. 발광소자의 효율을 향상시키기 위한 연구를 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD, P3HT의 혼합박막에서는 PVK와 BBOT에서 500nm, TPD와 BBOT 사이에서 550nm의 exciplex가 형성되었다. 500nm의 exciplex는 PVK의 LUMO의 정공과 BBOT의 HOMO로 여기된 전자, 550nm의 exciplex는 BBOT의 HOMO로 여기된 전자와 TPD의 LUMO의 정공이 결합하여 형성하는 것으로 생각된다. 제작된 Type 1, 2, 3, 4 백색 전계발광소자는 각각 1.88×10^{-5} , 8.9×10^{-5} , 7.6×10^{-4} , 5.2×10^{-3} %의 외부양자효율을 나타내었으며, Type 4 소자는 Type 1 소자보다 약 27배 향상된 특성을 보였다. 그러나, ITO/CuPc/emitting layer/BBOT/LiF/Al 소자의 경우 ITO 전극으로부터 정공이 주입되기 위해서는 여전히 에너지 장벽이 존재하므로 보다 더 높은 외부양자효율을 얻기 위해서는 이를 감소시키기 위한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] 구할본, 김주승, 서부완, 吉野勝美, "Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광소자

- 개발에 관한 연구”, 전기전자재료학회지, Vol.12, No.10, pp.915-919, 1999.
- [2] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, “Organic electroluminescent devices with improved stability”, Appl. Phys. Lett. Vol.69, No.15, pp.2160-2162, 1996.
- [3] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M. F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash and N. R. Armstrong, “Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode”, J. Appl. Phys., Vol.84, No.4, pp.2324-2327, 1998.
- [4] H. Zheng, R. Zang, F. Wu, W. Tian, J. Shen, “Photoluminescence and electroluminescence properties of comarin-urea/poly(N-vinylcarbazole) blends”, Synth. Met., Vol.100, pp.291-295, 1999.
- [5] 김주승, 서부완, 구할본, “Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메커니즘에 관한 연구”, 전기전자재료학회지, Vol.14, No.2, pp.133-138, 2001.
- [6] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, T. Yang, “Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes”, Synth. Met., Vol.114, pp.251-254, 2000.