

논문 98-7-2-03

PPV를 이용한 유기 박막 EL 소자의 전기-광학적특성

김민수*, 박이순**, 박세광*

Electro-optical properties of organic thin film EL device using PPV

Min-soo Kim*, Lee-soon Park**, and Se-kwang Park*

요 약

PPV(poly(p-phenylenevinylene))를 발광체로 이용한 유기 박막 EL 소자를 다양한 구조와 조건으로 제작하였으며, 그 전기-광학적특성을 평가하였다.

제작된 EL 소자는 단층구조(ITO(indium tin oxide)/PPV/Mg), 이중구조 (ITO/PVK(poly(N-vinylcarbazole))/PPV/Mg와 ITO/PPV/Polymer matrix+PBD/Mg) 그리고 삼층구조 (ITO/PVK/PPV/PS(polystyrene)+PBD(butyl-2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole))/Mg)를 가지며, 그들의 전기광학적 특성을 상호 비교하였다.

이중구조(ITO/PPV/Polymer matrix+PBD/Mg)에서는 PMMA (poly(methyl methacrylate)), PC(polycarbonate), PS와 MCH(side chain liquid crystalline homopolymer)를 고분자 매트릭스로 사용하였으며, 특히, PS 고분자 매트릭스를 전자수송층으로 사용하는 경우에 전자수송체인 PBD의 농도에 따른 발광휘도 특성을 구하였다.

제작된 소자의 인가전압에 따른 전류, 휘도특성을 분석한 결과 터널링효과를 나타내었고 안정된 발광특성을 가진다는 것을 알 수 있었다.

Abstract

Organic thin film EL devices using PPV(poly (p-phenylenevinylene)) as emitter were fabricated on various conditions and structures, their electro-optical properties were estimated.

Fabricated EL devices had structures of single layer(ITO(indium tin oxide)/PPV/Mg), double layer(ITO/PVK(poly(N-vinylcarbazole))/PPV/Mg and ITO/PPV/Polymer matrix + PBD/Mg) and three layer (ITO/PVK/PPV/PS(polystyrene)+PBD(butyl-2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole))/Mg), their electro-optical characteristics were compared with each other.

In structure of double layer (ITO/PPV/Polymer matrix + PBD/Mg), the used polymer-matrices were PMMA(poly(methyl methacrylate), PC(polycarbonate), PS and MCH(side chain liquid crystalline homopolymer). When PS as a hole transport layer was used, the luminance characteristics on concentration of PBD was obtained.

In results, current-voltage-luminance curves of fabricated devices had characteristics of tunneling effect and the device showed a stable light emitting.

1. 서 론

* 경북대학교 공과대학 전기공학과(Dept. of Electrical Eng. Kyungpook National University)

** 경북대학교 공과대학 고분자공학과(Dept. of Polymer Eng. Kyungpook National University)
<접수일자 : 1997년 11월 20일>

최근 유기 박막 EL 소자의 연구분야에서는 발광체로서 기존의 저분자를 사용한 것 보다 안정하며 제작이 용이한 전도성 고분자인 PPV를 합성하여 수행하고 있으며¹⁻⁴⁾, 다양한 조건과 구조에서 PPV층을 이용한

유기 박막 EL 소자의 연구와 그 소자의 전기-광학적 특성분석이 요구되고 있다.

따라서, 본 논문에서는 단층(ITO(indium tin oxide)/PPV(발광층)/Mg), 이중(ITO/PVK(정공수송층)/PPV/Mg와 ITO/PPV/Polymer matrix + PBD(전자수송층)/Mg) 그리고 삼층(ITO/PVK(정공수송층)/PPV(발광층)/PS+PBD(전자수송층)/Mg) 구조의 유기 박막 EL 소자를 제작하여 전기-광학적특성을 상호 비교하였으며, 특히, 이중구조 (ITO/PPV/ 고분자 매트릭스 + PBD/Mg)에서 고분자 매트릭스를 PMMA, PC, PS, MCH로 변화시켜 그 특성을 평가하였다. 또한, 전자수송체인 PBD의 함량을 변화시켜 가면서 소자의 출력에 미치는 영향을 분석하였다^[4].

2. 실험재료 및 제작방법

2-1. 실험재료

30Ω/□의 면저항 및 1.1mm의 두께를 가진 ITO 유리를 기판으로 사용하였으며, PVK의 합성에 사용된 N-vinylcarbazole은 ALDRICH CHEMICAL사의 시약급을 정제없이 사용하였고, 용매로 쓰인 tetrahydrofuran은 시약급을 CaH₂로 탈수 및 증류하여 사용하였다. 개시제로 쓰인 AIBN(2,2' - azobisisobutyronitrile)은 WAKO사의 시약급을 메탄올에 녹여 재결정에 의해 정제하여 사용하였다. PPV의 합성에 사용된 α, α'-dichloro-p-xylene과 tetrahydro thiophene은 각각 TCI와 ALDRICH CHEMICAL사의 시약급을 그대로 사용하였으며, 수산화나트륨 및 염산 수용액은 증류수

를 사용하여 제조하였다. 투석 (dialysis)에서 사용된 셀룰로오스 막은 SIGMA CHEMICAL사의 튜빙(tubing)을 전 처리하여 사용하였다. PPV의 수용액 도핑에 사용된 lithium perchlorate trihydrate는 STREM CHEMICAL사의 시약급을 사용하였다. 또한 PPV은 그림 1에서와같이 P-xylylene chloride와 tetrahydro thiophene을 반응시켜 합성하였다. 음극 전극 형성에 사용되어진 Mg은 HIGH PURITY CHEMICAL사의 순도 99.99%의 제품을 사용하였다.

2-2. 제작방법

ITO 유리를 2cm×2cm의 크기로 자른 후 NaOH 35 wt%의 수용액에 약 15 볼트의 직류전압을 인가하여 전기분해법으로 ITO의 패턴을 형성하였다. 패턴이 형성된 ITO 유리를 TCE (trichloroethylene), 아세톤, 메탄올 그리고 이소프로필알콜: DI(deionization) 수 = (1 : 1) 혼합액에 순서대로 각각 5분간 초음파 세정기로 세정을 행한 후 DI 수로 린스하였다. 세정된 ITO 유리 위에 제작하고자 하는 소자의 구조에 따라 PVK를 스핀코팅한 후 50℃에서 1시간 건조하고 다시 PPV precursor를 스핀코팅한 후 140℃에서 3시간 열 변환하여, PMMA, PS, PC, MCH의 고분자 용액을 스핀코팅하여 50℃에서 건조하였다. 그 위에 전극으로 금속층을 1.8×10⁻⁵ torr에서 e-beam법을 이용하여 20Å/sec의 증착율로 4000Å의 두께로 진공증착하였다. 그림 2는 제작된 유기 박막 EL 소자의 다양한 구조를 나타낸 것이며, 그림 3은 단층구조로 제작된 유기 박막 EL 소자의 15V에서의 발광 사진을 나타낸 것이다

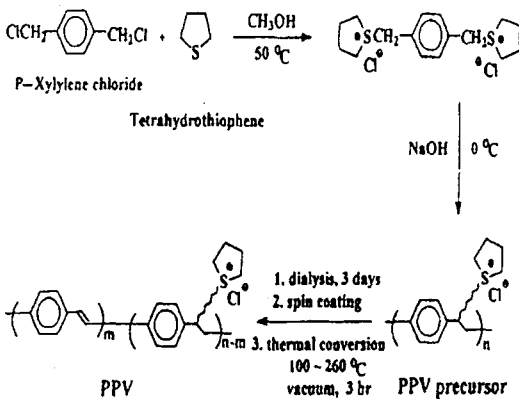
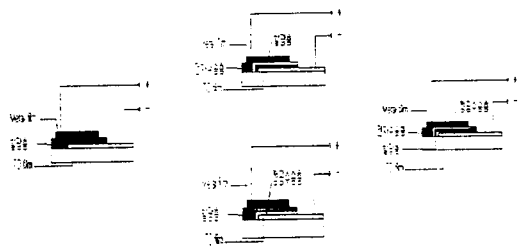


그림 1. PPV 합성 과정.

Fig. 1. Synthetic route of PPV.



a) 단층구조 b)이중구조 c) 삼층구조
그림 2. 제작된 EL 소자의 구조. a)Single layer b) Double layer c)Three layer

Fig. 2. Structures of fabricated EL devices.

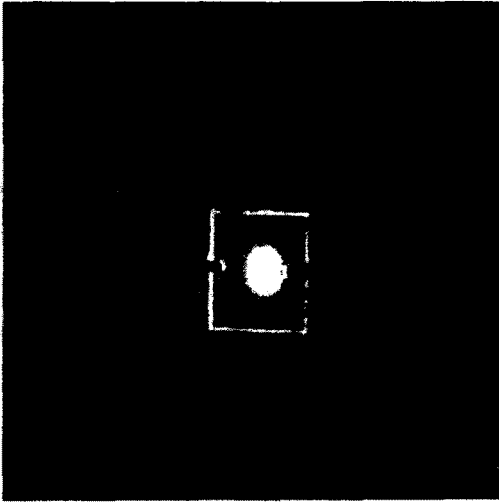


그림 3. EL 소자의 발광사진.
Fig. 3. Photograph of an emitting EL device.

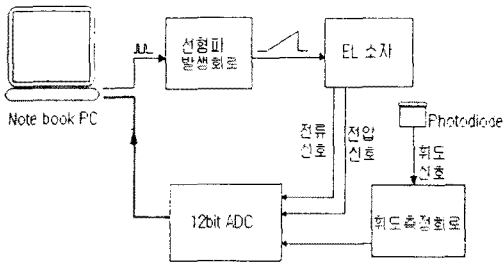


그림 4. 측정 시스템의 구성도.
Fig. 4. Schematic diagram of measuring system.

유기 박막 EL 소자의 전기-광학적특성 측정은 그림 4에 나타낸 것처럼 시스템을 구성하여 수행하였다. 특히 발광특성은 HAMAMATSU사의 실리콘 포토다이오드 S2386-8K를 사용하여 12비트 ADC(analog to digital converter)에 신호를 전송하여 측정하였으며, 휘도측정은 MINOLTA사의 클로즈업 렌즈 No. 110이 장착된 휘도측정기 LS-100을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3-1. EL 소자의 전기-광학적 특성 (터널링 현상)
단층구조로 제작된 유기 박막 EL 소자의 인가전압에 따른 전류 및 휘도특성을 그림 5에 나타내었다. 전압 인가시 초기에는 측정 전류의 값이 증가하다가 약

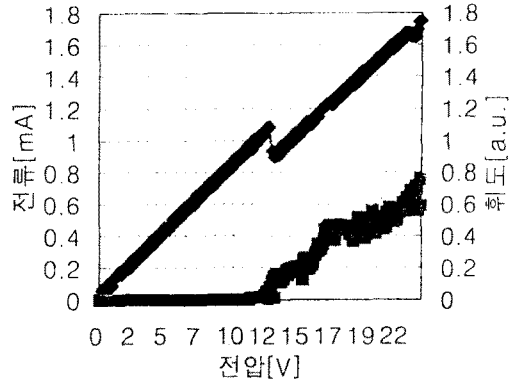


그림 5. 단층구조 EL 소자의 전류-전압-휘도 곡선.
Fig. 5. Current-voltage-luminance curve of a single layer EL device.

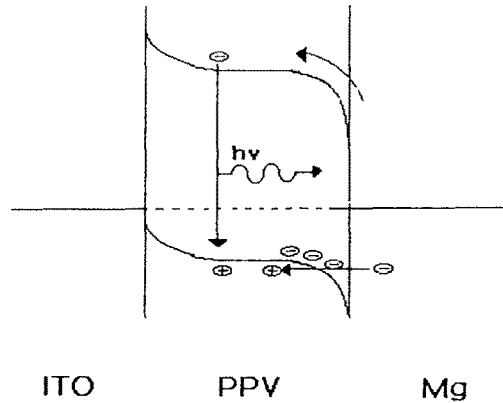


그림 6. EL 소자의 에너지 밴드 다이어그램.
Fig. 6. Energy band diagram of EL device.

9볼트에서 순간적으로 떨어지면서 다시 증가하였다. 유기 박막 EL 소자의 발광은 전류치가 순간적으로 떨어지는 전압에서 시작되어 전류치와 함께 증가하였다. 이러한 현상은 그림6에서 보여진 바와 같이 초기에는 전자가 PPV의 가전자대로 터널링되어 발광현상이 나타나지 않다가 발광 개시 전압 이상으로 전압이 인가되면 음극에서 주입되는 전자들은 PPV층의 전도대로 전달되어 전계에 의해 이동하다가 PPV층의 가전자대로 떨어져 재결합하면서 에너지 밴드갭에 해당하는 파장의 연녹색 빛을 발광하게 되는 것이다.

3-2. 소자의 구조에 따른 특성

EL 소자를 ITO/PPV/Mg, ITO/PVK/ PPV/Mg, ITO/

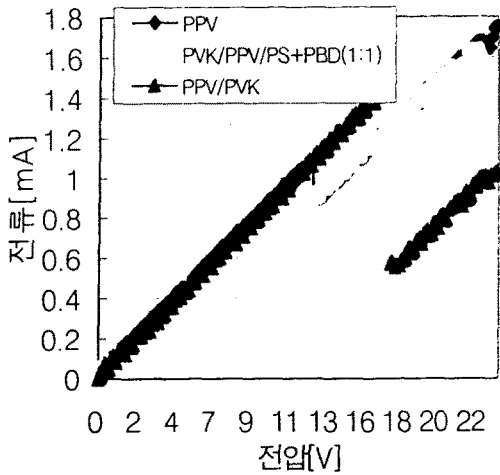


그림 7. 다양한 구조에 따른 EL 소자의 전류-전압 곡선.

Fig. 7. Current-voltage curves on EL devices with various structures.

PVK/PPV/PS+PBD/Mg로 단층, 이층, 삼층의 구조로 제작하였으며, 그 전기적 특성을 그림 7에 나타내었다.

실험 결과, 발광 개시 전압은 삼층구조에서 약 7V, 단층구조 약 12V 그리고 정공수송층을 이용한 이층구조 약 17V 순으로 나타났으며 전압에 따른 전류의 기울기는 거의 유사함을 관측할 수 있었다.

정공수송층을 이용한 이층구조가 단층구조보다 발광 개시 전압이 높은 이유는 PVK층이 p 타입처럼 정공수송 능력이 있어 마치 PPV 단층구조에서 PPV층의 두께를 두껍게 하여 소자 내부의 전계가 약해져서 이에 따른 내부 재결합이 줄어들어 발광효율이 떨어진다.

삼층구조에서는 ITO/정공수송층/ 정공수송층 (발광층)/전자수송층/Mg과 같이 전자수송층을 삽입함으로써 Mg과 전자수송층간의 에너지 장벽을 낮추어 줌으로써 PPV층으로의 전자 수송을 보다 낮은 에너지에서 할 수 있게 하였기 때문이라 생각된다.

3-3. 고분자 매트릭스에 따른 특성

유기 박막 EL 소자를 ITO/PPV/고분자 매트릭스 + PBD(0.1 wt%)/Mg와 같이 다양한 전자수송층을 이용하여 이층구조로 소자를 제작하였으며, 그 전자수송층의 고분자 매트릭스를 PMMA, PC, PS, MCH로 변화시켜 가면서 그 출력 특성을 비교하여 그림 8에 나타내었다. 발광 개시 전압이 각각 MCH, PS, PC, PMMA의 순으로 9V, 11V, 13V, 13V를 나타내었다.

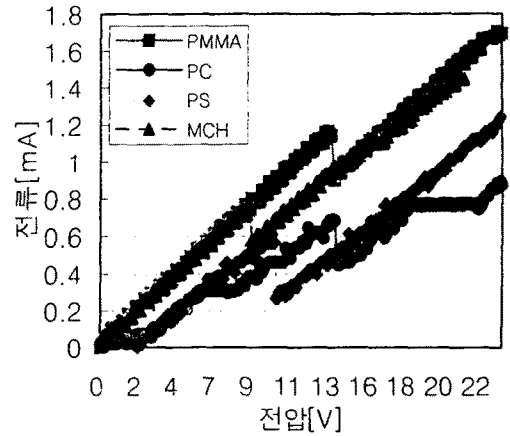


그림 8. 다양한 고분자 매트릭스에 따른 EL 소자의 전류-전압 곡선.

Fig. 8. Current-voltage curves on EL devices with various polymer matrix.

3-4. PBD의 농도에 따른 특성

ITO/PPV/PS+PBD/Mg의 구조에서 PS와 PBD의 비에 따른 전류 특성을 그림 9에 나타내었으며, 그림 10에서는 PBD의 함량에 따른 휘도출력의 의존성을 나타내었다.

실험결과, 그림 9에서 보여진 바와 같이 PS:PBD가 7:3인 경우에는 약 15V의 높은 발광 개시 전압을 보였

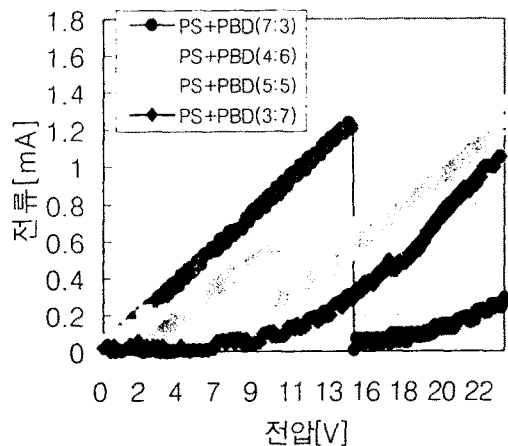


그림 9. 다양한 PS: PBD비에 따른 EL 소자의 전류-전압 곡선.

Fig. 9. Current-voltage curves on EL devices with various PS : PBD ratio.

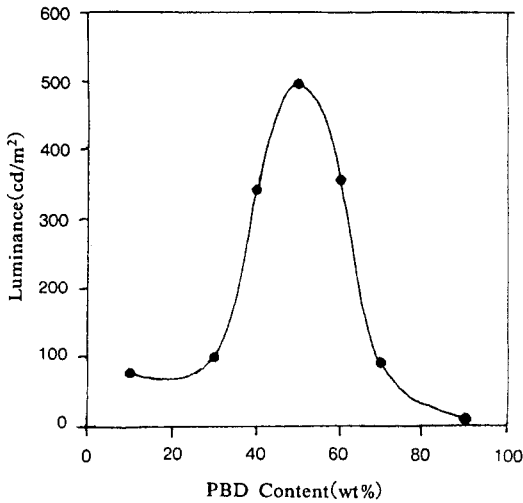


그림 10. 제작된 EL 소자의 휘도-PBD농도 곡선.
Fig. 10. Luminance-PBD concentration curve of fabricated EL devices.

으며, 4:6과 5:5인 경우에는 약 11V로 거의 유사한 특성을 나타내었다. 그러나 한편, 3:7로 PBD의 성분비 많은 경우에는 발광 개시 전압이 나타나지 않았다.

그림 10에서 보인 PBD의 함량에 따른 발광휘도의 의존성에서도 유사한 현상이 발생되었다. 마치 포물선처럼 약 50wt%의 함량에서 최대의 발광휘도를 보였으며, 이를 기준으로 농도가 감소할수록 발광 휘도 역시 감소하였으며, 증가할수록 발광휘도가 줄어드는 현상을 보였다. 이러한 현상은 PBD의 함량에 따른 전자 수송 능력의 변화 때문이다. 즉, 함량이 줄어드는 경우에는 전자 수송 능력이 PPV층에서의 정공 수송 능력보다 낮아서 전자와 정공이 짝을 이룰수 있는 확률이 감소하여 이로 인하여 발광 개시 전압과 발광휘도가 감소해진다. 오히려 함량이 높은 경우에는 전자 수송 능력이 정공 수송 능력보다 우수하여 서로의 짝을 이룰 확률이 감소하여, 발광휘도가 줄어들게 되는 것이다¹⁵⁾.

4. 결 론

본 논문에서는 다양한 구조의 유기 박막 EL 소자를 제작하여, 각 소자의 전기-광학적 특성을 터널링 현상으로 설명하였으며, 그 특성을 상호 비교 평가하였다. 이상의 결과를 요약하면 아래와 같다.

1) 제작된 유기 박막 EL 소자의 전류-휘도-전압 곡선의 현상과 전기-광학적 특성을 터널링 현상으로 분석하였다.

2) 구조에 따른 출력특성에서는 발광 개시 전압이 삼층구조 (약 7V), 단층구조 (약 13V), 정공수송층을 이용한 이중구조(약 17V)의 순으로 나타남을 확인하였다.

3) 전자수송층을 이용한 이중구조에서의 고분자 매트릭스에 따른 출력 특성 결과에서 보면 발광 개시 전압이 MCH(약 9V), PS(약 11V), PC(약 13V), PMMA(약 13V)의 순으로 나타났다.

4) 전자수송층을 이용한 이중구조에서의 고분자 매트릭스에 대한 PBD의 농도는 약 50wt%에서 최적임을 확인하였고, 약 11V의 발광 개시 전압과 약 520 cd/m²의 안정된 발광 휘도를 보였다.

고분자 물질을 이용한 유기 박막 EL 소자를 개발하였으며, 소자의 다양한 제조 조건과 재료에 따른 각각의 전기-광학적 특성을 상호 비교 평가하여, 소자의 전기-광학적특성의 경향성을 파악하였다. 그러나 아직 유기 박막 EL 소자에 대한 연구가 미흡한 점이 많으며, 앞으로 지속적인 연구와 특성분석이 요구되어진다.

※ 본 논문은 1996년도 교육부지원 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

- [1] N.C.Greenham, S.C.Moratti and etal, " Efficient light-emitting diodes based on polymer with high electro effinities", Nature, Vol. 365, (1993), pp.628-630
- [2] D.R.Baigent, R.N.Marks and etal, " Conjugated polymer light-emitting diodes on silicon substrate", Appl.Phys.Lett. Vol. 65, No. 21, (1994), pp.2636-2638
- [3] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend and N. C. Greenham, "Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement", Appl. Phys. Lett, Vol. 61, No. 23, (1992), pp.2793-2795
- [4] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic

electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 55, No. 15, (1989), pp.1489-1491

- [5] 이창희, "고분자 발광소자(Polymer LED)의 연구현황과 그 응용", LG Chem. Polymer Technology, No.32, (1995), pp.17-28

著 者 紹 介

김 민 수

『센서학회지 제4권 제4호』 논문95-4-4-02, p.10 참조
현재 경북대학교 대학원 전기공학과 박사과정

박 이 순

『센서학회지 제2권 1호』 논문 93-05, p.35 참조
현재 경북대학교 고분자공학과 부교수

박 세 광

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-04, p.41 참조
현재 경북대학교 전자전기공학부 부교수