

## 전도성 고분자를 전극으로 한 유기 전기발광 소자의 제작 및 특성

이광연 · 김영관 · 권오관 · 손병청 · 김옥병\*

홍익대학교 화학공학과

\*홍익대학교 전기공학과

(1999년 11월 22일 접수 ; 1999년 12월 7일 채택)

### Fabrication and Characteristics of Organic EL Devices using Conducting Polymer as an Electrode

Kwang-Youn Lee · Young-Kwan Kim · Oh-Kwan Kwon,  
Byoung-Chong Sohn · Ok-Byoung Kim\*

*Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul, KOREA*

*\*Dept. of Electrical Engineering, Hongik University, Seoul, KOREA*

*(Received November 22, 1999 ; Accepted December 7, 1999)*

**Abstract** : A water-soluble conducting polymer (CPP400 Paste) containing a derivative of polythiophene with several dopant was investigated as an anode material for organic electroluminescent devices. The device of ITO/CPP 400 Paste/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al was fabricated, where CPP 400 Paste films were prepared by spin coating and TPD and Alq<sub>3</sub> films were prepared by vacuum evaporation. It was found that the turn-on voltage, current density, and luminance of the devices were dependent upon the thickness of CPP 400 Paste film in the Electroluminescent and current-voltage characteristics of the devices. This phenomena were explained by the energy level diagram of the device with the energy levels of the CPP400 Paste obtained by cyclic voltammetric method.

### Introduction

유기전계 발광소자는 높은 전류효율, 다양한 색상, 높은 휘도와 발광평면에서 넓은 시야각의 특성때문에 휴대용 평면 디스플레이용으로 각광을 받고 있다.<sup>1)</sup> 주로 많이 연구되어온 Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinoline aluminum)와 TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine)를 ITO(Indium-tin-oxide)기판위에 증착하여 제작한 발광소자가 EL을 나타내었다고 보고되었다.<sup>2-5)</sup> 유기 발광소자의 발광층인 Alq<sub>3</sub><sup>6)</sup>와 정공 수송층인 TPD가 많이 사용되고 있고, 이 중에서 TPD는 연속적인 작동하에서 TPD막이 결정화 되지만, TPD의 높은 캐리어 이동도와 박막형성이 용이하기 때문에 실험에 사용하였다.<sup>6,7)</sup> 그리고 TPD의 결정화되는 원인을 제거하기 위해서, ITO위에 완충층을 입히는 연구가 많이 진행되고 있다. 이 중에서 Polythiophene 유도체들은 구조적으로 좋

은 완충층으로서의 특성을 가지고 있으며, 대부분의 용액에 용해되고, 전기발광과 광발광의 높은 양자효율을 나타내어 널리 연구되고 있다.<sup>10-12)</sup>

유기 전기발광소자의 효율을 향상시키기 위해서, 본 연구에서는 소량의 dopant를 가진 polythiophene의 유도체를 포함하는 CPP400 Paste를 ITO기판위에 완충층으로서 이용하여 ITO/CPP400 Paste/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al구조의 유기 전기발광소자를 제작하고, 완충층의 두께 변화에 따른 소자의 전기적인 특성을 연구하였다.

### Experimental

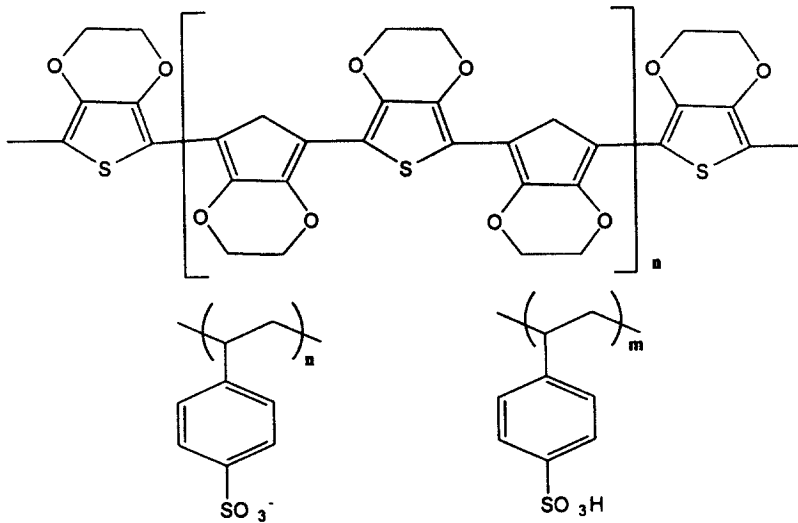
정공수송물질인 TPD와 발광물질인 Alq<sub>3</sub>는 Aldrich 회사에서 구입하여 사용하였으며, 완충층인 CPP400 Paste는 (주)보론에서 구입하였다. CPP 400 Paste막은 메탄올에 CPP400 Paste를 용해한

용액을 ITO 기판위에 스프인코팅하여 세가지 종류의 두께(0Å, 100Å, 140Å, 180Å)를 가진 완충층을 제작하였다. TPD와 Alq<sub>3</sub> 박막은 1x10<sup>-6</sup> torr의 고진공 하에서 텅스텐 보트 안에 시료를 넣고 전류를 유기 박막의 증착속도가 1~2Å/sec으로 되도록 조절하면서 증착 하였다. 양(+전극으로 사용된 ITO가 입혀진 유리기판은 표면저항이 25Ω/□인 것으로 (주)삼성코닝에서 구입하여 사용하였다. 상부전극인 Al(1000Å)과 Li:Al(100Å)은 10<sup>-6</sup> torr에서 증착 하였다. 사용된 물질들의 분자 구조식은 Figure 1에

나타내었다. 유기 EL 소자는 Figure 2에 나타내었고, 소자는 ITO/ CPP400 Paste/TPD(400Å) /Alq<sub>3</sub>(400Å) /Li:Al(100Å) /Al(1000Å)의 구조를 가진다.

**Measurements**

CPP400 PASTE의 UV/visible 흡수스펙트럼은 Hewlett Packard 8425A spectrophotometer를, PL과



**Polyethylene dioxythiophene + polystyrene suphonate (PEDT/PSS)**

Figure 1. Molecular structures of CPP400 Paste used in this study.

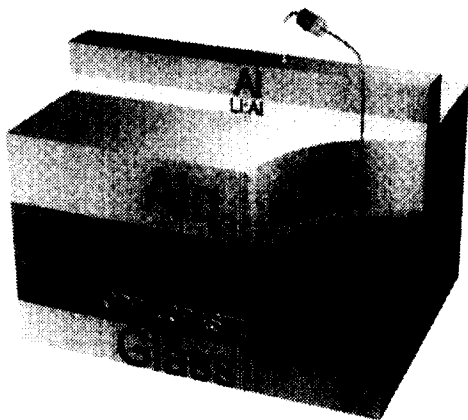


Figure 2. The organic EL cell structures of ITO/ CPP400 Paste(with various thickness)/ TPD(400Å) / Alq<sub>3</sub> (400Å) /Li:Al/Al.

EL 스펙트럼은 Perkin Elmer LS50B를 측정하였다. 박막두께는 α-step 200 profilometer와 ellipsometer로 측정하였다. 유기발광소자의 전류-전압 특성과 휘도는 Keithley 238 electrometer와 Minolta chromameter CS100으로 측정하였고, CPP400 Paste 박막표면의 morphology는 Atomic Force Microscopy로 측정하였다.

**Results and discussion**

CPP400 Paste의 UV/visible 흡수스펙트럼과 PL 스펙트럼은 2.0x2.0cm<sup>2</sup>인 석영판위에 스프인코팅으로 박막을 제작하여 측정하였다. 100Å 두께를 가진 CPP400 Paste박막의 UV/vis. 흡수 스펙트럼의 최

대흡광도는 Figure 3에서 보는 바와 같이 226nm으로 측정되었고, 이 스펙트럼으로부터 CPP400 Paste 박막의 밴드갭 에너지(band gap;  $E_g$ )를 구한 결과 2.9eV였으며 Figure 4에서 얻어진 밴드갭 에너지와 같았다. 312nm와 594nm PL 피크는 polythiophene과 polystyrene 유도체에 의해서 야기되는 것으로 보여진다.

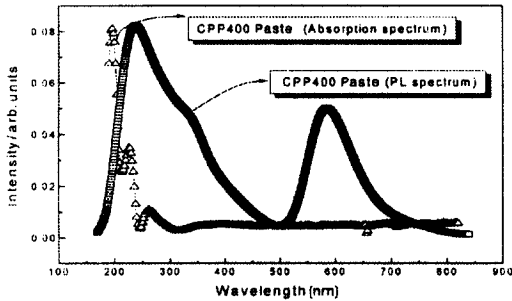


Figure 3. UV/vis absorption and PL spectrum of CPP400 Paste film spin-coated on quartz plate.

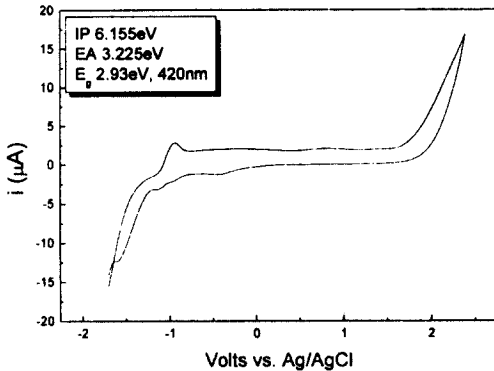


Figure 4. Cyclic voltammogram of CPP400 Paste film spin-coated on ITO glass.

밴드갭 에너지를 측정하기 위해서 순환전압전류법을 이용하였고, 삼전극으로 실온에서 실험하였다. Pt gauze와 Ag/AgCl, 1M NaCl용액은 각각 보조전극, 기준전극, 전해질로 사용하였다. 그리고 작업전극( $\sim 3\text{cm}^2$ )으로서는 ITO기판위에 CPP400 Paste를 스핀코팅하여 사용하였다. Figure 4에 나타낸 것과 같이 산화환원의 초기전위는 각각 +1.8V와 -1.13V 이었고, HOMO와 LOMO 에너지준위는 각각 6.1eV와 3.2eV로 밴드갭 에너지는 2.9 eV였다.

Figure 5는 각각 100 Å, 140 Å, 180 Å의 두께를 가진 CPP400 Paste박막들의 ITO/CPP400 Paste/

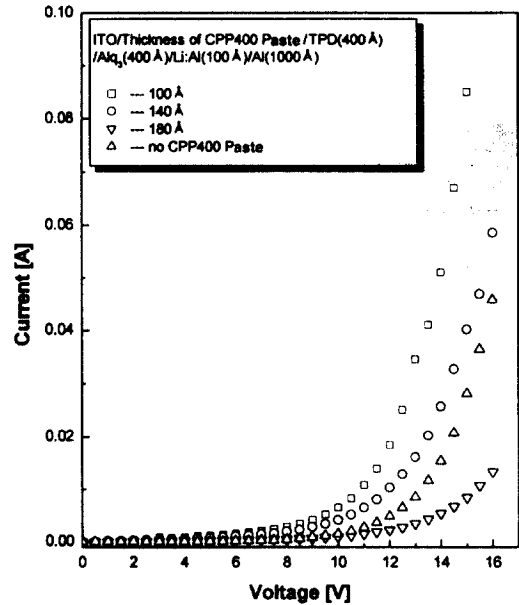


Figure 5. Current(A)-voltage(V) characteristics of the device structures of ITO/CPP400 Paste (with various thickness)/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al.

TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al소자의 전류-전압 특성을 나타낸 것으로 CPP400 Paste 박막을 완충층으로 사용한 소자의 기동전압과 구동전압은 사용하지 않은 경우보다 감소하였지만, 180 Å 두께일 경우에는 기동전압과 구동전압이 높아졌다.

Figure 6는 각각 100 Å, 140 Å, 180 Å의 두께를 가진 CPP400 Paste박막의 ITO/CPP400 Paste/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al소자의 휘도와 전압 특성을 나타낸 것으로 CPP400 Paste 완충층의 두께가 100 Å일 경우에는 휘도가 7910cd/m<sup>2</sup>로 가장 높게 나타났으며, 두께가 두꺼워짐에 따라 휘도는 감소하였다.

Figure 7은 ITO/CPP400 Paste/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al소자의 에너지준위개략도(energy band diagram)를 나타낸 것이다. CPP400 Paste 박막을 완충층으로 사용한 경우는 ITO와 TPD층 사이의 완충층 두께가 얇아짐에 따라 전자와 정공이 뚫고 지나가기 쉽기 때문에 터널링이 일어난다. 그러나 ITO와 TPD층 사이에 CPP400 Paste 박막을 삽입함으로써 positive charge carrier에 대한 barrier 높이가 증가하므로, Figure 5와 6에서 보는바와 같이 CPP400 Paste박막이 없는 소자를 제외하고는 CPP400 Paste 박막의 두께가 증가함에 따라 저항이 증가하므로 전류와 휘도가 감소하게 되는 것이다.

Figure 8은 각각 100 Å, 140 Å, 180 Å의 두께를 가

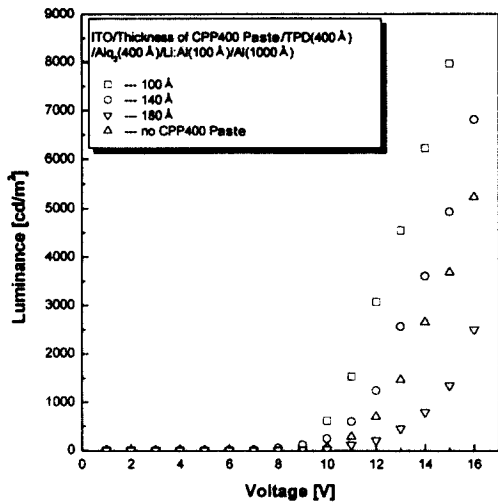


Figure 6. Luminance (L)-voltage (V) characteristics of the device structures of ITO/CPP400 Paste (with various thickness) / TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al.

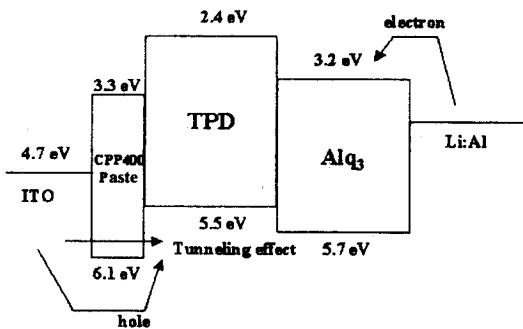


Figure 7. A schematic energy band diagram of the device structure of ITO/CPP400 Paste / TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al.

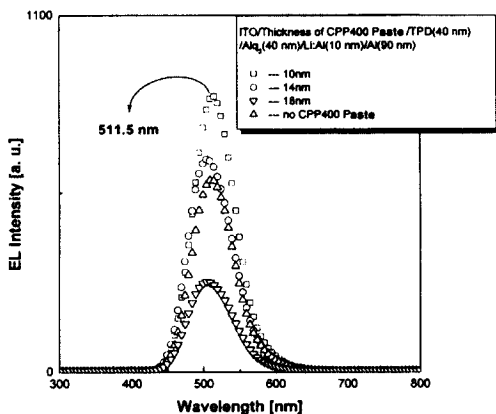


Figure 8. The EL spectra of the device structures of ITO/CPP400 Paste (with various thickness) / TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al.

진 ITO/CPP400 Paste/TPD/Alq<sub>3</sub>/Li:Al/Al 소자의 EL 스펙트럼 특성이다. CPP400 Paste 박막의 두께가 100 Å 일 때에 가장 높은 EL intensity를 나타내었으며, 두께가 100 Å에서 180 Å으로 증가함에 따라 EL intensity는 증가하였다.

ITO 기판위에 성막한 CPP400 Paste 박막의 표면 특성을 나타낸 AFM 이미지는 Figure 9에 나타내었다.  $t_{AV}$ 와  $r_A$ 는 각각 평균 박막 두께, 평균 표면 상태이다. CPP400 Paste layer의 두께가 180 Å로부터 100 Å으로 감소함에 따라, CPP400 Paste 박막의 표면이 평평해지는 것을 관찰하였다. 이는 소자 특성을 향상시킨 것과 일치하였다.

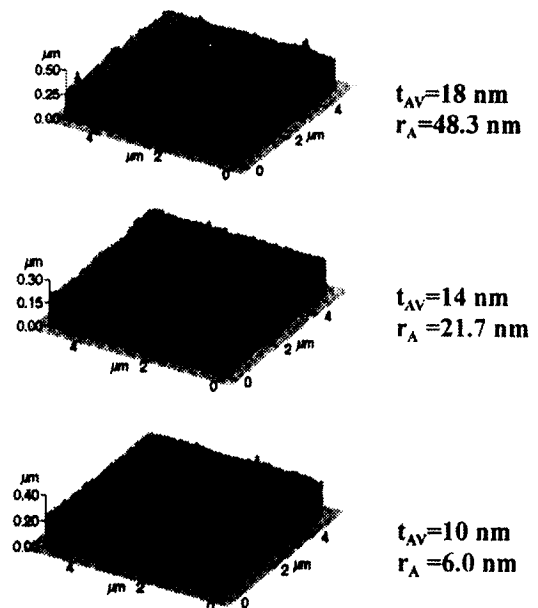


Figure 9. AFM (Atomic Force Microscopy) images of CPP400 Paste Layers with different thickness obtained during spin-coating on an as-received ITO surface.

### Conclusion

CPP400 Paste 박막을 완충층으로 사용하여 유기 전기발광 소자를 제작하였고, 완충층의 두께에 따른 전류와 휘도 특성에 관하여 조사하였다.

완충층의 두께가 감소할수록 전류와 휘도가 증가하였고 구동전압이 낮아짐을 확인하였다. 전류와 휘도가 증가하는 이유는 완충층의 두께가 감소함에 따라 ITO에서 주입되는 정공이 완충층을 뚫고 지

나가는 터널링 현상이 일어나 TPD/Alq<sub>3</sub> 계면에서 charge carrier injection이 향상되기 때문이다. 또한 완충층의 표면 특성을 AFM으로 관찰한 결과 두께가 감소함에 따라 표면이 평평해지는 것을 확인하였다. 결과적으로 완충층의 두께가 100Å일 경우에 휘도가 7910cd/m<sup>2</sup>(14V)으로 가장 높게 나타났다.

### Acknowledgements

이 논문은 1999학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 연구 되었습니다.

### References

- 1) Tang C. W and Van Slyke S.A, Appl. Phys. Lett. 51(1987) 913.
- 2) Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uehida, C.Morishima and K.Yoshino, Appl. Phys.Lett.,63(1993) 1871.
- 3) F.F.So, S.R. Forrest, Y. Q. Shi and W. H. Steier, Appl. Phys. Lett. 56(1990)674.
- 4) F.F. So and S. R. Forrest, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2649.
- 5) Y.Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morshima and K. Yoshino, J. Phys., Condens Matter, 5 (1993) 7979.
- 6) D.C. Freeman, JR., and C.E. White, J. Am. Chem. Soc. 78, 2678(1956).
- 7) R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli and F.Scandora, Inorg.Chem., 25,3858(1986).
- 8) C.Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, Appl. Phys.Lett., 56(1990) 799.
- 9) E.M. Han, L. M. Do, Y. Niidome and M. Fujihira, Chem. Lett., 969(1994).
- 10) K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park, R. I. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys.27 (1988) L716.
- 11) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1938.
- 12) J. R. Linton, C. W. Frank, S. D. D. V. Rughooputh, Synth. Met. 28 (1989) C393.