

## ITO/Glass 기판위에 PFO-poss 유기 발광층을 가지는 고분자 발광다이오드의 제작

유재혁 · 장호정\*  
단국대학교 전자공학과

### Preparation of Polymer Light Emitting Diodes with PFO-poss Organic Emission Layer on ITO/Glass Substrates

Jae Hyouk Yoo and Ho Jung Chang\*

Department of Electronics Engineering, Dankook University

**초 록:** ITO(Indium tin oxide)/glass 기판 위에 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]와 PVK[poly(N-vinyl carbazole)] 고분자 물질을 정공 주입 및 수송층으로, 발광층으로 PFO-poss[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with poss]를 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 고분자 발광다이오드를 제작하였다. 이때 스피코팅을 위한 발광 유기재료의 농도와 열처리 온도가 소자의 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 동일한 PFO-poss 농도에서 열처리 온도가 100°C에서 200°C로 증가할 경우 PLED 소자의 전류밀도와 휘도특성이 증가하는 경향을 나타내었다. 1.0 wt% 농도를 갖는 PFO-poss 유기물 발광층을 200°C 온도로 열처리 할 경우 958 cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도를 나타내었으며 발광파장은 523 nm 녹색계통의 파장이 크게 증가하여 청백색에 가까운 발광을 나타내었다. PFO-poss 농도증가(0.5 wt%에서 1.0 wt%)와 함께 PLED 소자의 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 CIE 색좌표는 청색 (x, y = 0.17, 0.14) 에서 청백색 (x, y = 0.29, 0.41) 발광으로 천이하는 경향을 나타내었다.

**Abstract :** Polymer light emitting diodes (PLEDs) with ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al structures were prepared by the spin coating method on ITO(indium tin oxide)/glass substrates. PFO-poss[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with poss] was used as light emitting polymer. PVK[poly(N-vinyl carbazole)] and PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)] polymers were used as the hole injection and transport materials. The effect of PFO-poss concentration and the heating temperatures on the electrical and optical properties of the devices were investigated. At the same concentration of PFO-poss solution, the current density and luminance of PLED device tend to increase as the annealing temperature increase from 100°C to 200°C. The maximum luminance was found to be about 958 cd/m<sup>2</sup> at 13V for the PLED device with 1.0 wt% PFO-poss at the annealing temperature of 200°C. In addition, the PLED device showed bluish white emission through the strong greenish peak with 523 nm in wavelength. As the concentration of PFO-poss increase from 0.5 wt% to 1.0 wt% and temperature of PLEDs increase from 100°C to 200°C, the emission color tend to be shifted from blue with (x, y) = (0.17,0.14) to bluish white with (x, y) = (0.29,0.41) in CIE color coordinate.

**Keywords:** PFO-poss, polymer light emitting diodes, annealing effect, spectrum, luminance

\*Corresponding author  
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

## 1. 서 론

전류구동 소자인 유기 발광다이오드는 사용 재료에 따라 크게 저분자 유기발광다이오드 (organic light emitting diode: OLED)<sup>1)</sup>와 고분자 유기발광다이오드 (polymer light emitting diode : PLED)로 나눌 수 있다. OLED는 자발광 소자로서 저 전력 소비, 우수한 색 순도 및 넓은 시야각 등 여러 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로서 주목을 받고 있다. 현재 주로 15 인치 이하의 작은 화면으로 양산되고 있으며 기술적으로 큰 진전을 이룬 OLED에 비하여 PLED는 휘도 및 신뢰성 등에 개선할 여지가 많이 남아 있다. 그러나 PLED는 잉크젯(ink-jet) 프린팅 인쇄법, 스핀코팅(spin coating) 등 박막화 공정이 간단할 뿐만 아니라 대 화면에 적합하고, 플라스틱 기판을 사용할 경우 휨성 (flexible) 디스플레이로서의 적용이 용이하여 앞으로 대형 두루마리 디스플레이에 대한 응용 연구에도 관심을 모으고 있다<sup>2,4)</sup>.

고 효율, 고 휘도의 PLED 소자를 개발하기 위해서는 다층 구조의 발광메커니즘의 확립과 박막 간 에너지 장벽 조절을 통하여 전자-정공의 원활한 주입과 재결합이 이루어 질 수 있는 재료의 선택과 구조의 최적화가 이루어져야 한다. 유기 발광 재료인 PFO[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with poss] 고분자는 청색 특유의 높은 에너지 방출을 하기 때문에 도펀트 (dopant)를 이용하여 에너지 전이를 쉽게 하고, 이를 통하여 풀 컬러 디스플레이 및 백색 광원으로의 응용을 가능하게 한다<sup>5,6)</sup>. 그러나 공정 환경에 따라서 PFO 자체적으로 낮은 에너지 영역인 녹색 발광 피크가 나타나기도 한다. 이는 다른 도펀트로의 에너지 전이를 어렵게 하여 발광소자의 응용에 장애가 될 수도 있다. PLED 소자 제작시 발광휘도 및 파장의 변화는 발광 재료의 박막 형성 과정에서 유기 재료 농도와 저온 열처리 (annealing) 조건에 따라 영향을 받을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리된 ITO/glass 기판을 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 PLED소자를 제작하고 PFO-poss 발광재료의 용액 농도와 소자의 저온 열처리에 따른 전기·광학적 특성 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조의 PLED를 제작하기 위하여 0.5cm 폭의 줄무늬 형상으로 패터닝 된 ITO/glass 기판을 사용하였다. 기판의 세척은 SC-1 process<sup>7)</sup>를 이용하여 표면의 불순입자 및 금속산화물 등을 제거하였다. 그 후 아세톤, IPA(isopropyl alcohol), DI water로 초음파 세정을 하여 표면의 유기물을 추가로 제거하고 기판을 건조하였다. ITO 투명전극은 O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 전처리 과정을 통하여 이후 코팅될 유기 발광층 용매의 접합성을 향상시킬 수 있도록 처리하였으며<sup>8)</sup>, ITO 전극층과 유기물 박막층간의 효과적인 정공 주입을 위하여 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)] 고분자 박막층을 도입하였다. PEDOT 용액을 필터링한 후 준비한 ITO/glass 기판위에 1000 rpm 회전속도로 90 초간 스핀코팅 하였다. 코팅된 박막은 100 °C 온도로 진공오븐 (vacuum oven)에서 건조시켰다. 한편, 정공 수송층으로 PVK[poly(N-vinyl carbazole)] 물질을 클로로벤젠(chlorobenzene)에 0.1 wt% 농도로 용해한 후 교반하여 균질한 PVK 용액을 준비하였고, 2000 rpm으로 PEDOT 정공 주입층위에 스핀 코팅한 후 건조 시켰다. PVK는 정공 수송물질로 전도도가 좋아 캐리어의 전달을 좋게 해 줄 뿐 아니라 낮은 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위로 인하여 음극을 통하여 주입된 전자가 EML (emission layer) 층을 통과한 후 정공과 결합하는 것을 막아 발광효율 증대에 기여하는 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 아울러 톨루엔 (toluene)과 같은 비극성 용매에 대해 낮은 용해도를 갖기 때문에 발광층을 스핀코팅 하는 과정에서 크게 영향을 받지 않는다<sup>9)</sup>. 발광층인 PFO-poss 물질은 톨루엔에 0.5 wt%와 1.0 wt% 농도로 용해한 후 균질하게 교반 하였다. 용해된 PFO-poss는 발광층 형성을 위해 2000 rpm으로 스핀코팅한 후 진공오븐에서 각각 100°C와 200°C의 온도 조건에서 1시간 동안 열처리 (annealing) 하여 온도 변화에 따른 특성변화를 관찰하였다. 유기박막이 산소와 수분에 노출되어 특성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 모든 박막 공정은 N<sub>2</sub> 분위기의 글로브 박스 (glove box) 안에서 진행하였다. 최종 PLED 소자 제작을 위해 shadow mask를 이용하여 전자주

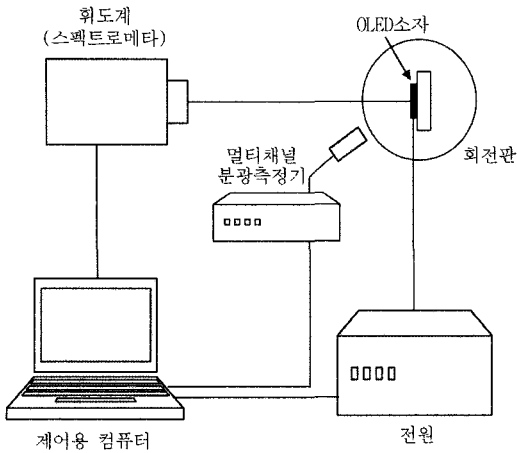


Fig. 1. Measurement system of current-luminance-voltage (I-L-V) for Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs)

입층 (EIL: electron injection layer)인 LiF와 음극층인 Al 금속을 열 진공증착법으로 각각 약 1 nm 와 150 nm 두께로 형성하였다. 발광 셀 면적은 0.25 cm<sup>2</sup> (0.5 cm×0.5 cm)이다. 제작을 완료한 소자는 Fig. 1에서 보여주는 시스템을 이용하여 I(current)-L(luminance)-V(voltage) 특성을 측정하였다.

Fig. 2에는 본 연구에서 제작한 PLED 소자의 제작 공정도를 나타내었다.

### 3. 실험결과 및 토의

Fig. 3는 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al

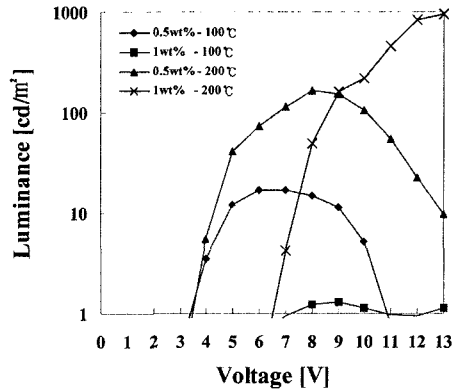


Fig. 3. Luminance versus input voltages at the PFO-poss concentration (0.5 wt% and 1.0 wt%) and the annealing temperatures (100°C and 200°C) for PLEDs.

구조로 제작된 PLED 소자에서 PFO-poss 발광 층 농도와 100°C와 200°C 온도에서 1시간 열처리한 PLED소자의 휘도-전압 특성을 보여 주고 있다. PFO-poss 발광 용액의 농도를 0.5 wt% 에서 1.0 wt%로 증가할 경우 PLED 소자의 휘도는 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 200°C 온도로 열처리 한 경우 PFO-poss 발광 층 농도를 0.5 wt%에서 1.0 wt%로 증가할 경우 7 V 의 동일한 인가전압에서 소자의 휘도는 약 114 cd/m<sup>2</sup> 에서 4 cd/m<sup>2</sup> 로 크게 감소하였다. 한편, 동일한 PFO-poss 농도에서 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 휘도 특성이 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 0.5 wt%의 PFO-poss 발광층 농도에서 소자의 열처리

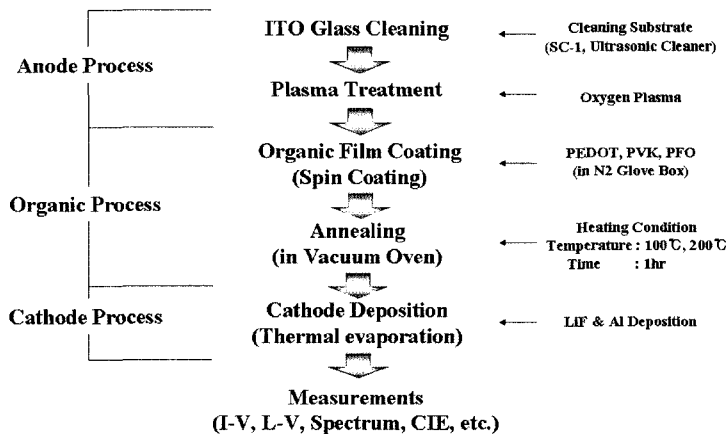


Fig. 2. Fabrication process of the PLEDs.

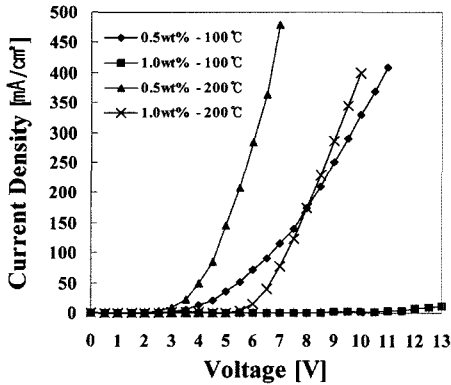


Fig. 4. Current densities versus input voltages at the PFO-poss concentrations of 0.5 wt% and 1.0 wt% and the annealing temperatures of 100°C and 200°C for the PLEDs.

온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 PLED 소자의 휘도는 17 cd/m<sup>2</sup>에서 114 cd/m<sup>2</sup>로 크게 증가하였다. 본 실험에서 얻어진 최대 휘도는 PFO-poss 농도 1.0 wt%를 가지는 소자를 200°C의 온도로 열처리한 경우로 인가전압 13 V에서 약 958 cd/m<sup>2</sup>의 값을 나타내었다.

Fig. 4은 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자의 PFO-poss 발광층 농도와 열처리 온도에 따른 전류밀도-전압 특성을 보여 주고 있다.

200°C에서 열처리한 PLED 소자에서 PFO-poss 발광층 농도를 0.5 wt%에서 1.0 wt%로 증가할 경우 전류밀도 (인가전압 7 V)는 약 448 mA/cm<sup>2</sup>에서 78 mA/cm<sup>2</sup>로 크게 감소하였다. 한편 PLED 소자의 열처리 온도를 증가할 경우 전류밀도는 증가하는 경향을 보여주었다. 즉, 동일한 PFO-poss 농도 (0.5 wt%)에서 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 전류밀도는 약 115 mA/cm<sup>2</sup>에서 약 448 mA/cm<sup>2</sup>로 크게 증가하였다. 이와 같이 전압 인가에 따른 전류밀도의 증가는 앞서 Fig. 3에서 나타난 휘도 특성과 유사한 특성 변화를 가져왔으며, 전류밀도와 휘도의 관계는 식 (1)로 설명할 수 있다[9]. 식에서 알 수 있듯이 전류밀도는 캐리어 밀도와 이동도에 직접 비례하여 증가한다.

$$J = Ne\mu\xi \quad (1)$$

여기서  $J$  [A/m<sup>2</sup>]는 전류밀도,  $N$  [m<sup>-2</sup>]은 캐리어의 밀도,  $e$ 는 전하량[C],  $\mu$  [cm<sup>2</sup>/V·s]는 이동도, 그리고  $V$ 는 전계이다.

즉 PLED 소자에서 열처리 온도를 증가시킬 경우 발광에 기여할 수 있는 캐리어의 증가로 인하여 전류밀도의 증가를 가져오며 이는 발광층에서 전자-전공쌍의 재결합에 기여함을 의미한다. 또한 PFO-poss 발광 층의 농도가 0.5 wt%에서 1.0 wt%로 증가할 경우 임계 전압의 증가를 가져오며 동일한 인가 전압에서 휘도 특성이 감소되는 경향을 나타낸다. 이러한 결과에 대해 하나의 가능성 있는 원인으로 발광 막의 농도가 증가할 경우 발광층 박막의 두께가 두꺼워 짐으로써 임계 전압 증가로 나타나는 것으로 사료된다. 본 실험에서 일정 전압 이상에서 휘도의 급격한 감소는 높은 전압에서 발광효율의 감소와 제작된 소자의 측정이 대기 중에서 반복적으로 이루어짐으로써 소자내에서 특성저하를 일으키는 것으로 판단된다.

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자의 PFO-poss 발광층 농도와 열처리 온도에 따른 EL 스펙트럼을 Fig. 5 (a)와 (b)에서 보여 주고 있다. PFO-poss 0.5 wt%로 제작된 소자의 경우 100°C와 200°C로 열처리한 스펙트럼을 비교하면 200°C로 열처리한 PLED 소자의 제1, 제2 발광피크는 장파장 영역으로 약 10 nm 천이하는 것을 관찰 할 수 있었으며, 제3의 발광 피크 파장은 장파장 영역으로 이동하면서 강도(intensity)의 증가와 함께 파장 범위가 넓게 분포하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 톨루엔 용매에 녹인 PFO-poss 용액의 PL 스펙트럼을 보여준다. 그림에서와 같이 최대 발광피크가 446 nm로 청색 계통의 발광을 나타내었다.

열처리 온도의 증가로 인한 녹색 장파장 영역에서의 EL 파장 강도의 증가는 전체적인 색좌표를 청색 계통의 색에서 청백색 계통의 색으로 변화시키게 된다.

Table 1에는 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자의 PFO-poss 발광층 농도와 열처리 온도에 따른 휘도, 전류밀도 그리고 발광파장 특성을 요약한 표이다.

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자의 PFO-poss 발광층 농도와 열

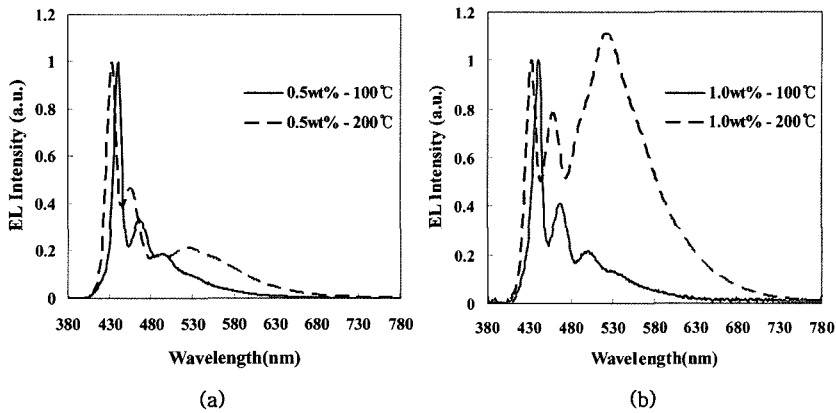


Fig. 5. EL intensities as a function of the wavelength at the PFO-poss concentrations of (a) 0.5 wt% and (b) 1.0 wt% for the PLEDs.

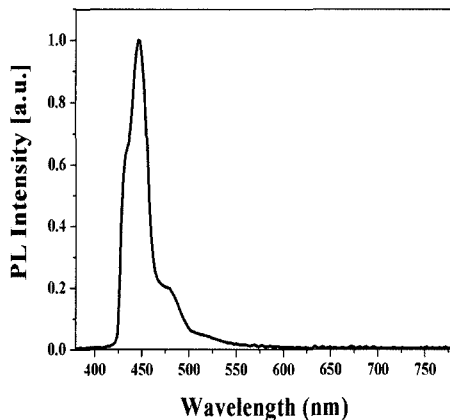


Fig. 6. CIE color coordinators for the PLEDs at the PFO-poss concentrations of 0.5 wt% and 1.0 wt% and annealing temperatures of 100°C and 200°C

처리 온도에 따른 CIE 색좌표 특성을 Fig. 6에 나타내었다. CIE 색좌표 값의 변화를 보면, 1 wt%의

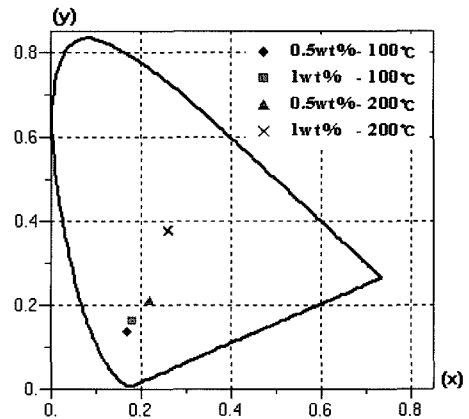


Fig. 6. PL intensities of PFO-poss polymer solution.

PFO-poss 농도를 가지는 소자를 200°C 온도로 열처리한 경우 y값이 매우 크게 증가하였다. 이러한 색좌표의 변화는 Fig. 5에서와 같이 열처리 온도의 증가로 인한 녹색 장파장 영역(500~523 nm)에서

Table 1. Luminances, current density and emission peaks at the PFO-poss concentrations and annealing temperatures for the PLEDs.

농도 [wt%]/ 온도 [°C]	휘도 [cd/m <sup>2</sup> ] (at 7V)	전류밀도 [mA/cm <sup>2</sup> ] (at 7 V)	발광피크파장 [nm] (제 1, 제 2, 제 3)	CIE 색좌표 (x, y)
0.5/ 100	17	115	440, 468, 500	0.17, 0.14
1.0/ 100	1	0.04	441, 468, 500	0.18, 0.16
0.5/ 200	114	448	432, 455, 523	0.22, 0.21
1.0/ 200	4	78	432, 458, 523	0.29, 0.41

의 EL 파장 강도의 증가로 인해 전체적인 색좌표를 청색 계통의 색에서 청백색 계통의 색으로 변화시키게 되는 결과와 일치한다.

본 연구에서 PLED 소자의 열처리 온도 증가에 따라 장파장 피크의 증가는 Abhishek P. Kulkarni 등이 보고한 내용과 유사한 결과를 나타내었다<sup>10)</sup>.

#### 4. 결 론

ITO/glass 기판위에 PFO-poss 유기 발광 재료를 사용하여 PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조의 고분자 유기 발광다이오드 (PLED)를 제작하였다. 이때 발광층 재료의 농도와 후속 열처리 온도에 따른 전기·광학적 특성 변화를 조사하였다. 동일한 PFO-poss 농도에서 PLED 소자의 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 전류밀도와 휘도는 증가하는 경향을 보여주었다. 발광휘도를 증대시키기 위해서는 용액의 농도를 0.5 wt%에서 1.0 wt%로 높이고 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가시키는 것이 효과적이다. 즉 1.0 wt% PFO-poss 농도를 갖는 소자에 대해 200°C 온도로 1시간 열처리 한 경우 인가전압 13 V에서 최대 958 cd/m<sup>2</sup>의 휘도특성을 나타내었다. CIE 색좌표로부터 PFO-poss 농도 증가(0.5 wt%에서 1.0 wt%)와 함께 PLED 소자의 열처리 온도를 100°C에서 200°C로 증가할 경우 청색 (x, y = 0.17, 0.14)에서 청백색 (x, y = 0.29, 0.41) 발광으로 천이하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2005년도 단국대학교 대학연구비의

지원으로 연구되었음.

#### 참고문헌

1. C. W. Tang, S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51, p913 (1987).
2. John L. Vossen, Werner Kern, "Thin Film Process II", Academic Press, p501 (2002).
3. N. C. van der Vaart, E. A. Meulenkaamp et al, "Next-generation active-matrix polymer OLED displays", Asia Display/IMID '04 DIGEST, p337 (2004).
4. Jung Yohn Cho and Ho Jung Chang, "Properties of Organic Light Emitting Diode with ITO/MEH-PPV/Al Structure on Heating Temperatures", J. Microelectronics & Packaging Soc. Vol. 10, No. 4, p35 (2003).
5. Yunhua Xu, Junbiao Peng, Yueqi Mo, Qiong Hou, and Yong Cao, "Efficient polymer white-light-emitting diodes", Appl. Phys. Letter. 86, 163502 (2006).
6. Yunhua Xu, Junbiao Peng, Jiaying Jiang, Wei Xu, Wei Yang, and Yong Cao, "Efficient whitel-light-emitting diodes based on polymer codoped with two phosphorescent dyes", Appl. Phys. Letter, 87, 193502 (2005).
7. Huei-Tzong Lu, Meiso Yokoyama, "Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes", Journal of Crystal Growth, Vol. 206, p186 (2004).
8. J. H. Yoo, H. J. Chang et al, "Preparation and Characterization of Polymer Light Emitting Diodes with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/LiF/Al Structure", Key Engineering Material, Vol. 321-323, p1699 (2006).
9. David Jiles, "Introduction to the Electronic Properties of Materials", Chapman & Hall, p160(1994).
10. Abhishek P. Kulkarni and Samson A. Jenekhe, "Blue Light-Emitting Diodes with Good Spectral Stability Based on Blends of Poly(9,9-dioctylfluorene): Interplay between Morphology, Photophysics, and Device Performance", Macromolecules, 36, p5285(2003).