

## PFO:MEH-PPV를 이용한 White PLED의 제작과 특성평가

신상배 · 공수철 · 박형호<sup>1</sup> · 전형탁<sup>2</sup> · 장호정\*

단국대학교 전자전기공학과, <sup>1</sup>연세대학교 세라믹공학과, <sup>2</sup>한양대학교 신소재공학과

### Preparation and Characterization of White Polymer Light Emitting Diodes using PFO:MEH-PPV

Sang-Baie Shin, Su-Choel Gong, Hyung-Ho Park<sup>1</sup>, Hyeong-Tag Jeon<sup>2</sup> and Ho-Jung Chang\*

Department of Electronics and Electrical Engineering, Dankook University

<sup>1</sup>Department of Ceramics Engineering, Yonsei University

<sup>2</sup>Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University

**초 록:** 본 연구에서는 백색 고분자 유기 발광다이오드를 제작하여 전기·광학적 특성을 평가하였다. ITO (indium tin oxide)를 양극으로 사용하고 정공수송층으로 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]를 발광물질로는 PFO [poly(9,9-dioctylfluorene)]와 MEH-PPV [poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)]를 각각 host와 dopant로 사용하였다. 전자주입층으로 LiF (lithium flouride)와 음극으로 Al (aluminum)을 증착하여 최종적으로 ITO/PEDOT:PSS/PFO:MEH-PPV/ LiF/Al 구조를 갖는 백색 고분자 유기발광다이오드를 제작하고 PFO와 MEH-PPV의 농도에 따른 전기·광학적 특성 변화를 조사하였다. 제작된 소자는 9 V에서 ( $x = 0.36$ ,  $y = 0.35$ )의 CIE 색좌표를 갖는 백색 발광이 관찰되었으며, 최대 전류밀도와 휘도는 약 13 V의 인가전압에서 740 mA/cm<sup>2</sup>, 900 cd/m<sup>2</sup>의 값을 나타내었으며, 200 cd/m<sup>2</sup> 휘도에서 0.37 cd/A의 최대 전류효율이 관찰되었다.

**Abstract:** In this paper, white polymer light emitting diodes (WPLEDs) were fabricated and investigated the electrical and optical properties for the prepared devices. ITO (indium tin oxide) and PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)] as anode and hole injection materials, PFO [poly(9,9-dioctylfluorene)] and MEH-PPV [poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)] were used as the light emitting host and guest materials, respectively. The LiF (lithium flouride) and Al (aluminum) were used electron injection materials and cathode materials. Finally, the WPLED with structure of ITO/PEDOT:PSS/PFO:MEH-PPV/LiF/Al was fabricated. The prepared WPLED showed white emission with CIE coordinates of ( $x = 0.36$ ,  $y = 0.35$ ) at the applied voltage of 9 V. The maximum current density and luminance were about 740 mA/cm<sup>2</sup> and 900 cd/m<sup>2</sup> at 13 V, respectively. And the maximum current efficiency was 0.37 cd/A at 200 cd/m<sup>2</sup> in luminance.

**Keywords:** WPLED (white polymer light emitting diode), Luminance, PFO, MEH-PPV, host-dopant system, current efficiency

### 1. Introduction

전계 발광을 이용하는 유기 발광다이오드

(organic light emitting diode, OLED)는 저 전력구동, 자발광, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 이점으로 차세대 디스플레이 소자로

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

서 기대를 모으고 있다.<sup>1-5)</sup> 더욱이 고분자 발광재료를 이용한 고분자 유기발광 다이오드 (polymer light emitting diode, PLED)는 초박막화, 초경량화가 가능하며 간단한 공정 등으로 향후 휘성 (Flexible) 디스플레이로의 응용이 가능할 것으로 기대되며 기존의 대표적인 평판디스플레이 (flat panel display, FPD)인 LCD (liquid crystal display) 와 PDP (plasma display panel)를 대체할 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있으며 이와 관련하여 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>6-7)</sup> 또한, 백색 OLED (white organic light emitting diode, WOLED)는 디스플레이 및 조명으로서 사용이 가능하며, LCD의 BLU (back light unit)로 응용 가능성이 높은 소자로 근래에 많은 관심을 받고 있다. WOLED를 구현하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으며, 가장 일반적인 방법으로 적색, 녹색, 청색의 발광층을 각각 적층하거나 또는 청색과 오렌지색 계열의 2개의 발광층을 적층하는 방법으로 백색을 구현 할 수 있다. 적층형 소자 구조와 함께 WOLED 구조에 적용되고 있는 구조는 단층의 발광층에 두 개 이상의 발광 물질을 혼합하거나 하나의 물질을 이용하여 백색을 구현하는 구조이다. 단일 발광층 백색 OLED는 적층형 백색 OLED에 비하여 소자 구조가 간단하고 제조 공정이 단순한 장점을 가지고 있으며 특히 적층형 구조처럼 백색광을 나타내기 위하여 각 발광물질에서 발생하는 광량을 조절할 필요가 없다는 장점을 가지고 있다.<sup>8-12)</sup>

본 연구에서는 2개의 발광물질을 혼합하여 단일 발광층 구조를 갖는 백색 고분자 유기발광다이오드를 제작하여 그 특성을 평가하였다. ITO를 양극 (anode)으로 정공주입층 (hole injection layer, HIL)으로 PEDOT:PSS를 발광층 (emission layer, EML)으로 형광 물질인 PFO와 MEH-PPV를 각각 host와 dopant로 사용하여 다양한 혼합 농도를 갖는 발광막을 구성하였다.

전자주입층 (electron injection layer, EIL)으로 LiF를 음극 (cathode)으로 Al을 증착하여 최종적으로 ITO/PEDOT:PSS/PFO:MEH-PPV(100:x wt%)/LiF/Al 구조를 갖는 단층형 백색 고분자 유기발광다이오드를 제작하였다. 발광물질로 사용된 PFO와 MEH-PPV의 농도를 변화에 따라 호스트-도펀트 간의 에너지 전이가 제작된 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 관찰하고

, 단일 발광막 구조에서 순수한 백색광을 구현하기 위한 최적의 조건을 조사하였다.

## 2. Experiments

ITO/glass 기판을 아세톤 (acetone), 메탄올 (methanol), D.I. water, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 1차 초음파 세정을 실시한 후 photolithography 공정을 통하여 ITO 투명전극을 2 mm×2 mm 크기로 패터닝을 하였다. 패터닝 된 ITO/glass 기판위에 남아 있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 반도체 공정에 주로 사용되는 SC-1 ( $H_2O_2:NH_4OH:D.I\ water = 1:1:5$ ) 방법을 이용하여 80°C의 온도에서 3분간 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, D. I. water를 이용하여 각각 10분간 2차 초음파 세정을 실시하였다. 양극으로 사용된 ITO 전극은 약 1500 Å의 두께와 약  $10\Omega/\square$  이하의 면저항을 갖으며, 광투과도는 약 90 % 이상이다. 실험에 사용된 모든 고분자 유기물은 spin-coating 법으로 박막을 형성하였다. ITO 투명전극과 유기물간의 계면 접합력 (adhesion), 면저항 (sheet resistance) 및 표면 거칠기 (surface roughness)를 향상시키기 위하여  $O_2$  gas를 이용하여 40 mtorr 압력에서 100 watt 전력의 RF 강도로 30초간 ITO 전극표면에 대해 plasma 처리를 실시하였다.<sup>13)</sup>

정공주입층으로는 PEDOT:PSS 고분자 물질을 사용하였으며 500 Å 두께의 박막을 형성하였다.<sup>14)</sup> PEDOT:PSS는 내화화성이 우수하여 박막이 유기용매에 쉽게 손상되지 않는 특성을 가지고 있으며, 표면 거칠기를 개선시켜 ITO 투명 전극과 유기 박막간의 접합을 용이하게 할 수 있다. 발광층으로는 PFO와 MEH-PPV를 각각 호스트 (host) 및 도펀트 (dopant)로 톨루엔 (toluene)을 고분자 용액을 제조하여 합성하였으며, 이 때 합성 발광 용액은 PFO

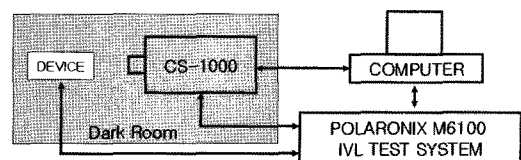


Fig. 1. Measurement system of PLED with Polaronix M6100 and CS-1000

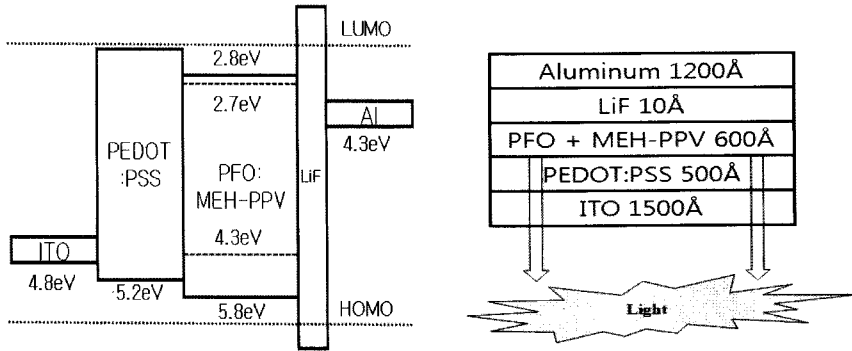


Fig. 2. Energy Band Diagram and Cross Sectional Structure of WPLED

와 MEH:PPV의 농도를 100:0.1, 100:0.2 그리고 100:0.5 (wt%)로 서로 다른 3종류로 제조하였다. 합성된 용액을 사용하여 PEDOT:PSS/ITO/glass 기판위에 2000 rpm으로 20초간 spin-coating하여 약 60 Å의 발광층을 형성하였다. 유기 박막은 산소와 수분에 취약하여 대기에 노출 시 소자의 특성 저하를 초래할 수 있다. 이러한 외부환경의 영향을 최소화하기 위하여 모든 유기 박막은 N<sub>2</sub> 글로브박스 안에서 박막을 형성하였다. 전자주입층 및 버퍼층 (buffer layer)으로 LiF를, 음극으로 Al을 진공열 진공증착 (thermal evaporation)법으로 증착하여 다층구조의 고분자 WPLED 소자를 제작하였다.

Fig. 1은 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 측정하기 위한 시스템의 개략도이다. 제작된 소자의 전기·광학적 특성은 Polaronix M6100 IVL test system과 CS-1000 spectro radiometer를 이용하여 각각 조사하였다.

### 3. Results and Discussion

Fig. 2는 본 연구에서 제작한 WPLED 소자의 에너지 밴드 다이어그램과 완성된 소자의 구조도이다. 에너지 밴드 다이어그램에서 알 수 있듯이 PFO의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 레벨과 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)레벨 사이에 MEH-PPV의 에너지 밴드가 위치하기 때문에 에너지 전이가 원활히 일어날 수 있으므로, 높은 효율의 발광을 기대할 수 있다.

또한 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PFO의 발광 (photo luminescence) 스펙트럼과 MEH-PPV의 흡광

(absorption) 스펙트럼이 약 410~550 nm 파장범위에서 비교적 넓은 영역에 걸쳐 겹치기 (overlap)되기 때문에 두 물질간의 host 및 dopant로서 소자 내에서 에너지 전이가 원활히 일어남으로써 고효율의 소자 제작이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 PEDOT:PSS/ITO/glass 기판위에 PFO와 MEH-PPV의 농도를 100:0.1, 100:0.2, 100:0.5 wt%의 조건으로 제작된 WPLED소자의 전류밀도-전압 및 휘도-전압 특성을 보여주고 있다. 제작된 소자는 MEH-PPV의 농도변화와 상관없이 5 V에서 turn-on되기 시작하였다. MEH-PPV의 농도를 0.1 에서 0.5 wt%로 증가시킬 경우 최대전류밀도 (at 13 V)는 약 670 mA/cm<sup>2</sup>에서 740 mA/cm<sup>2</sup>로 증가하였고, 최대휘도 역시 약 650에서 900 cd/m<sup>2</sup>으로 증가하여, MEH-PPV의 농도가 증가할수록 전류밀도 및 휘도가 개선되는 경향

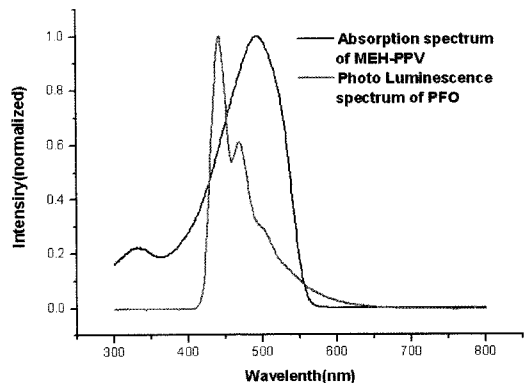


Fig. 3. Comparison of PL of PFO and Absorption of MEH-PPV spectra

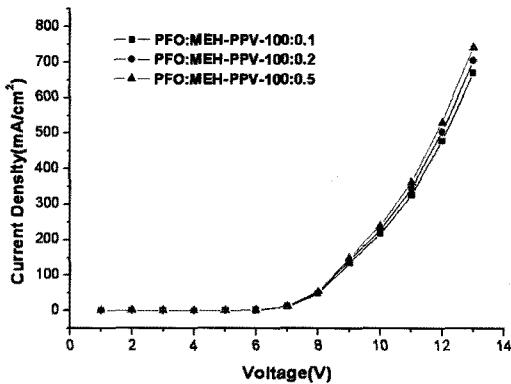


Fig. 4. Current density versus voltages of WPLED devices

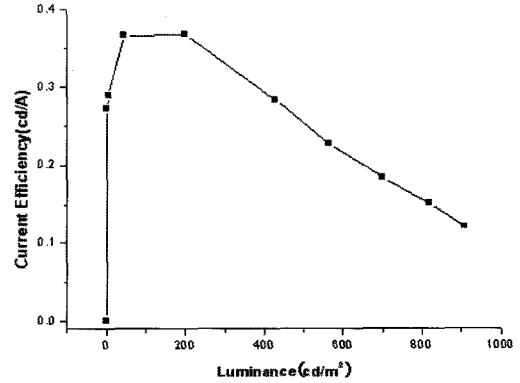


Fig. 6. Current Efficiency versus Luminance of WPLED

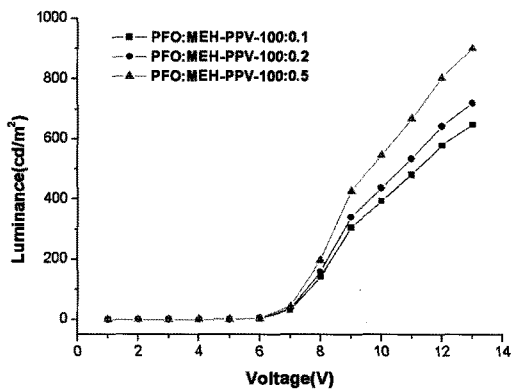


Fig. 5. Luminance versus voltages of WPLED devices

을 보여주었고, 100:0.5 wt% 농도로 제작된 소자에서 CIE 색좌표가  $x = 0.36$ ,  $y = 0.35$ 의 값을 갖는 순수한 백색광이 관찰되었다. 이러한 결과는 PFO에서 MEH-PPV로의 에너지 전이가 MEH-PPV의 농도가 짙어짐에 따라 상대적으로 높은 발광효율을 갖는 MEH-PPV의 엑시톤 형성이 증가되어 나타난 결과로 보인다. 반면에 낮은 농도의 소자에서는 에너지 전이가 충분히 이루어지지 않고 PFO가 자체 발광을 하기 때문에 청색 발광 강도가 강하게 나타나는 현상이 관찰되었다.

Fig. 6는 제작된 WPLED 소자의 전류효율-휘도 그래프이다. 소자의 전류 효율은 소자의 인가전압에는 관계가 없기 때문에 발광재료 자체의 발광 성능을 알아보거나, 적층 구조나 전극 구조 등에 따라 구동전압이 다를 경우에도 재료간의 성능을 조사하는 데 유용한 방법이다. 전류 효율을 아래

식 (1)을 통하여 계산하였다.

$$\eta_{cd/A} = \frac{L [cd/m^2]}{J [A/m^2]} \quad (1)$$

여기서  $L$ 과  $J$ 는 각각 소자에 흐르는 전류밀도와 휘도를 나타낸다.<sup>15)</sup> 제작된 WPLED 소자에서 최대전류효율은 200  $cd/m^2$ 의 휘도에서 약 0.37  $cd/A$ 의 값을 나타내었으며, 휘도가 200에서 900  $cd/m^2$ 으로 증가함에 따라 전류효율은 직선적으로 감소하여 900  $cd/m^2$ 에서 약 0.12  $cd/A$ 의 값으로 나타났다. 그 이유는 소자 내에서 발생하는 열화 현상으로 인하여 전류밀도의 증가에 비하여 휘도의 증가율이 낮게 나타나고 소자내에서 발생한 엑시톤이 비소멸 발광을 하기 때문으로 판단된다.

Fig. 7에서는 PFO와 MEH-PPV의 농도비가 100:0.5 wt%인 WPLED 소자의 발광스펙트럼(a)과 CIE 색좌표(b)를 보여주고 있다. 소자에 인가전압 7 V인 경우 색좌표 상에서 MEH-PPV의 발광강도가 PFO의 발광강도에 비하여 비교적 크게 나타나서 CIE 색좌표 상에서  $x = 0.40$ ,  $y = 0.39$ 의 white-orange 계열의 발광이 관찰되었고, 인가전압을 9 V로 증가시킬 경우 PFO의 발광강도의 증가가 MEH-PPV 발광강도의 증가에 비하여 상대적으로 크기 때문에 CIE 색좌표 상에서  $x = 0.36$ ,  $y = 0.35$ 의 비교적 순수한 백색광을 얻을 수 있었다. 그러나 인가전압을 더 증가시킬 경우 그림에서 보여 지듯이 호스트로 사용된 PFO의 발광은 일부 증가하다가 포화되어 발광강도가 거의 증가하지 않는 경향을 보이는 반면 호스트에서 발생한 엑시톤을 보다 많이 전달 받는 MEH-PPV 도펀트는 보다 많

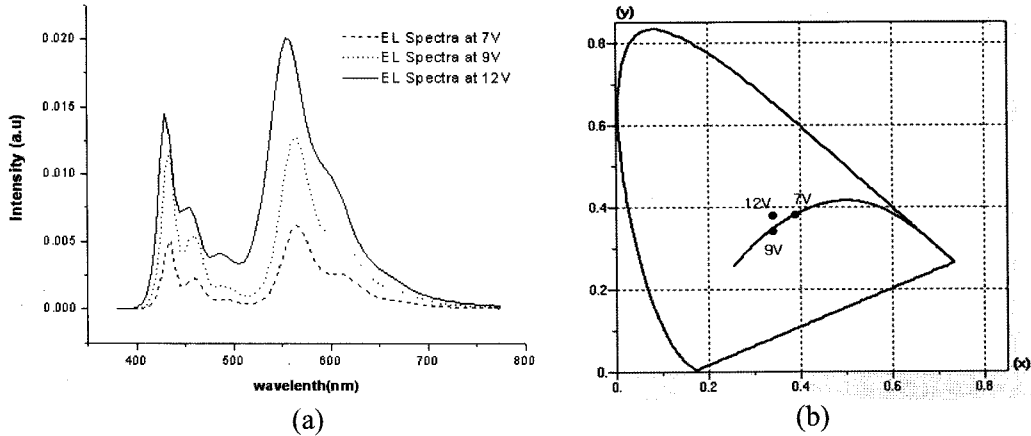


Fig. 7. (a) EL spectra graph and (b) CIE coordinate of WPLED devices.

은 엑시톤이 발광에 기여함으로써 발광강도는 지속적으로 크게 증가하여 다시 white-orange 계열로 CIE 색좌표의 값은 ( $x = 0.35$ ,  $y = 0.39$ )로 변화하는 것으로 사료된다. 따라서 저 전압에서는 호스트에서 충분한 엑시톤이 형성되지 않고 호스트에서 도펀트의 에너지 전이가 상대적으로 낮기 때문에 호스트의 발광이 비교적 도펀트의 발광보다 강하게 나타나며, 인가전압이 높아질수록 호스트의 발광은 포화되는 현상으로 보이며 이 때 호스트에서 발생한 엑시톤들은 도펀트로 대부분 전이되어 도펀트의 오렌지 발광에 기여하게 된다.

#### 4. Conclusions

본 연구에서는 PFO:MEH-PPV의 호스트-도펀트 발광막을 형성하여 도펀트의 농도비를 변화하여 최적의 백색 발광 휘도 및 효율을 갖는 고분자 유기발광다이오드를 제작하여 특성을 평가하였다. PFO와 MEH-PPV의 호스트와 도펀트의 혼합 농도가 변화에 따라 제작된 발광다이오드의 전류밀도와 발광 특성은 향상되는 경향을 보였다. 즉 이러한 결과로 호스트-도펀트 발광막내에서 발생한 엑시톤의 에너지 전이가 MEH-PPV 도펀트의 농도가 증가함에 따라 호스트에서 도펀트로 잘 전달됨을 알 수 있었으며, 최종적으로 호스트-도펀트의 혼합 농도가 100:0.5 wt%에서 순백색의 발광을 관찰하였다. 제작된 소자의 색좌표는 9 V의 인가전압에서 ( $x = 0.36$ ,  $y = 0.35$ )를 갖는 비교적 순수한

백색 발광이 관찰 되었다. 또한 제작된 소자의 최대 전류밀도와 휘도는 13 V의 인가전압에서 약  $740 \text{ mA/cm}^2$ 와  $900 \text{ cd/m}^2$ 의 값을 각각 나타내었다.

#### Acknowledgement

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-000-0000-5719)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

#### References

1. J. L. Vossen, W. Kern, "Thin Film Process II", Academic Press, pp 501-564 (2002).
2. M. Pope, and C. E. Swenberg, "Electronic processes in organic crystals", Clarendon Press, Oxford (1982).
3. Y. Xu, J. Peng, Y. Mo, Q. Hoe and T. Cao, Appl. Phys. Lett., 86, pp 163502 (2005).
4. Y. Xu, J. Peng, J. Jiaying, W. Xu, W. Yang, and Y. Cao, Appl. Phys. Lett 87, pp 193502 (2005).
5. 강원호, 장호정, "유기EL 디스플레이 기초와 응용", 정안당, pp 49 (2006).
6. L. J. Rothberg, and A. J. Lovinger, "Electrically active organic and polymeric materials for thin-film-transistor technologies", J. Mater. Res., Vol. 11, pp 3174 (1996).
7. N. C. van der Vaart, E. A. Meulenkaamp et al, "Next-generation active-matrix polymer OLED displays", Asia Display/IMID'04 DIGEST, pp 337-347 (2004).

8. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, pp 913 (1987).
9. D. Qin, Y. Tao, *Appl. Phys. Lett.* 86, pp 113507 (2005).
10. H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 18, pp 339 (2006).
11. S. Hsu, C. Lee, S. Hwang, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp 253508 (2005).
12. H. Kanno, Y. Sun, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp 263502 (2005).
13. J. H. Yoo, S. C. Gong, I. J. Baek, H. S. Lim, S. B. Shin, Y. C. Chang, G. K. Chang, H. J. Chang "Properties of Polymer Light Emitting Diodes with Blue Color on ITO/Glass Substrates", *Solid State Phenomena*, Vol. 124-126, pp 439-442 (2007).
14. S. B. Shin, H. J. Chang, "The Properties of Hole Injection and Transport Layers on Polymer Light Emitting Diode", *J. of Microelectronics & Packaging Soc.*, Vol. 14, No. 4, pp 37-42 (2007).
15. 장지근, "유기전자공학", 청문각, pp 314 (2006).