

14-11-10

PVK:Bu-PBD:C6 단일층 녹색발광소자의 양자효율 개선에 관한 연구

The Study on the Improved Quantum Efficiency of the PVK:Bu-PBD:C6 Single Layer Green Light Emitting Devices

조재영, 노병규, 오환술

(Jae-Young Cho, Byeong-Gyu Roh, Hwan-Sool Oh)

Abstract

Single-layer green ELs was fabricated with using molecularly-dispersed Bu-PBD into poly-N-vinylcarbazole(PVK) which has low operating voltage and high quantum efficiency. A EL cell structure of glass substrate/indium-tin-oxide/PVK:Bu-PBD:C6(~100nm)/Ca(20nm)/Al(20nm) was employed with variable doping concentration. The keys to obtain high quantum efficiency was excellent film forming capability of molecularly dispersed into PVK and appropriate combination of cathode for avoiding exciplex. We obtained the turn-on voltage of 4.2V and quantum efficiency of 0.52% at 0.1mol% of C6 concentration which has been improved about a factor of 50 in comparison with the undoped cell. The PL peak wavelengths wouldn't be turned by changing the concentration of the C6 dopant. Green EL emission peak and FWHM were 520nm and 70nm respectively. PL emission peak was obtained at 495nm.

Key Words : polymer OLEDs, spin coating, PVK, organic green EL, C6, quantum efficiency

1. 서론

유기EL의 연구는 1987년 Tang이[1] 10V의 구동전압으로 1,000 cd/m²의 휘도를 발표한 이후로 현재까지 새로운 구조의 유기EL 소자들이 많이 발표되어 왔다[2-4]. 그 결과 단색 유기EL 디스플레이가 셀룰라폰 등에 장착되어 시판되고 있으며 동화상 칼라 유기EL 디스플레이도 곧 시판될 예정이다. 액정(LCD)의 생산량으로 세계를 제패한 기

업들이 이제 제작비가 저렴하고 응답특성이 우수한 유기EL 소자로 눈을 돌리고 있다. 따라서 차세대 디스플레이로서 IMT-2000용으로 응용하기 위해 끊임없는 연구를 하고 있는 실정이다[5]. 일반적으로 유기EL 소자는 저분자 유기화합물을 진공 증착으로 박막화하여 사용하고 있으나 최근 유기 박막의 두께 제어가 용이하고 제조단가가 저렴한 폴리머 재료를 스펀코팅하여 박막화 한 유기EL에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[6-9]. 풀칼라 유기EL 디스플레이를 실현하기 위해 여러 가지 방법들이 있지만 특히 내구성과 고효율을 갖는 유기 백색발광소자의 개발이 필수적이다[10]. 최근 유기 백색발광소자 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 발광효율이 미약한 수준이다[11].

대표적인 백색 유기발광소자로서 유기 단분자를

건국대학교 전자·정보통신공학과
(서울시 광진구 화양동 1번지,
Fax : 02-3437-5235

E-mail : jycho@kkucc.konkuk.ac.kr)

2001년 7월 5일 접수, 2001년 8월 20일 1차심사완료
2001년 10월 22일 2차심사완료

이용한 적층 구조에 빛의 3원색인 적색, 녹색, 청색(RGB)의 색소를 첨가하여 백색광을 얻었으나 유기 박막층을 형성한 후 결정화가 되기 쉽고 다른 유기물과의 여기복합체(exciplex)가 형성되는 문제점이 있었다[12]. 최근 유기 폴리머를 이용한 백색발광소자는 스핀코팅에 의한 경비절감과 손쉬운 박막형성과 결정화가 되기 어렵다는 이점 때문에 TFT-LCD용 백라이트 및 풀칼라 디스플레이용 칼라필터와 같은 소자들의 응용에 기대를 모으고 있다.

유기 폴리머 백색발광소자는 Kido[11]에 의해 매우 높은 발광휘도를 갖는 단일층 구조를 발표한 바 있으나 구동전압이 높고 발광 스펙트럼폭도 넓어서 풀칼라 디스플레이를 위한 칼라필터로는 사용할 수 없었다. 풀칼라필터로 이용하려면 완전한 백색광을 얻어야 하는데 이를 위해선 적색, 녹색, 청색 각각의 스펙트럼폭이 좁은 순수한 색을 갖는 고효율 유기발광소자를 개발하는 것이 필수적이다.

따라서 본 연구목적은 낮은 동작전압에서 고효율을 갖고 안정하게 동작하는 순수한 유기 폴리머 녹색발광소자를 구현하는 것이다. 이를 위해 청자색 형광을 내며 정공수송성이 뛰어나고 에너지갭 [$E_g=3.5\text{eV}$]이 큰 폴리머인 PVK를 발광층으로 선택하였고 여기에 주입캐리어들의 원활한 균형을 유지하여 전류특성을 향상시키는 유기물의 중량비를 조사하였다. 그리고, 전자수송성이 뛰어난 Bu-PBD를 분자분산시켜 PL 특성을 조사하였고, 녹색 형광색소로 휘도가 뛰어난 C6를 도펀트 물질로 선택하여 도핑농도에 변화를 주어 광출력과 외부양자효율이 우수한 최적의 공정조건을 확립하고자 한다. 이를 위해 폴리머 발광층 두께를 $\sim 1000\text{\AA}$ 유지하기 위한 3종류의 유기용매를 사용하여 희석용량비와 스핀코팅 조건을 조사하였다. 그리고 음극전극의 종류에 따른 외부양자효율을 평가하였다.

2. 실험

ITO가 코팅된 유리기판 위에 폴리머물질인 PVK와 유기 단분자물질인 Bu-PBD를 중량(wt%)비에 따른 PL특성과 전류특성을 조사한 후, 여기에 C6분자를 극미량 첨가하여 전기적·광학적 특성을 분석하였다. 3종류의 유기용매(Chloroform, Toluene, THF)를 각각 필터로 깨끗하게 걸러낸 후 희석하여 유기 발광층 두께를 조절하였다. 한편 스핀코팅과 진공증착기가 함께 장착된 glove box 내의 분위기는 압력이 5mbar, H_2O 농도는 1ppm이

하, O_2 농도는 6ppm이하로 유지하였다. 초기 세척으로 탈이온수($18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)로 세척한 패턴화된 기판을 넣고 면봉으로 패턴화된 부분을 가볍게 씻은 후, 건조 후 기판을 테프론 재질인 작은 캐리어통에 밀봉하여 glove box로 이동하였다. 발광층 두께를 $\sim 1000\text{\AA}$ 으로 유지하기 위해 스핀속도를 최소 1000rpm에서 최대 8000rpm까지 변화를 주면서 각각 60초 동안 스핀코팅하였다. 스핀코팅 후, 음극전극이 증착될 부분을 에칭하여 진공증착기 내에 미리 준비된 마스크패턴에 맞도록 장착하여 Ca와 Al을 텅스텐 보트에 올리고 진공도 10^{-2}mbar 에서 overnight 시켰다. 그 후 진공도를 10^{-7}mbar 로 낮춰 Ca와 Al을 차례로 두께 200 \AA 의 박막(증착속도 2.5 $\text{\AA}/\text{sec}$)을 in-situ 공정으로 증착하여 소자를 완성하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ITO 패턴이 입혀진 유리 기판 위에 THF 용액을 사용하여 18mg/ml로 희석한 혼합물인 PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1mol%)를 스핀코팅(스핀속도 3000rpm, 스핀시간 60초)하였을 때 SLM8000C로 PL 스펙트럼을 측정된 것이다. Profilometer로 유기물층의 박막두께가 $\sim 1000\text{\AA}$ 을 얻었다. PVK층의 흡수스펙트럼은 UV-VIS로 측정하였고 3.5V에서 최대값을 얻었으며 이것은 종래의 실험데이터와 유사하였다[13].

그림 1에서 Excitation energy의 흡수최대값은 약 400nm와 475nm에서 일어남을 볼 수 있고 이것은 에너지갭으로 환산하면 각각 3.1eV와 2.61eV가 된다. 그리고 PL 스펙트럼의 Emission energy의 최대발광파장은 495nm로 나타났으며 녹색광을 띠었다. 이 때 광증폭기에서 시료에 쏘이는 광의 강도를 700V에서 800V로 증가할수록 EX와 EM의 PL 강도는 증가하였지만 최대발광파장의 변화는 매우 미약하였다.

그림 2는 유리기판 위에 그림 1과 동일한 조건에서 분자분산시킨 PVK:Bu-PBD 혼합용액에 미리 희석시킨 C6용액의 도핑농도를 변화시키면서 최종 혼합하여 스핀코팅(3000rpm, 60초)한 시료에서 PL 스펙트럼이다. 발광층두께가 $\sim 1000\text{\AA}$ 이 되도록 THF를 사용하여 18mg/ml로 희석하였다. 도핑농도를 0.02 mol%에서 차츰 증가할수록 PL 강도가 증가하였고 0.1mol%에서 최대값을 나타냈으며 0.15mol%에서 다시 감소하기 시작하였다.

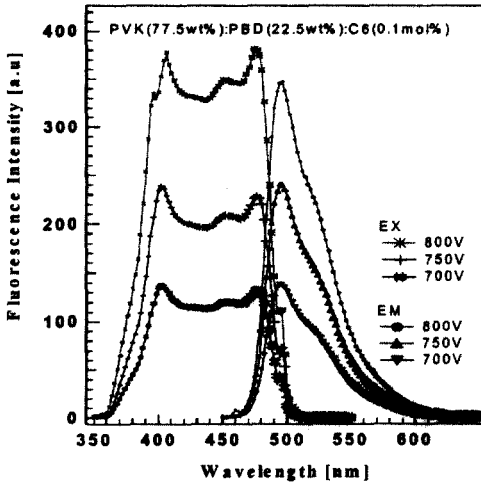


그림 1. PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1 mol%)의 전압변화에 따른 EX와 EM의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. PL spectrum of EX and EM by varying voltage to PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1 mol%).

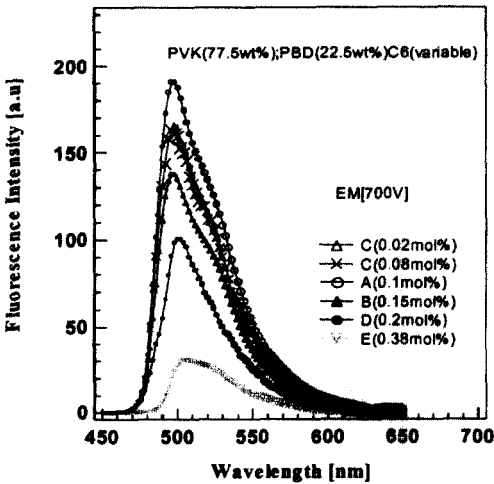


그림 2. PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(variable)의 C6의 도핑농도의 mol%변화에 따른 EM의 PL스펙트럼.

Fig. 2. PL spectrum of EM by varying mol% of C6 doping concentrations in PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(variable).

그러나, PL 스펙트럼의 최대발광파장은 약 495nm에서 거의 변화가 없었다. 한편 다른 2종류의 유기용매(chloroform, Toluene)를 사용했을 때도 유사한 PL 스펙트럼 분포를 얻었다. 이 현상은 또 다른 폴리머물질인 PC에 C6 색소를 첨가할 때도 최대발광파장의 변화가 미약함을 발견하였다. 이것은 종래의 Tang[14]이 발표한 Alq₃에 C540를 첨가하여 도핑농도를 변화시킬 때 최대발광파장이 변화하는 현상과는 대조적이었다.

그림 3과 4는 그림 1과 2에서 얻은 PL특성을 근거로 하여 동일한 공정 조건 하에서 조성된 시료에 음극전극인 Ca과 Al을 각각 200Å씩 진공증착하여 완성된 단일층 구조 녹색발광소자의 전류-전압-광출력 분포이다. 그림 3의 전류-전압특성은 로그함수로 나타낸 것으로 임계전압이 약 1V에서 구동됨을 알 수 있다. 그림 4는 광출력-전압특성이며 시료에 순방향 전압을 인가할 때 광출력이 나타나는 동작개시전압은 4.2V로 기존 Tang[14]이 발표한 값보다 낮은 값이다.

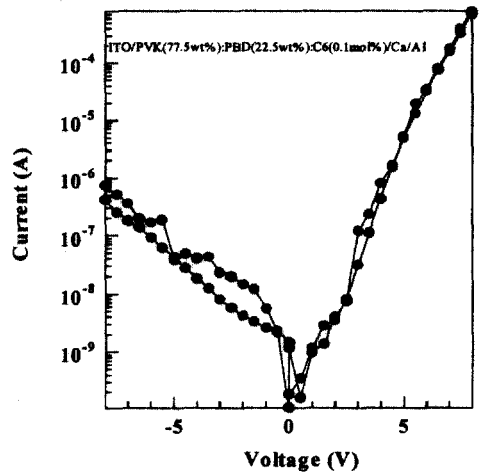


그림 3. glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) 구조 녹색발광소자의 전류-전압특성.

Fig. 3. I-V characteristics of green emitting device having glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1 mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) structure.

음극전극을 단순히 Al만 성장할 때보다 Ca를 유기물층과 Al 전극사이에 삽입하였을 때 전류와 광출력 특성이 보다 좋게 나타났을 알 수 있었다. 이것은 유기물층과 Ca 전극간의 계면에서 유기물층 내로 Ca이 도핑으로 인한 움직임특성이 향상되었기 때문이라 사료된다[15]. 한편, PVK:Bu-PBD 구조가 PVK 단독인 구조보다 전류특성이 좋게 나타났는데 이것은 순방향 인가전압을 걸어줄 때 ITO에서 주입된 정공이 호스트이자 정공수송성이 강한 PVK의 HOMO로 순조롭게 전달되었고, 음극전극에서 들어온 전자는 PVK내 분자분산되어 있는 전자수송성이 강한 Bu-PBD 준위를 통해 쉽게 이동하면서 유기물층 내에 주입된 캐리어들인 전자와 정공의 균형이 보다 잘 이루어졌기 때문이라 사료된다. 여기서 Bu-PBD 중량비가 22.5wt%일 때가 가장 큰 전류특성을 보였다. 그리고 색소인 C6를 0.1mol%로 도핑할 때 녹색발광이 일어난 이유는 주입캐리어인 전자와 정공들이 보다 에너지갭이 낮은 C6분자의 LUMO와 HOMO 준위에 포획되면서 재결합하여 발광하였기 때문이라 사료된다.

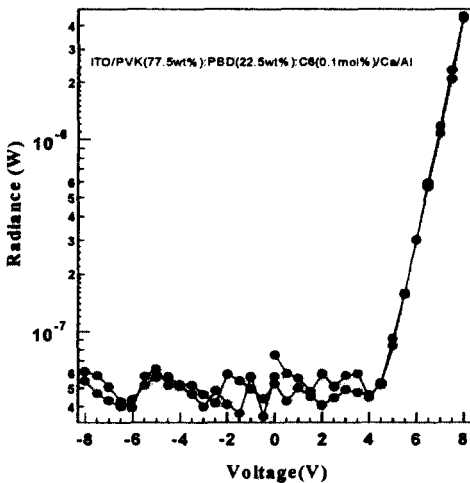


그림 4. glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) 구조 녹색발광소자의 전압-광출력특성.

Fig. 4. V-L characteristics of green emitting device having glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) structure.

그림 5는 그림 3 및 그림 4와 동일 공정 조건에서 패터닝된 ITO가 증착된 유리기판 위에 성장한 녹색발광소자이며 C6의 도핑농도를 변화시킬 때 외부양자효율을 나타낸 것이다. 여기서 외부양자효율은 앞의 전류와 광출력의 측정 데이터를 근거로 하여 계산된 값이며 도핑농도가 극미량인 0.005mol%에서 1mol%까지 조금씩 증가할수록 처음에는 양자효율이 증가하면서 도핑농도가 0.1mol%에서 최대값인 0.52%를 나타내었고 이것은 도핑을 하지 않았을 때 보다 약 50배 정도 큰 값이다. 다시 0.15mol%로 증가할수록 외부양자효율 값이 낮아졌으며 0.38mol% 이상으로 증가할 때는 더 이상 감소되지 않고 거의 일정한 값으로 유지되었다. 0.1mol%일 때 양자효율이 최대로 된 것은 주입캐리어인 전자와 정공들이 최대로 포획되었기 때문이라 사료된다. 그리고 0.1mol% 이하에서 양자효율이 감소하는 이유는 주입캐리어들을 충분히 포획할 만한 준위가 형성되지 못하였기 때문이고, 또 도핑농도가 0.1mol% 이상에서 감소된 것은 응집현상으로 인한 exciplex를 형성하였기 때문이라 사료된다.

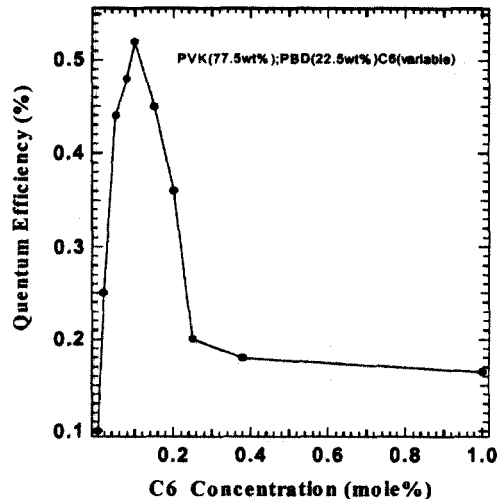


그림 5. glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(variable)/Ca(200Å)/Al(200Å) 구조에서 C6 도핑농도의 mol% 변화에 따른 양자효율.

Fig. 5. Quantum efficiency by varying mol% of C6 doping concentrations in glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(variable)/Ca(200Å)/Al(200Å) structure.

한편, 음극전극을 Al만 사용할 때 보다 Ca를 유기물층과 Al사이에 삽입한 경우 양자효율도 당연히 개선됨을 보였으며 이것은 그림 3과 그림 4에서 설명한 내용과 동일한 이유 때문이다. 향후 양자효율을 높이기 위해 음극전극을 Ca/Al 대신에 CsF/Al로 박막성장을 한다면 더욱 좋은 결과를 얻으리라 사료된다[8].

그림 6은 그림 5에서 얻은 결과를 근거로 하여 C6의 도핑농도를 0.1mol%로 하였을 때 전체발광스펙트럼이며 최대발광파장이 520nm에서 선명한 녹색광이 나타났고, 이 때 FWHM은 약 70nm이며 이것은 기존에 발표된 논문보다 좋은 결과이다[9]. 순수한 녹색광임을 CIE 색좌표값 (0.269, 0.628)을 통하여 알 수 있었다. 그리고 PL 스펙트럼과 비교하기 위해 그림 2의 PL 데이터를 삽입하였다. 여기서 PL의 최대발광파장은 495nm인데 비해 EL의 최대발광파장은 520nm로 약간 장파장으로 이동되었음을 알 수 있으며 이것은 기존의 Stoke shift 이론과 부합한다고 사료된다. 한편, EL 강도는 구

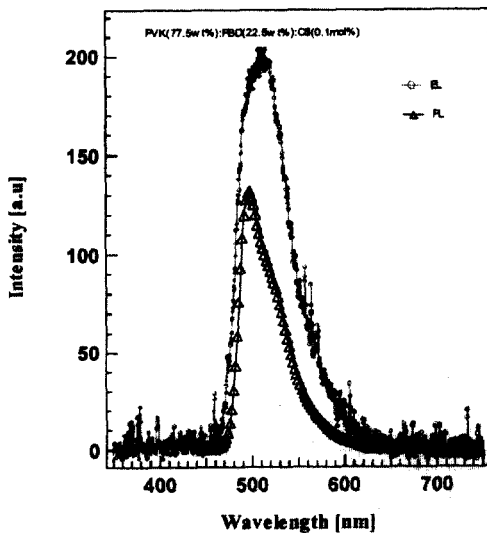


그림 6. glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1 mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) 구조 녹색발광소자의 EL스펙트럼.

Fig. 6. EL spectrum of green emitting device having glass/ITO/PVK(77.5wt%):Bu-PBD(22.5wt%):C6(0.1mol%)/Ca(200Å)/Al(200Å) structure.

동전압을 증가하면 커지고 폴리머 발광층의 두께를 두껍게 할수록 구동전압이 높아졌는데 이것은 폴리머물질과 전극간의 계면에서 간섭효과에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결론

높은 양자효율을 갖고 보다 낮은 동작전압에서 안정하게 동작하는 단일층 유기 폴리머 녹색발광소자를 구현하였다. 소자의 구조는 glass/ITO/PVK:Bu-PBD:C6/Ca/Al이며, PL과 EL 및 I-V-L 특성은 Bu-PBD의 중량율 22.5wt%로 첨가하고 색소인 C6를 분자분산 시키고 C6 도핑농도를 0.1 mol%로 했을 때 가장 좋은 특성을 보였다. 그리고 유기 발광층의 두께가 ~1000Å이 유지되도록 유기용매인 THF의 희석량을 18mg/ml로 하였고 스피ن 속도 3000rpm, 스피ن시간 60초로 하였을 때이다. 그리고 특이한 발견은 종래의 유기 단분자인 Alq₃에서 형광색소를 첨가할 때 도핑농도 변화에 따른 PL의 최대발광파장이 변화하였는데 비해 유기 폴리머물질인 PVK에서는 변화가 매우 미약하였다. 따라서 색소 도핑농도 변화에 의한 폴리머물질의 제조방법이 유기 단분자에 비해 매우 용이하다고 사료된다. 한편, 광출력이 나타나는 동작개시전압은 4.2V로 기존 논문에 비해 낮은 값을 얻었고, 외부양자효율은 C6 도핑농도가 0.1mol%일 때 0.52%로 가장 큰 값을 얻었으며 이것은 도핑하지 않았을 때보다 약 50배 증가된 값이다. 한편 음극전극을 단순히 Al만 사용할 때보다 Ca/Al을 사용함으로써 양자효율이 더욱 개선되었으며 이것은 Ca이 유기물층으로 도핑됨으로써 음극특성을 향상시켰기 때문이라 사료된다. 그리고 EL 스펙트럼의 최대발광파장은 520nm이고 FWHM은 약 70nm이며 CIE 색좌표값은 (0.269, 0.628)로 순수한 녹색광에 가까운 값을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 서울대학교 반도체공동연구소의 공동 시설 이용 지원 프로그램의 지원을 받아 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, pp.913-915, 1987.
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okyama, and K. Nagai, "Bright blue electoluminescence from poly (N-vinylcarbazole)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 19, pp. 2627-2629, 1993.
- [3] L.S. Hung, C.W. Tang, and M.G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 2, pp. 152-154, 1997.
- [4] M. G. Mason, C. W. Tang et al., "Photo-emission Study of Alq₃ and Al/LiF/ Alq₃ interface", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No. 1, pp. 375-379, 2000.
- [5] H. Mattoussi, H. Murata, C.D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, Z.H. Kafafi, "Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 5, pp. 2642-2650, 1999.
- [6] 김형권, 이덕출, "유기발광소자의 막두께 및 음극전극의 변화에 따른 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 11권 10호, pp. 897-902, 1998.
- [7] 노병규, 김중연, 오환술, "유기물 적층 구조에 따른 유기발광소자의 발광특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권 11호, pp. 943-949, 2000.
- [8] Pongpun Piromreun, HwanSool Oh, G. Malliaras, J.C. Scott et al., "Role of CsF on electron injection into a conjugated polymer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 15, pp. 2403-2405, 2000
- [9] R.H. Friend, P.K.H. Ho, M. Granstrom, N.C. Greenham, "Ultrathin Self-Assembled layers at the ITO Interface to Control Charge Injection and Electroluminescence Efficiency in Polymer Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, Vol. 10, No. 10, pp. 64-69, 1998.
- [10] Liu Zugang, and Helena Nazare, "White organic light-emitting diodes from both hole and electron transport layers", *Synthetic Metals*, Vol. 111-112, pp. 47-51, 2000.
- [11] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 16, pp. 2281-2283, 1995.
- [12] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, and D.G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, No. 12, pp. 6326-6332, 1997.
- [13] Y. Mori et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1044, 1992.
- [14] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, No. 9, pp. 3610-3616, 1989.
- [15] Byeong-Gyu Roh, Hwan-Sool Oh, Woo-Young Kim, G.G. Malliaras, "High Efficiency Polymer light Emitting Diodes based upon Single Layer Structures", *IMID'01, DIGEST*, pp225-228, 2001.