

# PVK/P3DoDT 블렌드를 발광층으로 사용한 EL 소자의 발광효율 향상에 관한 연구

## Improvement of external quantum efficiency of EL devices with PVK/P3DoDT

### blends using as a emitting layer

김주승\*, 서부원\*, 구할본\*

(Ju-Seung Kim\*, Bu-Wan Seo\*, Hal-Bon Gu\*)

#### Abstract

We fabricated electroluminescent(EL) devices which have a blended single emitting layer containing poly(N-vinylcarbazole)[PVK] and poly(3-dodecylthiophene)[P3DoDT]. The molar ratio between P3DoDT and PVK changed with 1:0, 2:1 and 1:1. To improve the external quantum efficiency of EL devices, we applied insulating layer, LiF layer, between polymer emitting layer and Al electrode. All of the devices emit orange-red light and its can be explained that the energy transfer occurs from PVK to P3DoDT. In the voltage-current and voltage-light power characteristics of devices applied LiF layer, current and light power drastically increased with increasing applied voltage. In the consequence of the result, the external quantum efficiency of the devices that have a molar ratio 1:1 with LiF layer was 35 times larger than that of the device without LiF layer at 6V.

**Key Words (중요용어)** : Organic electroluminescent device(유기 전계발광 소자), Energy transfer (에너지 전달), External quantum efficiency(외부양자효율)

### 1. 서 론

유기 EL(electroluminescent)소자는 기존의 디스플레이를 대체할 수 있는 평판형 디스플레이 소자로 기대되고 있으며, 최근 새로운 발광 물질들이 개발되어 실용화가 기대되고 있다. 그러나 유기 EL 소자의 실용화에는 효율이 우수한 발광재료의 개발 및 소자 수명의 개선등의 몇가지 문제점이 해결되어야 한다.[1] 특히, 소자의 구조적인 측면에서 효율개선에 대한 연구는 발광재료의 발광효율 개선과 더불어 광범위하게 연구되고 있다. 다층구조의 소자는 전극으로부터의 홀의 주입과 수송, 전자의 주입과 수송 기능을 각각의 다른 층에서 분담하게 하여 낮은 인가 전압에서 필요한 주입전류를 얻을 수 있어 소자의 효율 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 다층 구조의 소자는 많은 증착원을 필요로 하여 제작 공정이 복

잡하고 각 공정을 조절하기가 쉽지 않다는 문제점이 있다. 한편, 가장 간단한 구조인 단층형 소자의 발광층에 고분자 블렌드를 사용하여 EL소자의 효율을 향상시키는 연구도 보고되고 있다.[2]

고분자를 다른 고분자와 블렌드하는 방법에는 PS[polystyrene]나 PMMA[poly(methyl methacrylate)]등의 불활성 고분자를 매트릭스 고분자로 이용하는 것과 두가지 이상의 발광고분자를 블렌드하는 방법이 있다. 후자의 경우는 밴드 에너지 차가 있으면서 흡수 밴드가 겹치는 발광고분자를 블렌드하여 밴드 에너지가 큰 발광고분자로부터 에너지가 작은 발광고분자로 에너지가 전이 됨으로써 발광영역을 조절하고, 발광효율을 향상시킬 수 있는 방법이다.

또한, 소자의 상부전극으로 사용하는 금속을 일함수가 작은 Ca, Mg등을 사용하거나 Mg:In, Li:Al등의 전극을 사용하여 전자주입을 향상시킬 수 있다. 그러나 일함수가 작은 이러한 알칼리 금속들은 공기중에서 취급하기가 곤란하기 때문에 발광층과 Al 전극 사이에 절연층을 도입하여 금속의 일함수를 낮춰서

\* : 전남대학교 전기공학과  
(광주광역시 북구 용봉동 300 FAX : 062-530-1749  
E-mail : lightfinder@hosanna.net

소자의 효율을 향상시킬 수 있다.[3]

본 실험에서 우리는 적색 발광재료인 P3DoDT에 전자수송 물질인 PVK를 1:0, 2:1, 1:1의 몰비로 첨가하여 소자의 광학적, 전기적 특성을 조사하고, 고분자 블렌드 발광층과 Al 전극사이에 LiF(lithium fluoride) 절연층을 삽입하여 소자의 발광효율 향상에 관해 연구하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 PVK(TCI co.)는 전공 수송물질로 알려져 있으며, 에너지 밴드갭이 커서 고분자 블렌드의 모재료로 많이 사용되고 있다.[4] 또한 P3DoDT은  $\pi$  공역 고분자로서 적색 발광재료로 사용된다. P3DoDT은  $FeCl_3$ 를 산화제로 사용하여  $5^\circ C$ 에서 24시간 반응시켜 합성하였다.[5] 그림1에 PVK와 P3DoDTD의 분자구조를 나타낸다

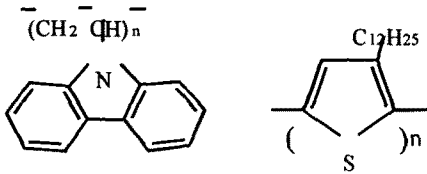


그림 1. 실험에서 사용된 고분자 발광재료의 분자 구조

Fig. 1. Molecular structures of polymer materials

광학적 및 전기적 특성을 측정하기 위하여 두 종류의 시편을 제작하였다. PL(photoluminescence) 스펙트럼을 측정하기 위해서 석영기판에 PVK와 P3DoDT를 스펀코팅 하였고, 전기적 특성을 측정하기 위하여 ITO(indium-tin oxide)기판을 사용하여 전계 발광소자를 제작하였다. PL은 파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 진공중에서 측정하였다.

발광층으로 사용한 고분자 블렌드는 PVK:P3DoDT의 몰비가 각각 1:0, 2:1, 1:1로 되도록 혼합하여, 스펀코팅 하였으며 박막의 두께는 약40nm로 하였다. 소자의 상부전극은  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공도에서 Al과 LiF/Al을 진공증착 하여 사용하였다. Al 전극의 두께는 약200nm, LiF의 두께는 약 5nm로 하였다. 제작한 소자의 발광 면적은  $5 \times 5 mm^2$ 였다.

발광소자의 전기적 특성을 알아보기 위하여 전압-전류 측정장치(Keithely2400)와 와트미터(Newport

1830-c)를 구성하여 상온, 공기중에서 전압-전류-발광강도를 측정하였다. 또한 전압원(Keithely230)과 복사계(Princeton instrument)를 이용하여 소자의 EL 스펙트럼을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림2는 PVK와 P3DoDT의 PL 스펙트럼과 제작한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. PVK는 청색영역인 410nm부근에서 최대 발광피크를 나타내고, P3DoDT는 적색 발광영역인 650nm에서 최대 발광피크를 나타낸다. 제작된 모든 소자의 EL 스펙트럼은 650nm에서 최대 발광피크를 나타냈으며 발광색은 적색이었다. 이것은 소자의 발광이 전적으로 P3DoDT에서 일어난다는 것을 의미하는 것으로 J. I. Lee 등이 [6] 보고한 MEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)]와 DSiPV[poly(1,3-propane-dioxy-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-phenylene)-1,2ethynylene-1,4-phenylene]의 블렌드에서 발생한 에너지 전달현상으로 설명할 수 있다. 즉 밴드갭. 에너지가 큰 PVK로부터 밴드갭이 작은 P3DoDT로 에너지 전달현상이 발생하여 제작된 소자의 발광이 전적으로 P3DoDT에 의한 적색으로 나타나는 것이다. 한편 Lee등은 블렌드 고분자의 혼합 몰비에 따라 이러한 에너지 전달이 포화된다고 보고 하였으나, 본 실험에서 제작한 소자에서는 이러한 에너지 전달의 포화에 의한 청색 발광은 관측되지 않았다.

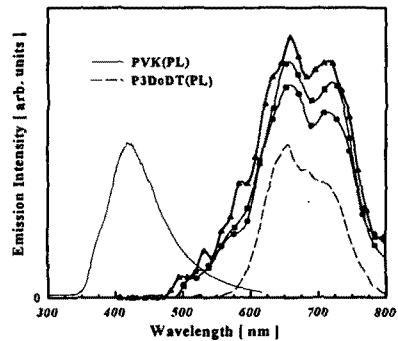


그림2. 발광재료의 PL 스펙트럼과 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 2. PL spectrum of polymer material and EL spectrum of various devices(●:ITO/P3DoDT/Al, ■:ITO/PVK:P3DoDT=1:1/Al, ▲:ITO/PVK:P3DoDT=1:1/LiF/Al)

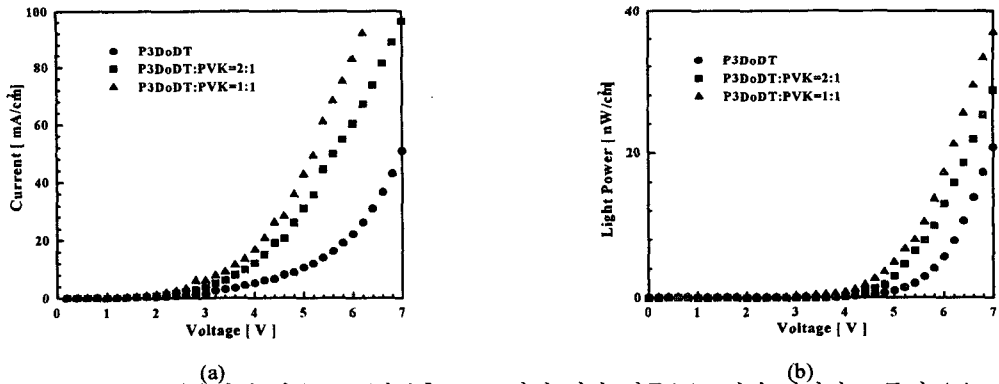


그림3. LiF층을 적용하지 않은 ITO/발광층/Al 소자의 전압-전류(a), 전압-발광강도 특성 (b)

Fig.3. Voltage-current(a) and voltage-light power characteristics(b) of ITO/blended emitting layer/Al light-emitting diodes without LiF layer.

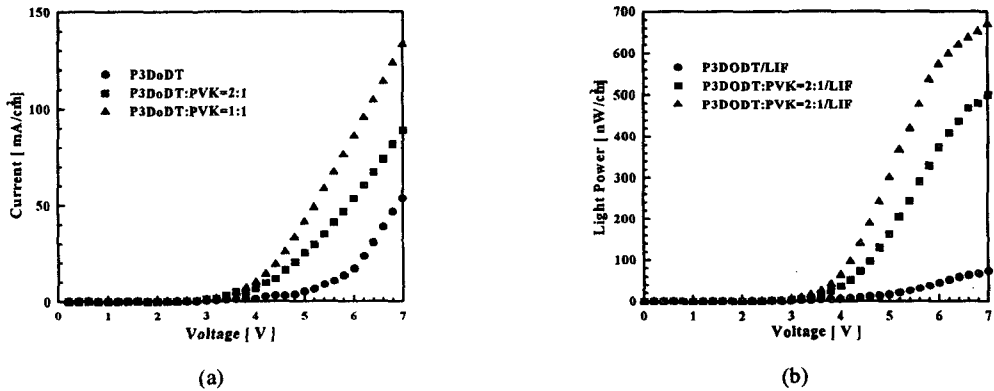


그림4. LiF층을 적용하여 제작한 ITO/발광층/Al 소자의 전압-전류(a), 전류-발광강도 특성(b).

Fig.4. Voltage-current(a) and voltage-light power characteristics(b) of ITO/blended emitting layer/Al light-emitting diodes with LiF layer.

그림 3은 P3DoDT와 PVK의 몰비를 1:0, 2:1, 1:1로 변화 시키면서 제작한 ITO/블렌드 발광층/Al 소자의 전압-전류 특성과 전압-발광강도 특성을 나타낸다. 모든 소자의 turn on 전압은 2.5V부근으로 낮았으며 PVK의 첨가량에 관계없이 일정하였다. 그러나 흐르는 전류는 PVK가 첨가됨에 따라 증가함을 알 수 있었다. 초기 발광을 보이는 전압은 4V 부근으로 높게 나타났다. 이는 소자에 PVK가 첨가되더라도 전자주입이 가능한 에너지 장벽이 높아 일정한 전계가 가해져야만 캐리어의 재결합이 일어난다는 것을 의미한다. 그러나 전압이 증가함에 따라 발광강도는 PVK의 첨가량에 비례하여 증가하는 현상이 나타났다. 이것은 소자의 EL 스펙트럼에서도 설명했듯이 발광층내의 PVK에서 P3DoDT로의 에너지 전달에 기인한 것으로 생각된다.

그림4는 발광층과 Al 전극상이에 5nm두께의 LiF 절연층을 도입한 ITO/블렌드 발광층/LiF/Al 소자의 전압-전류특성과 전압-발광강도 특성을 나타낸다. 소자에 LiF 절연층을 적용한 결과 turn on 전압이 3V 정도로 높아졌으나, 전계의 세기에 대한 소자의 turn on 을 살펴보면  $6 \times 10^7 \text{V/m}$ 로 일정함을 알 수 있었다. 따라서 turn on 전압의 증가는 삽입된 절연층의 영향인 것으로 판단된다. 흐르는 전류의 크기는 절연층을 삽입한 소자와 삽입하지 않은 소자에서 거의 같이 나타났다.

그러나 전압-발광강도의 특성에서는 LiF 절연층을 삽입하지 않은 소자와는 다른 특성을 나타내었다. 소자의 초기 발광이 나타난 전압이 3V로 소자의 turn on 전압과 일치함을 알 수 있다. 이것은 전류의 주입과 동시에 발광이 일어나도록 전자의 주입효율

이 향상되었음을 의미한다. S. E. Shaheen[3] 등은 LiF/AI 전극에서 LiF층의 두께에 따라 일함수의 변화가 발생하는데, LiF 층의 두께가 5nm일 경우 일함수가 약 2.5eV정도가 되는 것으로 보고하고 있다. 이 값은 Li의 2.9eV, Mg의 3.6eV보다도 작은 값이다.

소자의 발광강도는 6V 부근에서부터 포화되는 현상이 나타나는데 이는 주입되는 캐리어의 균형이 깨지고 재결합하지 못하는 캐리어가 발생하기 때문으로 생각된다. 6V에서의 발광강도는 각각 60, 400, 600nW/cm<sup>2</sup> 로 나타났다.

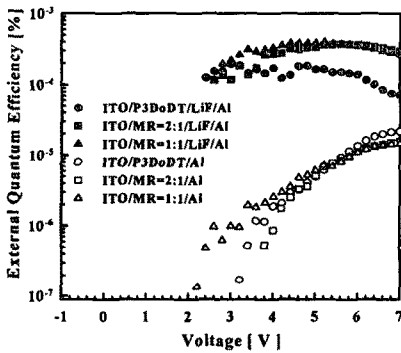


그림7. 소자의 전압-외부양자효율 특성

Fig.7. Voltage-external quantum efficiency characteristics of light-emitting diodes (MR is molar ratio between PVK and P3DoDT)

그림 7은 제작한 소자들의 전압-외부양자효율 특성을 나타낸다. 외부양자효율은 주입된 전자와 발광된 포톤의 비로 나타나는 값으로 발광소자의 효율을 나타낸다. LiF 절연층을 도입함으로써 소자의 효율이 상승됨을 알 수 있었으며, 블렌드 고분자의 몰비가 1:1인 소자에 LiF 절연층을 삽입하면 적용하지 않은 경우보다 6V에서 효율이 35배 정도 높아짐을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이 연구에서 우리는 P3DoDT와 PVK 블렌드를 발광층으로 하는 소자의 발광효율 향상시키기 위해 LiF 절연층을 삽입한 결과 소자의 효율이 최고 35배 정도 증가함을 확인하였다. 따라서 블렌드 고분자의 에너지 전달 현상과 전자주입 전극의 일함수를 낮추는 두가지 방법을 동시에 적용함으로써 소자의 효율을 더욱 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 소자의 효율은 재결합에 참여하지 않는 전자

나 정공의 흐름을 차단하는 캐리어 블록층 등을 도입하면 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

- [1] Alan J. Heeger, *Light Emission from Semiconductor Polymers: Light-Emitting Diodes, Light-Emitting Electrochemical Cells, Lasers and White Light for Future.*, Solid State Comm., vol.107, no.11, pp.673-679, 1998.
- [2] G. Wang, C. Yuan, H. Wu and Yu Wei, Influence of Doped Poly(N-vinylcarbazole) on Poly(3-octylthiophene) Electroluminescence, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.34, pp.L182-184, 1995.
- [3] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, M. F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash and N. R. Armstrong, Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/AI cathode, *J. Appl. Phys.*, vol.84, no.4, pp.2324-2327, 1998.
- [4] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based of dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole), *Appl. Phys. Lett.*, vol.67, no.16, pp.2281-2283, 1995.
- [5] Ryu-ichi SUGIMOTO, Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property., *Chemistry Express*, no.11, pp.635-638, 1986.
- [6] Jeong-Ik Lee, In-Nam Kang, Do-Hoon Hwang, Hong-Ku Shim, Sae Chae Jeoung and Dongho Lo Kim, Energy Transfer in a Blend of Electroluminescent Conjugated Polymers, *Chem. Mater.*, vol.8, pp.1925-1929, 1996.