

LB법으로 제작한 백색 EL소자의 발광특성

Emission Properties of EL Device Fabricated by LB Method

김주승*, 이경섭**, 구할본*

(Ju-Seung Kim*, Kyung-Sup Lee**, Hal-Bon Gu*)

Abstract

We fabricated organic electroluminescent(EL) devices with mixed emitting layer of poly(N-vinylcarbazole)(PVK), 2,5-bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene(BBOT), N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methyphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD) and poly(3-hexylthiophene)(P3HT) deposited by LB(Langmuir-Boldgett) method. From the AFM(atomic force microscope) images, the monolayer containing 30% of AA(arachidic acid) showed a roughness value of 28Å. In the voltage-current characteristics of ITO/Emitting layer/BBOT/LiF/Al devices, current density much smaller than that of the spin-coated devices having a same thickness.

Key Words : Organic electroluminescent device, AFM, Langmuir-Blodgett film, White light emission

1. 서 론

유기 EL(electroluminescent)소자는 제작 공정이 간단하고 높은 발광효율을 나타내기 때문에 기존의 디스플레이를 대체할 수 있는 새로운 형태의 평판형 디스플레이 소자로 기대되고 있어 최근에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

발광재료로 고분자를 사용하는 유기 EL 발광소자는 소자제작의 편리함 때문에 스핀코팅법을 이용하여 박막을 만들고 있다. 하지만 발광층의 완벽한 구조적 제어나 두께 제어가 불가능하다는 단점뿐만 아니라 고분자 재료를 이용하여 다층구조의 소자를 제작할 때 용매 선택의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완할 수 있는 LB법이 EL소자를 제작하는 새로운 방법으로 시도되고 있다. 유기 단분자를 수면에 전개시키면 분자두께의 단분자층이 형성된다. 이것을 1층 또는 다층으로 기판의 표면에 샌드

위치 형태로 누적하는 것을 LB막이라 하며, 제막형태에 따라 X, Y, Z 형태로 나뉜다. LB법은 두께조절이 가능하며, 다층 제조시에 각 층마다의 구분이 확연하다는 장점 때문에 전기전자소자와 바이오센서 등의 기능성 소자로의 응용이 연구되고 있다[3,4].

본 논문에서는 발광재료로 poly(N-vinylcarbazole)(PVK), 2,5-bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene(BBOT), N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methyphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD), poly(3-hexylthiophene)(P3HT)이 포함된 혼합액에 arachidic acid(AA)의 함량을 변화하여 LB막을 제막하고, 광학적 특성 및 표면형태를 분석하였다. 또한 LB막을 발광층으로 사용하여 ITO/발광층/BBOT/ LiF/Al 발광소자를 제작하고, 소자의 발광특성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

혼합발광재료는 PVK, BBOT, TPD, P3HT를 각각 0.5mg/ml, 0.2mg/ml, 0.025mg/ml, 0.00025mg/ml의 비율로 혼합하고, 여기에 AA를 0, 10, 20, 30%의 비율로 혼합하였다. 표면압(π)-표면적(A) 측정은 LB 막 제막장치(Nippon Laser & Electronic Lab.)를 이

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300,
Fax: 062-530-0077
E-mail : lightfinder@hosanna.net)
** 동신대학교 전기전자공학부

용하였으며, 이를 통해 제막시의 표면압력을 결정하였다. 결정된 표면압으로 AA가 0, 10, 20, 30% 포함된 단층막을 제막하고, AFM(atomic force microscope)을 이용하여 표면형태를 분석하였다. 또한 3, 7, 11층의 다층막을 제막하여 흡수스펙트럼(Hitach U-3000)과 AFM을 통해 다층막의 형성과 표면형태를 관찰하였다.

백색 EL 발광소자는 ITO(indium-tin oxide) 유리 기판위에 LB법으로 발광층을 각각 25, 37, 58층 제막한 후 60°C에서 12h동안 진공건조 하였다. 여기에 전자수송층으로 BBOT를 30nm 진공증착하고, Al의 일함수를 낮추기 위해 lithium fluoride(LiF)를 1.4nm 증착후 Al을 10Å/s의 속도로 200nm 진공증착하였다. 유기물과 금속전극의 진공증착시 진공도는 1×10^{-6} Torr를 유지하였으며, 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

소자의 전압-전류와 전압-휘도 특성은 소스미터(Keithely 2400)와 와트미터(Newport 1830-c)로 전압-전류-휘도 측정장치를 구성하여 상온, 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 혼합용액을 수면에 균일하게 전개하여 안정화시킨 후 barrier의 속도를 30mm/min로 압축시켰을 때 분자의 점유면적 당 표면압의 변화에 대한 결과를 나타내고 있다. 측정결과 AA의 첨가량이 증가할수록 비교적 상전이가 뚜렷하게 나타났다. 이것은 압축된 혼합단층의 적층과 안정성을 향상시키기 위해 혼합한 AA가 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}$ 의 소수기와 COOH의 친수기를 갖는 양친매성 물질로서 AA의 혼합량이 많아질수록 상전이가 뚜렷하게 나타나는 AA의 특성이 나타나기 때문이다[5]. 또한, 분자의 점유면적이 점점 감소함에 따라 고체막의 상태를 지나 표면압은 급격히 감소하게 되는데 이때가 막이 붕괴되는 시점이다. 막의 붕괴는 혼합단층의 성분이 단층 밖으로 나와 이중층이 형성되었다는 것을 의미하는데, 그림1에서는 혼합용액중에 포함된 PVK 때문에 막이 붕괴되지 않고 중첩되는 현상이 발생하여 붕괴시점이 확실히 나타나지 않음을 알 수 있다. AA가 0, 10, 20, 30% 포함된 LB막 제막시의 표면압은 고체막의 상태를 잘 유지할 수 있는 16, 17, 24, 26mN/m로 결정하였다.

그림 2는 π -A 결과를 통해 얻은 표면압으로 ITO 유리 기판위에 단층막을 제막하여, AFM을 통해 표면분석을 행한 결과를 나타낸다. 그림에서 밝게 나

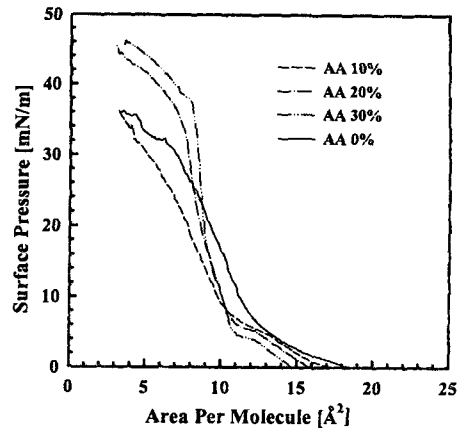


그림 1. AA의 혼합비에 따른 혼합단층의 표면압-표면적.

Fig. 1. Surface pressure-area isotherms of mixed monolayers as function of mixing ratio of AA.

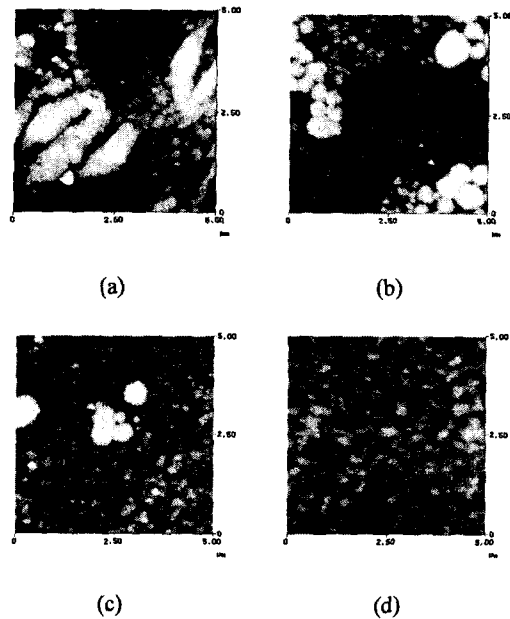


그림 2. AA의 혼합비에 따른 혼합단층의 AFM을 이용한 표면분석 (a) AA 0% (b) AA 10% (c) AA 20% (d) AA 30%.

Fig. 2. Atomic force microscope pictures of mixed monolayers as a function of mixing ratio of AA (a) AA 0% (b) AA 10% (c) AA 20% (d) AA 30%.

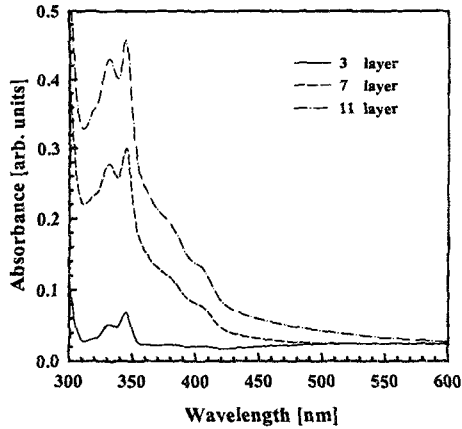


그림 3. AA를 30% 포함한 3, 7, 11층 LB막의 흡수 스펙트럼.

Fig. 3. Absorption spectra of 3, 7 and 11 LB layers containing 30% of AA.

타나는 부분은 백색발광재료와 AA의 상분리에 의해 백색발광재료 부분이 분리되어 두께가 두껍게 나타나는 것으로, AA가 포함되지 않은 그림2 (a)에서 가장 많이 나타나다가 AA가 30% 포함된 그림2 (d)에서는 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다. 제작된 단층막들의 평균 거칠음의 정도를 나타내는 Ra값은 각각 120, 100, 100, 28Å로 나타났으며, AA의 함유량이 증가할수록 단층막의 거칠기는 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 AA의 첨가량이 증가할수록 상분리 현상이 줄어들기 때문으로 생각된다. 따라서 백색발광소자를 제작하기 위한 LB막의 제작은 백색발광재료에 AA가 30% 함유된 혼합액을 이용하여 26mN/m의 제작조건에서 행하였다.

그림 3은 백색발광재료에 AA가 30% 포함된 혼합액을 이용하여 3, 7, 11층 제작한 다층막의 흡수스펙트럼을 나타낸다. 발광재료의 흡수스펙트럼에서 최대 흡수피크는 PVK가 345nm, TPD는 370nm, BBOT는 350nm 그리고 P3HT은 500nm에서 나타났다. 제작한 층수가 많아질수록 발광재료들의 흡수강도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 다층막이 잘 형성되었다는 사실을 말해준다.

그림 4는 3, 7, 11층 제작한 다층막의 표면을 AFM을 통해 관찰한 결과를 나타낸다. Ra값은 각각 116, 83, 90Å을 나타냈다. 이 결과는 단층막에서 보인 28Å보다 큰 값으로 막이 누적되면서 초기에는 거칠기가 증가하다가 7층과 11층으로 증가할수록 거칠기 정도가 일정하게 유지되는 경향을 나타낸다.

그림 5는 발광층의 두께를 25층, 37층 그리고 58

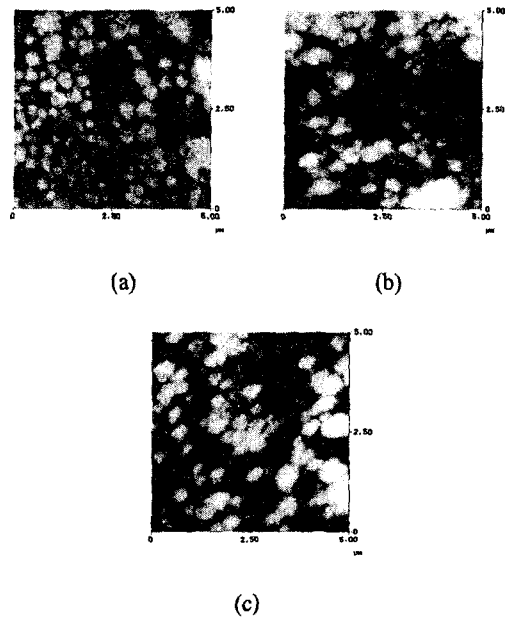


그림 4. AA가 30% 포함된 혼합액 다층막의 AFM을 이용한 표면분석 (a) 3층 (b) 7층 (c) 11층.

Fig. 4. Atomic force microscope pictures of multi-layers mixed 30% of AA (a) 3 layer (b) 7 layer (c) 11 layer.

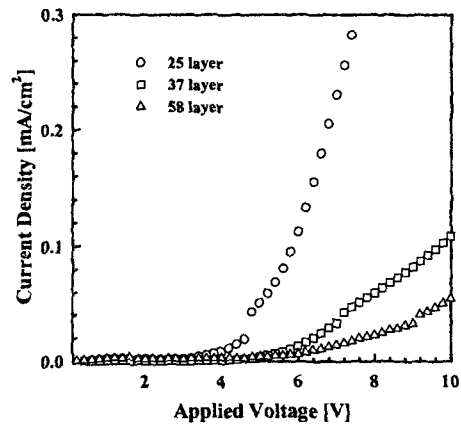


그림 5. 발광층 두께에 따른 ITO/발광층/BBOT/LiF/Al 소자의 전압-전류 특성.

Fig. 5. Voltage-current characteristics of ITO/Emitting layer/BBOT/LiF/Al devices as a function of thickness of emitting layer.

층으로 변화하여 제작한 ITO/발광층/BBOT/LiF/Al 소자의 전압-전류 특성을 나타낸다. AA 단분자막의

두께가 27.5Å이므로 25, 37, 58층 제막된 발광층의 두께는 각각 687, 1017, 1595Å으로 판단된다. 제작한 소자의 턴온 전압은 4V 부근에서 일정하게 나타났지만 전압이 증가할수록 주입되는 전류량은 발광층 두께가 가장 얇은 25층 소자에서 급속하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 발광층의 두께가 같은 소자의 경우 LB법으로 제작한 소자가 스펀코팅으로 제작한 소자에 비해 흐르는 전류량은 작게 나타났다 [6]. 이것은 안정된 적층을 하기 위해 첨가된 AA가 발광층으로의 캐리어 주입에 영향을 주었기 때문으로 생각된다[5]. 제작된 소자는 암실에서 백색이 발광함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 백색발광층을 LB법으로 제막하여 박막의 표면형상을 관찰하고, ITO/발광층/BBOT/LiF/BBOT/Al 소자를 제작하여 전기적 특성을 연구하였다. AA가 30% 포함된 백색발광층의 거칠기가 가장 좋은 특성을 나타냈다. ITO/발광층/BBOT/LiF/BBOT/Al 소자를 제작하여 전압-전류를 측정한 결과 스펀코팅에 의해 제작한 소자보다 흐르는 전류량이 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 정공주입에 필요한 에너지 장벽을 줄이고 소자에 캐리어 주입을 높일 수 있는 캐리어 주입층을 적용한 소자구조의 변화가 필요할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] 구할본, 김주승, 서부완, 吉野勝美, "Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광소자 개발에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol.12, No.10, pp.915-919, 1999.
- [2] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. Vol.69, No.15, pp.2160-2162, 1996.
- [3] T. Ostergard, J. Paloheimo, A. J. Pal, H. Stubb, "Langmuir-Blodgett light-emitting diodes of poly(3-hexylthiophene):electrooptical characteristics related to structure", Synth. Met., Vol.88, pp.171-177, 1997.
- [4] 조수영, 김성진, 강용철, 이경섭, 岩本光正, "유기 박막의 자격 전달에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol.12, No.11, pp.1082-1087, 1999.
- [5] M. Rikukawa, M. Nakogawa, K. Ishida, H. Abe, K. Sanui, N. Ogata, "High conducting Langmuir-Blodgett films comprising head-to-tail poly(3-hexylthiophene)", Thin Solid Films, Vol.273, pp.240-244, 1996.
- [6] 김주승, 구할본, "다층구조를 적용한 백색 전계발광소자의 발광효율 향상", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.27-31, 2001.