

PVK 유기 EL에서 Stilbenequinone 유도체의 광학적 특성

조종래, 유정이*, 양종현*, 신상식*, 손세모*, 정수태
부경대학교 전자공학과, 부경대학교 인쇄정보공학과*

Optical properties of stilbenequinone derivatives in PVK organic electroluminescence

Chong-Rae Cho, Jung-Yi You*, Jong-Heon Yang*, Sang-Sik Shin*, Se-Mo Son*, Su-Tae Chung
Bukyong National Univ.

Abstract

Stilbenequinone(SQ) derivative which was electronic transportation materials in Poly(N-vinylcarbazole)(PVK)-based on organic EL and an optical characteristic of organic EL which is mentioned previously was investigated. The Photoluminescence highest pick with blending TBSQ with PVK was shifted from 439nm to 517nm. This result indicates that an energy gap of a PVK/TBSQ blended sample is less than an energy gap of PVK. According to the electrochemistry characteristic, the ionization energy(I_p) and the electro affinity(E_a) decreased from 5.79eV to 5.63eV and 2.23eV to 2.63eV, respectively.

Key Words : PVK, Stilbenequinone, Electroluminescence,

1. 서 론

유기 발광소자는 1978년 Tang등이 단광성의 tri(8-quinoliate) aluminium(III)(Alq₃)와 정공 수송의 diamine유도체를 사용하여 고휘도 갖는 발광소자(녹색광)를 발표한 이후 EL 소자의 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 기본적인 EL 원리는 전도대로 주입된 전자와 증만대로 주입된 홀이 발광층 내에서 재결합하여 광을 방출하는 것이다. 그러므로 EL의 효율을 증대시키기 위해서는 발광층 내로 전자와 홀이 같은 양으로 많이 주입되어야 하고, 주입된 전자와 홀은 발광층 내에서 많이 재결합하여야 한다.

Poly(9-vinylcarbazole)(PVK)는 에너지 갭이 넓은 블루 EL 소자의 유망한 고분자이다. PVK의 발광 특성은 Gill[2]에 의해 처음으로 제작되었으며, EL 방출은 두 전극 사이에 주입을 기초로 한 PVK 소자로 발전하였다. 그리고 PVK를 기초로 한 구조에서 EL 효율을 향상시키기 위해 광범위하게 연구되고 있다[3-4].

그러나 PVK OLED의 온 전압은 비교적 큰 편이다(>10V)[5]. 일반적으로 PVK 박막은 반투명 전도 산화물(TCO, In₂O₃)과 금속 전극(Al, Mg, Ag)사이에 샌드위치 형태의 단순한 구조를 이룬다. 전극사이의 효과적인 캐리어 주입은 OLED 성능의 중요한 요소이다. 모든 소자의 밴드 구조는 전극/고분자 경계면에서의 장벽을 감소하기 위해서 최적화되어야 한다.

본 연구에서는 PVK를 기반으로 한 유기 EL 소자에서 PVK의 에너지 갭을 줄여 금속 전극사이에서의 캐리어의 주입을 용이하도록 하기 위해 전자 수송재료인 Stilbenequinone(SQ) 유도체[6]를 사용하여 PVK 유기 EL의 에너지 갭에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

Stilbenequinone 유도체는 문헌[6-7]에 따라 합성하여 사용하였다.

이 재료들은 dichloromethane을 사용하여 0.05

wt%의 농도로 만들었으며, 각 용액을 spin coater를 사용하여 제작하였다. blending한 시료의 경우 PVK와 TBSQ의 비율은 1:1로 하였다. 제작된 시료는 진공 건조기에서 40℃에서 1시간 이상 건조하여 사용하였다. 이것은 용매로 사용한 dichloro methane를 완전히 증발시키고 박막의 상태를 양호하게 하기 위해서이다. 상부전극으로 사용된 Al은 1×10^{-6} Torr에서 진공 증착하였다. 그림 1은 실험에 사용한 재료의 구조를 나타내었다.

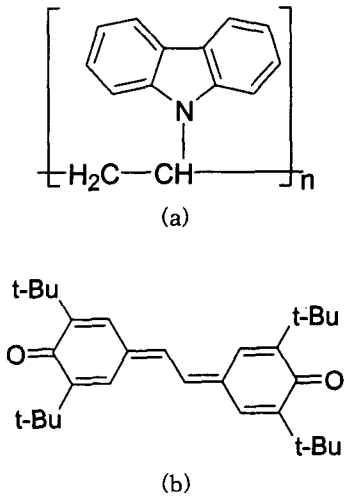


그림 1. (a) PVK (b) TBSQ의 분자구조.

3. 결과 및 고찰

흡수와 발광 스펙트럼은 각각 UV/vis spectroscopy (Shimadzu, uv-2101/3101pc)와 Fluorescent Spectrophotometer (Hitachi, F-4500)을 이용하여 측정하였다. 그림 2는 PVK, TBSQ, PVK/TBSQ 혼합 시료의 UV 흡수 스펙트럼을 나타내었으며, 그림 2에 PVK와 PVK/TBSQ 혼합 시료의 PL 스펙트럼을 나타내었다. TBSQ의 흡수 피크는 453nm에서 최대를 나타내었다. 혼합 시료의 경우 TBSQ의 영향으로 PVK의 강도가 감소함을 보였다. PVK의 PL 최고 피크 439nm에서 TBSQ를 혼합한 경우 517nm로 shift 되었다. 이것으로 PVK의 에너지 갭보다 PVK/TBSQ 혼합 시료의 에너지 갭이 작아짐을 나타낸다.

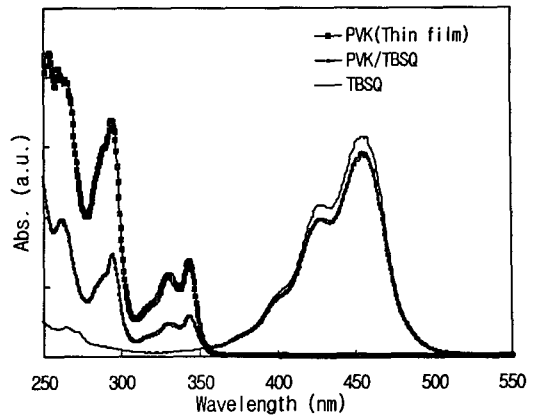


그림 2. 각 재료에 대한 UV 흡수 스펙트럼.

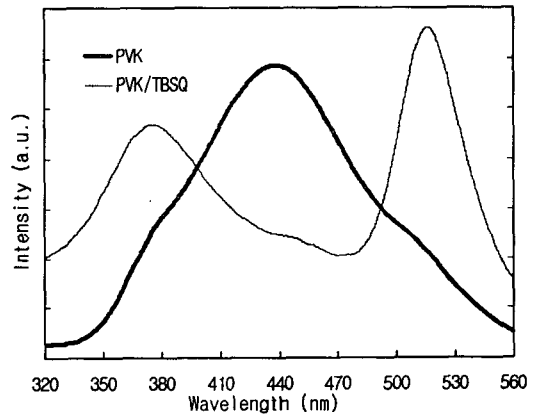


그림 3. PVK와 PVK/TBSQ 시료의 PL 스펙트럼.

전기 화학적인 특성을 알아보기 위해 Cyclic Voltammetric(WPG100, WonATech co.)을 사용하여 redox potential를 측정하였다. 시료는 전해질인 Tetrabutylammonium perchlorate(0.3mol)이 포함된 Dry Acetonitrile 안에 PVK와 PVK/TBSQ 혼합 시료를 Pt 전극(working)에 코팅하여 사용하였다. Counter 전극으로 백금 spiral을 사용하였으며, refrence 전극으로는 Ag/Ag⁺Cl⁻을 사용하였다. 샘플의 정확한 산화지점과 환원지점을 알기 위해 전압의 주사 속도를 10mV/sec~100mV/sec로 변화하면서 측정하였다.

산화 환원 반응을 알아보기 위해 -3V~2V의 전압범위에서 10mV/sec의 주사 속도로 행한 결과

PVK의 환원 시작점은 약 -2.17V이었고, 산화 시작점은 1.39V로 나타났으며, TBSQ를 혼합한 시료에서는 환원 시작점이 -1.77V, 산화시작점이 1.23V로 나타났다. PVK에 TBSQ를 혼합함으로써 이온화에너지(I_p)와 전자친화도(E_a)가 각각 5.79에서 5.63eV으로 2.23에서 2.63eV로 감소하였다. PL 특성에서 나타난 것처럼 TBSQ를 혼합함으로써 이 시료의 밴드 갭이 3.56에서 3eV로 감소함을 알 수 있다.

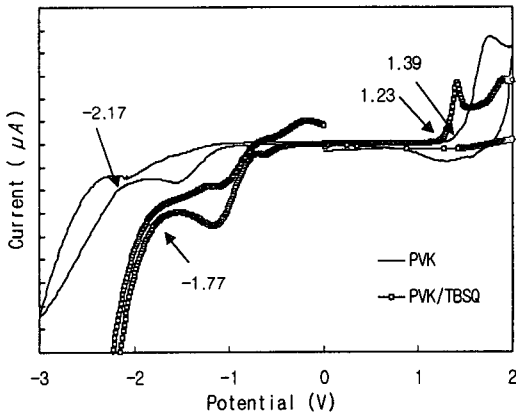


그림 4. PVK의 순환 전압전류 특성.

4. 결 론

본 연구는 전자 수송재료인 Stilbenequinone (SQ) 유도체를 사용하여 PVK를 기반으로한 유기 EL의 분광학적 특성을 조사하였다.

PVK에 TBSQ를 혼합함으로써 PL 최고 피크가 439nm에서 517nm로 shift 되어, PVK의 에너지 갭보다 PVK/TBSQ 혼합 시료의 에너지 갭이 작아졌으며, 전기 화학적인 특성으로 알아본 결과 이온화 에너지(I_p)와 전자친화도(E_a)는 각각 5.79에서 5.63eV으로 2.23에서 2.63eV로 감소하였다.

따라서, PVK를 기반으로한 유기 EL소자에서 Stilbenequinone 유도체등의 전자 수송재료를 혼합하여 사용함으로써 캐리어의 주입 효율이 증가하여 EL 소자의 효율 증대에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

참고 문헌

[1] C. W. Tang and S. A. VasSlyke, " Organic

electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1887.

[2] W. D. Gill, J. Appl. Phys. Vol. 43, p. 5033, 1972.

[3] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.

[4] Y. Mori, S. Miyata and H. S. Nalwa (Eds.), Organic EL Materials and Devices, Gordon and Breach, London, p. 391, 1997.

[5] B. Hu, Z. Yang and F. E. KavasZ, J. Appl. Phys. Vol. 76, p. 2419, 1994.

[6] C. D. Cook, N. G. Nash and H. R. Flanagan, "Oxidation of Hindered Phenols. III. The rearrangement of the 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy Radical", Contribution from the Department of Chemistry, the Univ. of Vermont, Vol. 77, p. 1793, 1955.

[7] 조종래, 정재훈, 손세모, 김강언, 정수태, "Stilbenquinone이 도핑된 고분자 박막의 전자 이동도" 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집 Vol. 2, No 2, p. 870, 2001.