

논문 97-6-4-01

유기 EL 소자의 전기-광학적 특성

김민수*, 박이순**, 박세광*

Electro-optical properties of organic EL device

Minsoo Kim*, Leesoon Park** and Sekwang Park*

요 약

ITO(indium-tin-oxide)/PPV(poly(p-phenylenevinylene))/음극전극의 단층구조와 ITO/PVK(poly(N-vinylcarbazole))/PPV/음극전극의 이중구조를 가진 유기 EL(electroluminescence) 소자를 제작하였으며, 전기-광학적 특성을 측정하였다. 실험 결과, 단층구조에서는 PPV막의 열변환 온도를 140°C에서 260°C로 증가할수록 최대 휘도가 118.8 cd/m²(20V)에서 21.14 cd/m²(28V)으로 감소하였고, EL 스펙트럼의 최대 피크가 500nm에서 580nm로 이동하였다. 또한, 음극전극의 일함수가 낮을수록 소자의 발광휘도와 주입 전류는 증가되었다. 이중구조에서는 PVK막의 농도가 감소함에 따라 발광휘도가 70.71 cd/m²(32V)에서 152.7 cd/m²(26V)으로 증가하였다.

Abstract

Organic EL devices, which have the single-layer structure of ITO(indium-tin-oxide)/PPV(poly(p-phenylene vinylene))/cathode and the double-layer structure of ITO/PVK(poly(N-vinylcarbazole))/PPV/cathode, were fabricated and their electro-optical properties were investigated. Experimental results, in single-layer structure, shown that the increment of temperature for thermal conversion of PPV film from 140°C to 260°C decreases the maximum luminance from 118.8 cd/m²(20V) to 21.14 cd/m²(28V) and shift the maximum peak of EL spectrum from 500nm to 580nm. The lower the work function of cathode is, the more the luminance and injection current of device. In double-layer structure, as the concentration of PVK solution decreases from 0.5 wt% to 0.05 wt%, the luminance of device increases from 70.71 cd/m²(32V) to 152.7 cd/m²(26V).

Key words : ITO(indium-tin-oxide), EL(electroluminescence), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), PVK(poly(N-vinylcarbazole)), Luminance

1. 서 론

유기 EL 소자는 1987년 C. W. Tang 등이 발광물질로 유기 금속 착물(Alq₃)을 진공 증착함으로써 적층형

발광소자를 제작하여 낮은 직류전압에서 고휘도의 녹색 발광이 가능함을 보고^[1]한 이후 전세계적으로 활발히 연구가 진행되고 있으며, 특히 고분자 LED(light emitting diode)는 Cavendish 연구소의 J. H. Burroughes에 의해 PPV가 ELD의 발광체로서 처음 개발된 이후 많은 연구자의 관심의 대상이 되고 있다.^[2] 전도성 고분자 중에서 특히 PPV 및 그 유도체는 높은 효율,

* 경북대학교 전기공학과(Department of Electrical Eng., Kyungpook National University)

** 경북대학교 고분자공학과(Department of Polymer Eng., Kyungpook National University)

<접수일자 : 1997년 5월 30일>

가공성의 이점 등으로 인해 발광층으로서 많이 연구되고 있다.

최근에는 고분자 주사슬에 전자 수송층과 홀 수송층을 동시에 가지는 고분자가 설계되어지고 있으며 M. Strukelj 등은 PPV 발광층 위에 고분자 전자수송체를 도입함으로써 EL 효율을 향상시킬 수 있음을 보고하였다.^[3] 한편 G. Xu 등은 PPV에 Li를 도핑함으로써 PL(photoluminescence) 피크에서 이동을 관찰하였으며^[4] J. Heeger 등은 고분자 LEC (light-emitting electrochemical cells) 즉, 두 금속전극 사이에 발광제(PPV)와 이온 수송체(PEO)를 혼합한 후 n-type 및 p-type 도핑에 의해 발광전압을 낮추고 장기 안정성을 개선할 수 있음을 보고하였다.^[5]

본 논문에서는 ITO/PPV/음극전극의 단층구조와 ITO/PVK/PPV/음극전극의 이층구조를 가진 유기 EL 소자를 제작하였으며, 그 특성을 분석하였다. 특히, 단층구조에서는 PPV막의 열변환조건과 음극전극의 일함수가 EL 소자에 미치는 영향을 분석하였으며, 이층구조에서는 정공 수송과 전자 차단층의 역할을 위해 PVK를 도입하여 그 전기-광학적 특성을 비교 평가하였다.

II. 본 론

II-1 실험 방법

30 Ω/□의 면저항 및 1.08 mm의 두께를 가지는 ITO 유리를 2 cm × 2 cm의 크기로 자른 후, NaOH 35 wt%의 수용액을 사용하여 음극전극이 들어갈 부분만큼 전기 분해법으로 ITO를 제거하였다. 음극 부분이 패터닝된 ITO유리를 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알콜/탈이온수=1/1 혼합액의 순서로 5분간씩 초음파 세정기로 세정한 후 탈 이온수로 린스하였다. 세정된 ITO 유리 위에 프리커서(precursor) 고분자 용액을 스핀코팅한 후 30분 후에 열변환하였다. 그림 1은 사용된 PPV 고분자의 합성과정울 보인 것이다. PVK/PPV 이층구조에서는 PVK를 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%의 농도로 DCE(dichloroethane)에 녹여 1000 rpm(5초), 1500 rpm(15초)의 조건으로 스핀코팅한 다음 80℃에서 1시간 동안 건조한 후 PPV 프리커서 0.5 wt%를 스핀코팅하였다. 다음 E-beam법으로 음극전극을 10~20 Å/sec의 증착율로써 4000Å까지 증착하였다. 증착 동안에 진공도는 2.0×10⁻⁵ torr, 기판은 상온을 유지하였다.

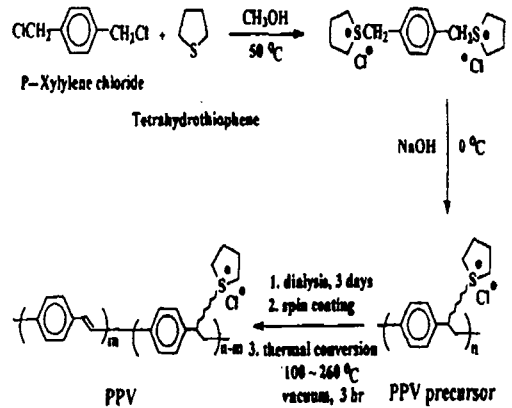
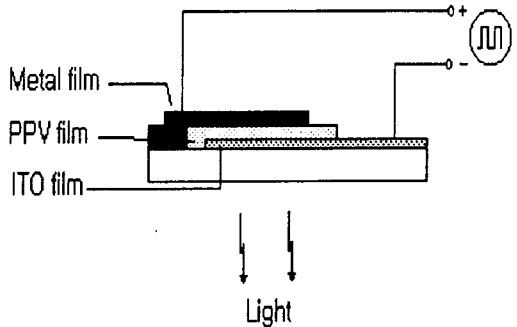
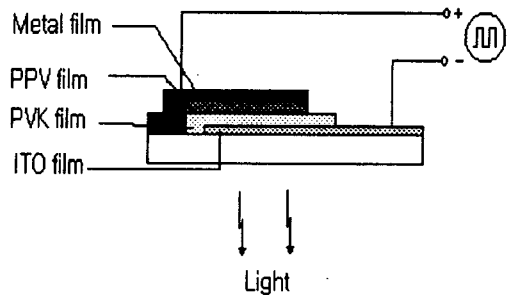


그림 1. PPV의 합성과정.

Fig 1. Synthetic route to PPV.



(a) Structure of ITO/PPV/Cathode EL device.



(b) Structure of ITO/PVK/PPV Cathode.

그림 2. 유기 EL 소자의 구조.

Fig 2. Structure of organic EL device.

그림 2에는 제작된 유기 EL 소자의 구조를 나타낸 것이다.

소자의 구동을 위하여 1kHz 50% 듀티 사이클의 구형파 전압을 인가하였으며, 클로즈업 렌즈 (No. 110, φ

=40.5 mm)가 장착된 휘도측정기(LS-100, Minolta Co.)를 사용하여 인가전압에 따른 휘도를 측정하였다. 또한, EL 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 측정하기 위하여 4 CCD 감지기가 장착된 OMA(optical multichannel analyzer) 시스템을 사용하였다.

II-2. 실험 결과

II-2-1. 단층구조의 특성

PPV막의 열변환온도에 따른 원소분석 결과를 표 1에 나타내었다. 열변환온도가 증가할수록 탄소(C)와 수소(H)의 함량이 증가하였으나, 황(S)의 함량은 오히려 감소하여 180℃ 이상에서는 거의 관찰되지 않았다.

표 1. 열변환온도에 따른 PPV막의 원소함량.

Table 1. Elemental contents of PPV films on thermal conversion temperature

conversion temperature(℃)	contents(%)		
	C	H	S
100 PPV	74.54	5.53	2.50
140 PPV	83.74	5.57	0.26
180 PPV	91.27	5.81	0.00
220 PPV	92.46	5.88	0.00
260 PPV	93.61	5.94	0.00

그림 3에서는 제작된 ITO/PPV/Mg 소자의 휘도-전압 특성 곡선 및 전류밀도-전압 특성 곡선을 보인 것으로 열변환온도가 증가할수록 최대 휘도가 감소하였다. 즉, 140℃에서는 20 V에서 118.8 cd/m², 180℃, 220℃, 260℃에서는 각각 82 cd/m² (at 34 V), 72 cd/m² (at 36 V), 21.14 cd/m² (at 28 V)를 나타내었다. 또한, 100℃이하에서는 다량으로 남아있는 황으로 인해 막 형성 능력이 떨어졌으며, 300℃이상에서는 PPV막의 손상으로 안정한 EL 소자를 얻을 수 없었다. 이러한 현상은 낮은 열변환조건에서 고분자의 결합길이가 짧아짐에 따라 휘도가 증가한 것이며, 또한 프리커서에서 PPV로의 열변환이 부분적으로 이루어짐으로써 남아있는 황이 전자의 주입을 용이하게 한 것으로 추정된다. 이는 그림 4에 나타낸 것과 같이 낮은 열변환조건에서 전류 밀도가 높아짐으로도 알 수 있었다. 열변환온도를 100℃에서 260℃로 변화시켜가며 제작한 ITO/PPV/Mg 소자의 EL

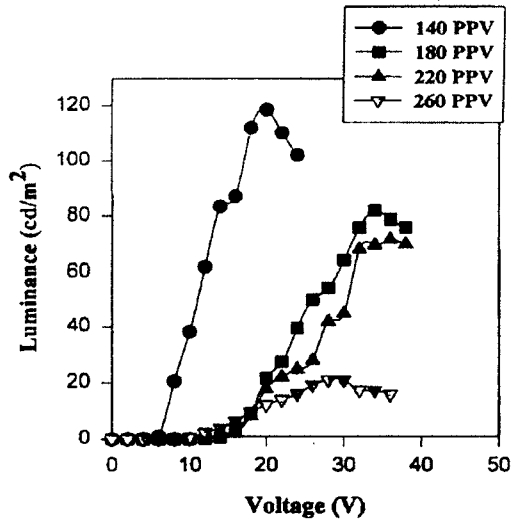


그림 3. ITO/PPV/Mg 소자의 휘도-전압 특성 곡선.

Fig 3. Luminance-voltage characteristics of ITO/PPV/Mg devices.

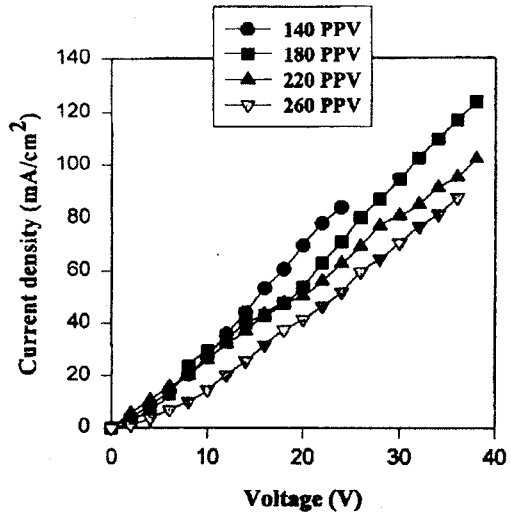


그림 4. ITO/PPV/Mg 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선.

Fig 4. Current density-voltage characteristics of ITO/PPV/Mg devices.

스펙트럼의 측정 결과를 그림 5에 나타내었으며, 열변환온도가 증가함에 따라 고분자 결합길이의 증가로 EL 스펙트럼의 최대 피크가 장파장쪽으로 이동하였다. 즉, 140℃ PPV소자에서는 500nm, 180℃ PPV소자에서는

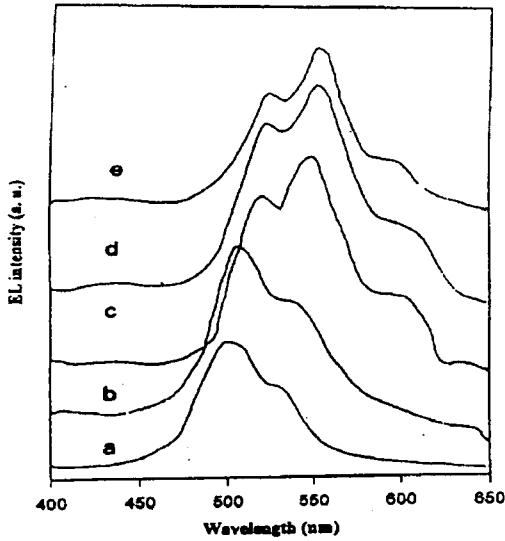


그림 5. PPV막의 열변환온도에 따른 EL소자의 EL 스펙트럼.

a)100°C, b) 140°C, c) 180°C, d)220°C, e)260°C

Fig 5. EL spectra of EL devices on conversion temperature of PPV films.

a)100°C, b) 140°C, c) 180°C, d)220°C, e)260°C

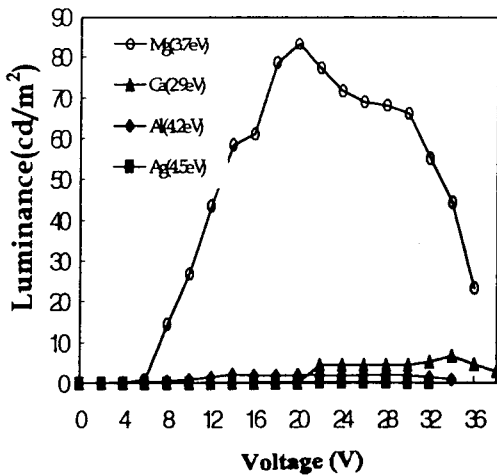


그림 6. 음극전극의 일함수에 따른 휘도-전압 특성 곡선

Fig 6. Luminance-voltage characteristics of EL devices according to work function of cathode.

약 550nm 부근에서 최대 피크가 나타나고, 180°C 이상의 PPV소자에서는 최대 피크가 거의 동일하여 이 이

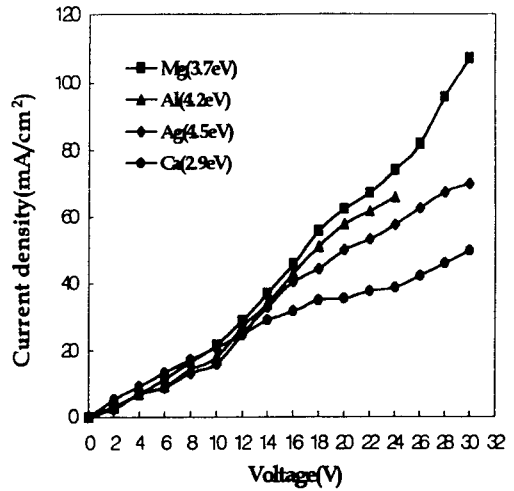


그림 7. 음극전극의 일함수에 따른 전류밀도-전압 특성 곡선.

Fig 7. Current density-voltage characteristics of EL devices according to work function of cathode.

상의 온도에서는 프리커서에서 PPV막으로의 열변환이 거의 이루어졌음을 알 수 있었다.

그림 6과 7은 140°C에서 열변환된 PPV막에 다른 일함수를 가진 음극전극(Ca: 2.9eV, Mg: 3.7eV, Al: 4.2eV, Ag: 4.5eV)을 진공증착하여 제작한 EL 소자의 휘도-전압 특성 곡선과 전류밀도-전압 특성 곡선을 나타낸 것이다.

특성 곡선에서는 제작된 EL 소자에 사용된 음극전극의 일함수가 낮을수록, 즉 Ag, Al, Mg의 순으로, 주입되는 전류의 양과 함께 발광휘도 역시 증가함을 알 수 있었다. 그러나, 대기에서 매우 불안정한 금속인 Ca의 경우에는 측정하는 동안 산화현상이 발생하여, 그림 6과 7에서 보여진 바와 같이 Mg보다 낮은 전류주입과 낮은 발광휘도를 보였다.

II-2-2. 이층구조의 특성

PPV를 140°C에서 열변환하여 제작한 ITO/PPV/Mg 단층구조와 0.05 wt% PVK로 제작된 ITO/PVK/PV/Mg 이층구조 EL 소자의 휘도-전압 특성 곡선을 그림 8에 비교하여 나타내었다.

PVK층이 삽입된 이층구조가 단층구조에 비하여 발광휘도가 다소 높았다. 단층구조에서는 118.8 cd/m², 이층구조에서는 152.7 cd/m²의 발광휘도를 가졌다. 이는

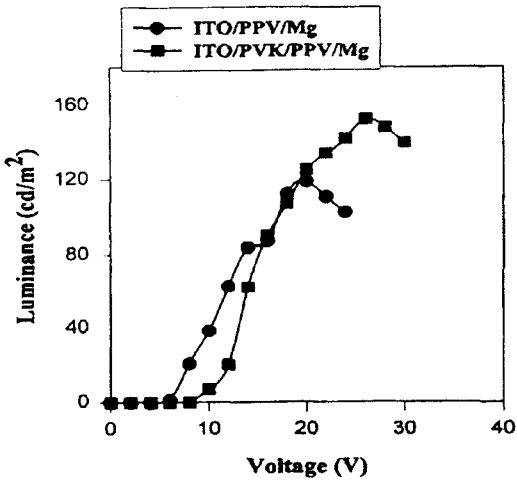


그림 8. ITO/PPV/Mg와 ITO/PVK/PPV/Mg 소자의 휘도-전압 특성 곡선.

Fig 8. Luminance-voltage characteristics of ITO/PPV/Mg and ITO/PVK/PPV/Mg device.

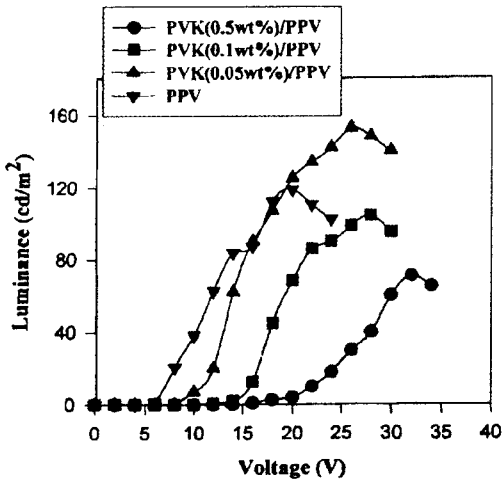


그림 9. PVK의 농도에 따른 휘도-전압 특성 곡선.

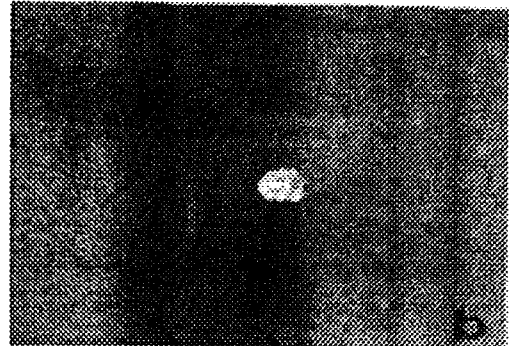
Fig 9. Luminance-voltage characteristics of EL devices according to PVK concentration.

정공 수송체인 PVK층이 음극에서 PPV층으로 주입된 전자가 정공과의 재결합없이 양극전극으로 흐르는 것을 차단하여 PVK층과 PPV층의 계면에서 재결합확률을 증가시켜 나타나는 현상이다¹⁶⁾⁷⁾.

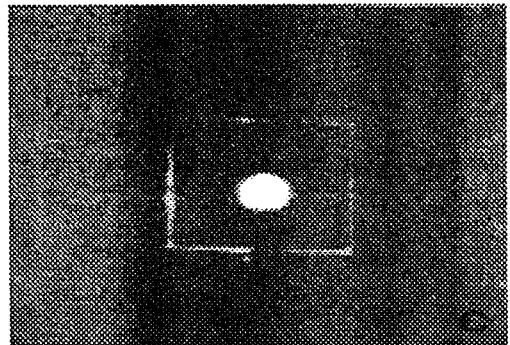
제작된 EL소자에서는 PVK의 농도가 낮을수록 발광



(a) 인가전압 14volts인 경우



(b) 인가전압 20volts인 경우



(c) 인가전압 28volts인 경우

그림 10. ITO/PVK/PPV/Mg 소자의 인가전압에 따른 발광사진.

Fig 10. Photographs of an emitting ITO/PVK/PPV/Mg device according to applied voltage.

휘도가 증가하였다. 그림 9에는 PVK의 농도가 0.5 wt%, 0.1 wt%, 0.05 wt%의 순으로 감소함에 따라 소자의 발광휘도가 70.71 cd/m², 104 cd/m², 152.7 cd/m²

와 같이 증가함을 보인다. 이는 PVK층의 농도가 낮을수록 막의 두께가 감소하고, 양극전극에서 PPV층으로의 정공 수송이 보다 많이 이루어지기 때문이라 생각된다.

그림 10에서는 제작된 이층구조의 ITO/PVK/PPV/Mg EL 소자의 전압에 따른 발광사진을 나타내었다.

III. 결 론

본 논문에서는 유기 EL 소자를 ITO/PPV/음극전극의 단층구조와 ITO/PVK/PPV/음극전극의 이층구조로 제작하였으며, 여러 가지의 조건에 따라 소자의 출력 특성을 비교 분석하였다.

단층구조에서는 PPV막 형성을 위한 열변환온도와 음극전극의 일함수에 따른 소자의 출력 특성을 측정하였다. PPV막의 열변환온도에 따른 원소 분석 결과에서는 온도가 증가할수록 C와 H의 함량이 증가하였으나, 황의 함량은 100℃에서 2.50%, 140℃에서 0.26%, 180℃ 이상에서 0%로 감소하였다. 또한, 제작된 소자의 발광 휘도는 PPV의 열변환온도가 낮을수록 높게 나타났으며, EL 스펙트럼의 최대 피크가 장파장 쪽으로 이동하였다. 음극전극의 일함수가 낮을수록 EL 소자의 발광 휘도와 주입 전류를 증가하였다.

제작된 PPV층 위에 정공수송층과 전자차단층으로 PVK층을 도입한 이층구조에서는 0.05 wt%로 제작된 소자의 경우는 단층구조와 비교하여 다소 높은 발광 휘도를 보였으나, PVK박막의 농도가 증가함에 따라 발광 휘도가 감소하는 특성을 보였다.

이상의 실험에서 고분자를 이용한 유기 박막 EL 소자의 제조 조건에 따른 출력 특성을 보였으며, 이는 현재 디스플레이 및 여러 표시 소자로의 응용에 일조하게 될 것이다.

※ 본 논문은 1995년도 교육부지원 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어 졌음.

IV. 참고문헌

- [1] C. W. Tang et. al., "ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH MODIFIED THIN FILM LUMINESCENT ZONE", *U.S. PATENT DOCUMENT*, No. 4,769,292, 1987
- [2] J. H. Burroughes et. al., "Poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 61, No. 23, 1992
- [3] M. Strukelj et. al., "Design and Application of Electron-Transporting Organic Materials", *Science*, Vol. 267, pp. 1969-1972, 1995
- [4] G. Xu et. al., "Color changes in photoluminescence by doped unconverted and partially converted poly(p-phenylene vinylene)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 15, No.65, pp. 1877-1879, 1994
- [5] J. Heeger et. al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", *Science*, Vol. 269, pp.1086-1088, 1995
- [6] C. Adachi et. al., "Electroluminescence in organic films with three-layer structure", *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No. 2, pp. 269-271, 1988
- [7] C. Adachi et. al., "Organic electroluminescent device with a three-layer structure", *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No. 4, pp. 713-715, 1988

著 者 紹 介

김민수

「센서학회지 제4권 제4호」, 논문95-4-4-02, p.10 참조
현재 경북대학교 대학원 전기공학과 박사과정

박이순

「센서학회지 제2권 1호」, 논문 93-05, p.35 참조
현재 경북대학교 고분자공학과 부교수

박세광

「센서학회지 제1권 제1호」, 논문 92-04, p.41 참조
현재 경북대학교 전자전기공학부 부교수