

PFO : MEH-PPV 발광층과 정공 차단층을 이용한 고분자 발광다이오드의 특성

이학민 · 공수철 · 신상배 · 박형호* · 전형탁** · 장호정†

†단국대학교 전자공학과, *연세대학교 세라믹공학과, **한양대학교 신소재공학과

Properties of Polymer Light Emitting Diodes Using PFO : MEH-PPV Emission Layer and Hole Blocking Layer

HaK Min Lee, Su Cheol Gong, Sang Bae Shin, Hyung Ho Park*,
Hyeong Tag Jeon** and Ho Jung Chang†

†Department of Electronic and Electrical Engineering, Dankook University

*Department of Ceramics Engineering, Yonsei University

**Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The yellow base polymer light emitting diodes(PLEDs) with double emission and hole blocking layers were prepared to improve the light efficiency. ITO(indium tin oxide) and PEDOT : PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate)] were used as cathode and hole transport materials. The PFO[poly(9,9-dioctylfluorene)] and MEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinyle)] were used as the light emitting host and guest materials, respectively. TPBI[TPBI, 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene] was used as hole blocking layer. To investigate the optimization of device structure, we prepared four kinds of PLED devices with different structures such as single emission layer(PFO : MEH-PPV), two double emission layer(PFO/PFO : MEH-PPV, PFO : MEH-PPV/PFO) and double emission layer with hole blocking layer(PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI). The electrical and optical properties of prepared devices were compared. The prepared PLED showed yellow emission color with CIE color coordinates of $x = 0.48$, $y = 0.48$ at the applied voltage of 14V. The maximum luminance and current density were found to be about 3920 cd/m^2 and 130 mA/cm^2 at 14 V, respectively for the PLED device with the structure of ITO/PEDOT : PSS/PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI/LiF/Al.

Key Words : Polymer Light Emitting Diode, Double Emission Layer, PFO, MEH-PPV, TPBI, Hole Blocking Layer

1. 서 론

유기발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 1965년 W. Helfrich와 W. G. Schneider에 의해 안트라센 단결정에 고전계를 인가하여 전류를 흘릴 경우 청색 발광이 일어나는 현상이 발견되면서 관심을 받기 시작하였으며, 1987년 Estman Kodac사의 C. Tang과 S. A. VanSlyke에 의해 전자적 성질이 다른 알루미니올리놀 복합체와 방향족 아민의 2층 구조 유기

박막을 적층하여 발광 소자를 구현하면서 본격적인 상업화 연구가 시작되었다[1,2].

전계 발광을 이용하는 유기 발광다이오드는 저전력 구동, 자발광, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 이점으로 차세대 디스플레이 소자로서 기대를 모으고 있다. 더욱이 고분자 발광재료를 이용한 고분자 발광 다이오드(polymer light emitting diode, PLED)는 초박막화, 초경량화가 가능하며 간단한 공정 등으로 향후 휘성(flexible) 디스플레이로의 응용이 가능할 것으로 기대되며 기존의 대표적인 평판디스플레이(flat panel display, FPD)인 LCD(liquid crystal display)와 PDP(plasma display panel)를 대체할 차세대

†E-mail : hjchang@dankook.ac.kr

디스플레이 소자로 각광을 받고 있다[3].

본 연구는 PFO[poly(9,9-dioctylfluorene)]를 host로 MEH-PPV[poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)]를 dopant로 사용하여 ITO/PEDOT : PSS /PFO : MEH-PPV/LiF/Al 구조를 갖는 황색 계열 PLED소자를 제작하였다. 일반적으로 host와 dopant system의 단일막으로 발광층을 형성하게 되면 비발광 엑시톤(exciton)이 PEDOT : PSS 박막층과 음극층에서 발생하게 되어 내부양자효율의 특성개선을 기대하기 어려울 수 있다. 따라서 발광층 전후에 추가로 PFO발광층을 도입하고 동시에 TPBI[TPbi1,3,5-tris(Nphenylbenzimidazol-2-yl)benzene]를 정공 차단층(hole blocking layer)으로 도입하여 PLED소자를 다층 박막화한다. 즉, 엑시톤 형성을 발광층에만 발생할 수 있도록 전하주입 효율의 균형을 맞추어서 전기적, 광학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 고휘도의 발광다이오드를 제작하기 위하여 PFO : MEH-PPV 구조의 단일 발광층, PFO/PFO : MEH-PPV 및 PFO : MEH-PPV/PFO 구조의 이중 발광층 그리고 PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI정공 차단막을 갖는 4가지 구조의 PLED소자를 제작하였다. 제작된 소자에 대해 단일층과 비교하여 청색 PFO 발광층의 위치에 따른 전기적, 광학적 특성을 비교, 평가하였다. 동시에 엑시톤 형성 영역을 발광층 내부로 제어하기 위한 정공 차단층을 도입하여 발광 휘도 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 동일 조건하에서 각 소자의 전기적, 광학적 특성을 분석한 후 비교, 평가하여 고휘도 특성을 갖는 최적 구조의 PLED 소자에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

면저항(sheet resistance)이 약 $10\Omega/\square$ 이하이고 광투과도가 약 90% 이상인 두께 150 nm의 ITO/Glass 기판을 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 이소프로필알코올(I.P.A), D.I water를 이용하여 각각 5분씩 초음파 세정을 실시하였다.

2 mm × 2 mm 크기의 단위 셀을 제작하기 위하여 photolithography 공정을 이용하여 ITO 투명전극을 2 mm폭의 줄무늬(stripe) 형태로 패터닝하였다. 패터닝된 ITO/Glass 기판 위에 남아 있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 반도체 공정에 주로 사용되는 SC-1($H_2O_2 : NH_4OH : D.I = 1 : 1 : 5$) 방법을 이용하여 80°C의 온도에서 3분간 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, I.P.A, D. I water 순으로 각각 5분간 2차 초음파 세

정을 실시하였다[4].

ITO 투명전극과 유기물간의 계면 접합력(adhesion), 면저항 및 표면 거칠기(surface roughness)를 향상시키기 위하여 Ar 및 O_2 혼합gas를 이용하여 40 mtorr 압력에서 150 watt 전력의 RF 강도로 2분간 ITO 전극표면에 대해 plasma 처리를 실시하였다. 정공 주입층으로는 PEDOT : PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate)][5] 고분자 물질을 사용하였다. PEDOT : PSS는 내화학성이 우수하여 박막이 유기 용매에 쉽게 손상되지 않는 특성을 가지고 있으며, 표면 거칠기를 개선시켜 ITO 투명 전극과 유기 박막간의 접합을 용이하게 할 수 있다. PEDOT : PSS는 공역계 고분자 박막을 형성하여 ITO 전극과의 밀착성이 좋기 때문에 저분자 발광 재료에 비해 보다 저 전압 구동이 가능하다.

본 연구에서는 ITO를 양극으로 사용하고 정공 주입층으로 PEDOT : PSS 고분자 물질을 사용하였다. 또한 발광물질로는 PFO[6]와 MEH-PPV[7]를 각각 host와 dopant로 사용하였으며, TPBI는 정공 차단층으로 사용하여 발광층 위에 진공열증착법(thermal evaporation)으로 증착하였다. 전자 주입층 및 버퍼층(buffer layer)으로 LiF[8]를, 음극으로 Al을 진공 열증착법으로 증착하여 다층구조의 PLED 소자를 제작하였다.

PFO와 MEH-PPV는 toluene을 solvent로 사용하여 1 wt% 농도로 용액을 제조 하였다. 제조된 용액을 다시 PFO : MEH-PPV = 100 : 5 wt%의 비율로 혼합한 후 발광층을 형성하였다. 이후 발광층 전후에 청색 계통의 고분자물질인 PFO를 spin coating법으로 적층하여 이중 발광층을 형성하였다. 발광층을 단일막으로 형성하게 되면 발광층 전후의 박막에 비발광 엑시톤이 발생하여, 엑시톤이 발광층에서 균형있게 형성 되지 않아 휘도와 효율이 현저히 떨어진다. 따라서 청색 계통의 고분자물질인 PFO를 도입한 이중 발광층과 정공 차단층으로 TPBI를 두어 엑시톤 형성이 발광층에서 보다 균형있게 형성되도록 하였다.

유기 박막은 산소와 수분에 취약하여 공기 중에 노출될 시 PLED소자의 특성 저하를 초래할 수 있다. 이

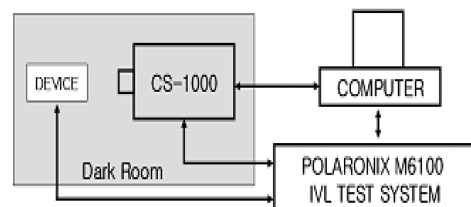


Fig. 1. Measurement system of polymer light emitting diodes(PLEDs).

러한 외부환경의 영향을 최소화하기 위하여 모든 유기 박막은 N₂ 글로브박스 안에서 형성하였으며 최종적으로 ITO/PEDOT : PSS/PFO : MEHPPV/LiF/Al 구조를 갖는 황색 계열 PLED소자를 제작하였다.

Fig. 1과 같은 측정 system을 이용하여 제작된 소자의 전기적, 광학적 특성을 각각 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

유기발광다이오드의 host와 dopant system[9]에서는 host의 발광과 dopant의 흡수 과정이 서로 겹치는 부분이 많을수록 에너지 전달 효율이 개선되어 좋은 전기적, 광학적 특성을 나타낸다.

Fig. 2는 PFO와 MEH-PPV의 흡수과정과 발광 과정을 나타내었다. PFO 고분자 발광 물질의 발광(photo luminescence) 스펙트럼과 MEH-PPV dopant의 흡광(absorption) 스펙트럼이 약 410~550 nm 파장범위에서 비교적 넓은 영역에 걸쳐 스펙트럼이 겹치기(overlap)

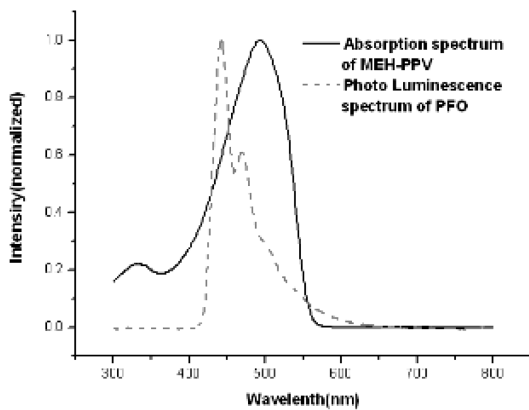


Fig. 2. Photoluminescent spectra of PFO(host) and MEH-PPV(dopant) materials.

때문에 두 물질간의 host 및 dopant로서 소자 내에서 에너지 전이가 원활히 일어남으로써 고효율의 소자 제작이 가능할 것으로 기대된다.

그러나 ITO/PEDOT : PSS/PFO : MEH-PPV/LiF/Al 소자의 단일 발광층 구조(PFO : MEH-PPV)의 PLED 소자를 제작하여 전기적, 광학적 특성을 조사한 결과 PFO와 MEH-PPV는 발광, 흡수 과정이 비교적 많은 부분에서 겹치지만 최대 휘도와 전류밀도가 각각 224 cd/m²와 248 mA/cm²(at 14V)를 나타내어 전기, 광학적 특성이 기대에 크게 미치지 못하는 결과를 보여주었다. 이는 전류밀도의 증가에 따라 엑시톤 형성이 발광층을 지나 다른 영역에서 생성 되어 비발광 소멸(quenching)을 가져오는 비율이 더 커졌기 때문으로 판단된다. 이러한 비발광 소멸 현상을 억제하기 위하여 3종류의 다른 소자 구조를 제작, 평가 하였다.

Fig. 3은 본 연구를 위하여 제작한 4종류의 발광층을 가지는 PLED소자의 구조도를 보여주고 있다. 단일 발광층을 가지는 ITO/PEDOT : PSS/PFO : MEH-PPV/LiF/Al 구조의 PLED 소자에 대해 발광층 전후에 또 다른 청색계통의 PFO 고분자 발광층을 추가로 성막하여 엑시톤을 발광층의 중심에 형성하도록 PLED 소자 구조 개선을 시도하였다. 동시에 정공 차단층을 추가로 도입하여 모두 4종류의 PLED 소자 구조에 대해 특성을 비교 분석하였다.

Fig. 4는 이들 4종류의 발광층 구조를 갖는 PLED 소자의 인가 전압에 따른 휘도 특성을 보여 주고 있다. Fig. 4(c)의 PFO : MEH-PPV/PFO 이중 발광 구조의 경우 Fig. 4(a)의 PFO : MEH-PPV 단일 발광층을 갖는 소자에 비하여 상대적으로 낮은 휘도 특성을 보여준다. Fig. 4(b)의 PFO/PFO : MEH-PPV 이중 발광층을 가지는 PLED 소자의 휘도는 14V인가 전압에서 약 530 cd/m²를 나타내어 PFO : MEH-PPV 단일 발광층을 가지는 소자(224 cd/m²)에 비해 약 2.4배 개선된 휘도 특성

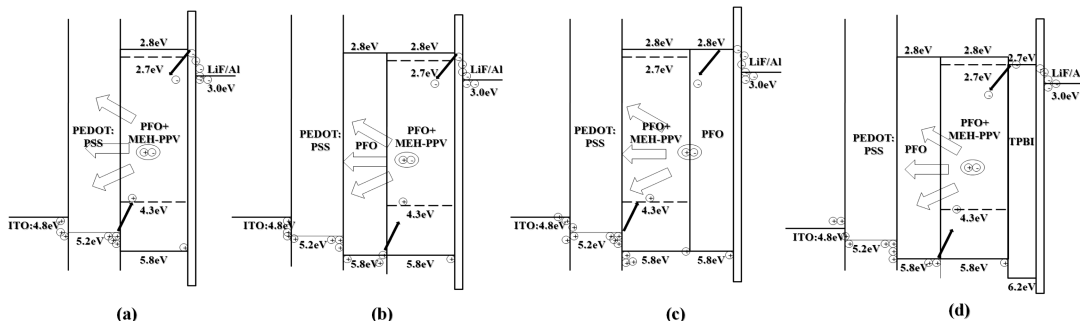


Fig. 3. PLED devices and energy band diagrams for PLEDs with different emission layers; (a) PFO : MEH-PPV (b) PFO/PFO : MEH-PPV (c) PFO : MEH-PPV/PFO and (d) PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI.

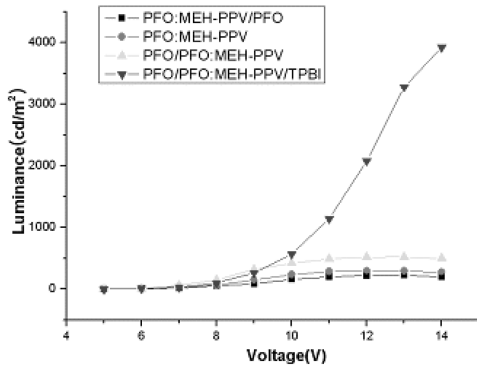


Fig. 4. Luminance versus voltage of PLEDs with different emission layers; (a) PFO : MEH-PPV, (b) PFO/PFO : MEH-PPV, (c) PFO : MEH-PPV/PFO and (d) PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI.

을 나타내었다. 또한 Fig. 4(d)의 PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI 구조의 정공 차단층을 추가로 도입할 경우 휘도 특성은 동일한 인가전압에서 약 3920 cd/m²로 단일 발광층에 비하여 17배 이상, Fig. 4(b)의 이중 발광층에 비하여 약 7배의 휘도 특성이 개선되었다. 이러한 결과는 발광층 후면 음극쪽에 정공 차단층을 도입함으로써 발광층 내에서 엑시톤이 효율적으로 생성되었기 때문이라 판단된다.

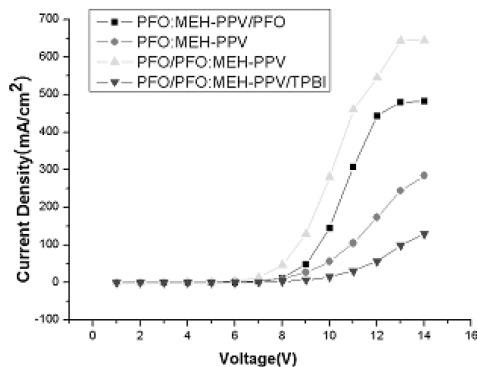


Fig. 5. Current density versus voltage of PLEDs with different emission layers; (a) PFO : MEH-PPV, (b) PFO/PFO : MEH-PPV, (c) PFO : MEH-PPV/PFO and (d) PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI.

Fig. 5는 동일한 4종류의 발광층을 가지는 PLED 소자의 인가 전압에 따른 전류 밀도 값을 보여주고 있다. 전류 밀도의 경우는 PFO : MEH-PPV 단일층의 경우 260 mA/cm²로 나타났으며 Fig. 5(b), (c)의 PFO 발광층을 도입한 이중 발광층의 경우 전류 밀도는 각각 644와 526 mA/cm²(at 14V)를 나타내어 단일 발광층에

비하여 크게 증가하였다. 이는 생성된 캐리어들이 발광에 기여하지 않고 전도 특성에 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 5(d)의 정공 차단층을 도입한 PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI 구조의 경우 전류밀도 값은 14V에서 약 130 mA/cm²의 최소값을 나타내었다.

이러한 결과를 통하여 PFO/PFO : MEH-PPV 이중 발광층을 갖는 소자에 TPBI 정공 차단층을 도입함으로써 정공이 음극으로 이동하는 것을 방지함으로써 발광층 내에서 전자-정공 쌍인 엑시톤의 재결합을 증대시켰다. 즉, 비발광 소멸 현상을 방지함으로써 작은 전류로 고휘도의 발광을 나타낼 수 있는 전류 효율이 높은 PLED 소자가 제작 되었음을 알 수 있다.

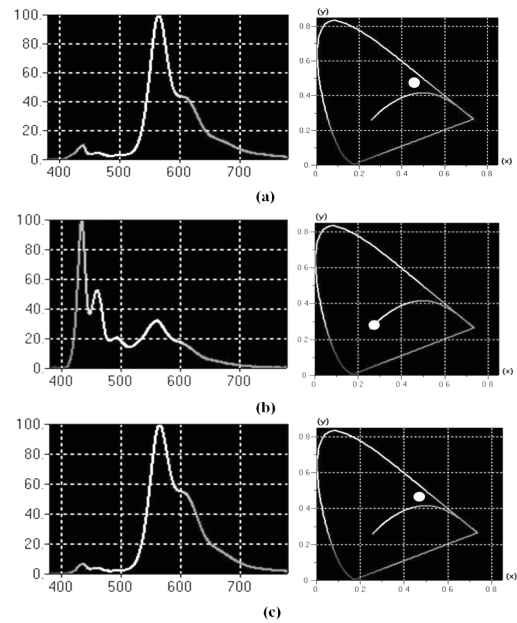


Fig. 6. Wavelength Spectra and CIE color coordinate of PLED devices with different emission layers; (a) PFO : MEH-PPV (b) PFO : MEH-PPV/PFO, (c) PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI.

Fig. 6은 제작된 소자의 발광스펙트럼과 CIE 색좌표를 보여 주고 있다. Fig. 6(a)는 PFO : MEH-PPV 단일 발광층, (b)는 PFO : MEH-PPV/PFO 이중 발광층을 갖는 PLED 소자의 광학적 특성이고, (c)는 TPBI 정공 차단층을 도입한 PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI 구조의 광학적 특성을 보여준다.

Fig. 6(a)의 PFO : MEH-PPV 단일 발광층을 갖는 PLED 소자의 발광파장은 567 nm, CIE 색좌표는 $x = 0.47$, $y = 0.48$ 로 황색 발광이 관찰되었다. Fig. 6(b)의 PFO : MEH-PPV/PFO 이중 발광층을 갖는 소자의 경

우는 437 nm, 575 nm 2개의 주 피크를 갖는 발광스펙트럼을 보였으며, CIE 색좌표는 $x = 0.28$, $y = 0.28$ 의 값을 갖는 청색 발광이 관찰되었다. 이는 주입된 정공이 발광층을 지나 이중 발광층인 PFO에서 엑시톤을 형성하였고, PFO의 고유 에너지 밴드갭에 해당하는 청색 발광을 하였음을 의미하고 있다.

한편 PFO/PFO : MEH-PPV 이중 발광층 구조와 Fig. 6(c)의 TPBI정공 차단층이 도입된 소자의 구조에서는 발광 파장 566 nm, CIE 색좌표 $x = 0.48$, $y = 0.48$ 로 PFO : MEH-PPV 단일 발광층을 갖는 소자와 거의 유사한 발광 파장과 색좌표를 나타내었다. 이러한 결과는 음극쪽으로 가는 정공을 TPBI층이 blocking역할을 하고 전자 수송 역할도 도와 엑시톤이 발광층 중심에서 보다 잘 형성 되었음을 의미 한다.

4. 결 론

ITO를 양극으로 사용하고 정공 주입층으로 PEDOT : PSS를 발광물질로는 PFO와 MEH-PPV를 각각 host와 dopant로 사용하여 ITO/PEDOT : PSS/PFO : MEH-PPV/LiF/Al 구조를 갖는 황색 계통 PLED소자를 제작하였다. 이 때 발광층 구조를 PFO : MEH-PPV 단일층과 PFO/PFO : MEH-PPV와 PFO : MEH-PPV/PFO의 이중층 구조와 정공 차단층을 도입한 PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI 구조를 가지는 4종류의 PLED 소자를 제작하고 전기, 광학적 특성을 비교, 조사하였다.

발광층이 단층으로 형성되면 엑시톤이 발광층 중심에서뿐만 아니라 비발광 영역에서도 형성되어 전기적, 광학적 특성이 좋지 못한 결과를 가져왔다. PFO를 전면에 추가 하고 정공 차단층을 도입한 ITO/PEDOT : PSS/PFO/PFO : MEH-PPV/TPBI/LiF/Al 구조의 PLED 소자의 경우 14 V인가 전압에서 전류밀도와 휘도는 약 130 mA/cm²와 3920 cd/m²의 최대 값을 나타내었다. 이들 소자의 CIE 색좌표는 $x = 0.48$, $y = 0.48$ 의 값을 갖는 황색광이 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원(KRF-2007-000-0000-5719)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Tang, C. W. and Vanslyke, S. A., "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51, p. 913, (1987).
2. Wu, C. C., Wu, C. I., Sturm, J. C., and Kahn, A., "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices", Appl. Phys. Lett. 70, p. 1348, (1997).
3. Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradely, D. D. C., Dos Santos, D. A., Bredas, J. L., Logdlund, M., and Salaneck, W. R., "Electroluminescence in conjugated polymers", Nature. 397, p. 121, (1999).
4. Martin, A. R., Baeyens, M., Hub, W., Mertens, P. W., and Kolbesen, B. O., "Alkaline cleaning of silicon wafers: additives for the prevention of metal contamination", Microelectronic Engineering. 45, p. 197, (1999).
5. Zhu, F., Low, B., Zhang, K., and Chua, S., "Lithium fluoride modified indium tin oxide anode for enhanced carrier injection in phenyl substituted polymer electroluminescent devices", Appl. Phys. Lett. 79, p. 1205, (2001).
6. Woo, H. S., Kim, B. S., Kim, C. G., Oh, J. J., Kim, M. S., Park, S. J., Kwon, T. W., Cho, S. J., Park, D. K., and Jin, S. H., "Real blue-emitting light-emitting diodes based on fluorene derivative polymers", J. Crystal Growth .288, p. 137, (2006).
7. Amit Kumara, P. K. Bhatnagara, P. C. Mathura, K. Tadab and M. Onodab, "Improved electrical and optical properties of MEH-PPV light emitting diodes using Ba buffer layer and porphyrin", Applied Surface Science .252, p. 3953, (2006).
8. Vanslyke, S. A., Chen, C. H., and Tang, C. W., "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. 69, p. 2160, (1996).
9. Khizar-ul Haq, Liu Shan-peng, M. A. Khan, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, Jin Cao, W. Q. Zhu, "Red organic light-emitting diodes with high efficiency, low driving voltage and saturated red color realized via two step energy transfer based on ADN and Alq₃ co-host system", Current Appl. Phys. 20, p. 6, (2008).

접수일: 2008년 5월 23일, 1차 심사일: 2008년 6월 3일
2차 심사일: 2008년 6월 11일, 게재확정일: 2008년 6월 18일