

# 백색 유기 EL 소자의 발광층용 LB막 특성

## Characteristics of LB Layer for White Light Organic Electroluminescent Device

김주승<sup>1</sup>, 구활본<sup>1</sup>, 이경섭<sup>2</sup>, 송민종<sup>3</sup>  
(Ju-Seung Kim<sup>1</sup>, Hal-Bon Gu<sup>1</sup>, Kyung-Sup Lee<sup>2</sup> and Min-Jong Song<sup>3</sup>)

### Abstract

In the surface pressure-area isotherms of mixed monolayers, mixtures containing as much as 30 mol% of AA form stable condensed monolayer while the monolayer without AA is in the expanded state because PVK take on 3D collapsed. All of the mixed monolayers with 0, 10, 20 and 30 mol% of AA could be readily transferred onto ITO substrate at 16, 17, 24 and 26 mN/m, respectively. The monolayer containing 30 mol% of AA, however, showed a roughness value of 28Å and became homogeneous decreasing with the phase separation. We fabricated organic EL device of ITO/CuPc/MEL/BBOT/LiF/Al using mixed monolayer of 13, 19 and 25 layer deposited by LB method as a emitting layer. In the voltage-current characteristics of EL device, current density was much smaller than that of the spin-coated devices. It may due to the large contact resistance existed at the interface of LB layer/organic layer inhibit carrier injection to the emitting layer. EL spectra of device showed peaks at 450, 470, 505, 555 and 650 nm and the white light emission indicate the CIE coordinate  $x=0.306$ ,  $y=0.353$ .

**Key Words** : Organic electroluminescent device, LB, White light

### 1. 서 론

유기 EL(electroluminescent)소자는 유기물의 뛰어난 가공성으로 평면상의 대형 디스플레이가 가능하며 유기 화합물 분자의 구조가 단순하고, 분자 설계에 의해 쉽게 변화시킬수 있어 무기재료에서는 얻기 힘든 청색발광도 쉽게 얻을 수 있다. 또한, 낮은 구동전압에서 청색에서 적색에 이르는 발광색을 낼 수 있고, 빠른 응답속도, 높은 디스플레이 품질 등의 장점 때문에 기존의 제품을 대체할 수 있는 새로운 형태의 평판형 디스플레이 소자로 기대되고 있어 최근에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

발광재료로 고분자를 사용하는 유기 EL 발광소자

는 소자제작의 편리함 때문에 스펀코팅법을 이용하여 박막을 제작하고 있으나, 스펀코팅법은 발광층의 완벽한 구조적 제어나 미세한 두께 제어가 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 특히, 고분자 재료를 이용하여 다층구조 소자 제작시 용매 선정의 문제점이 발생하게 된다. 이러한 문제점을 보완할 수 있는 LB법이 EL소자를 제작하는 새로운 방법으로 시도되고 있다.

LB법은 분자 수준의 두께조절이 가능하며, 다층구조의 소자 제작시에 각 층마다의 구분이 확연하다는 장점 때문에 전기전자소자와 바이오센서 등의 기능성 소자로의 응용이 연구되고 있다[3-5].

본 논문에서는 백색발광 재료로 PVK, BBOT, TPD, P3HT이 포함된 혼합액에 AA의 함량을 변화하여 LB막을 제작하고, 광학적 특성 및 표면형태를 분석하였다. 또한 LB막을 발광층으로 사용하여 ITO/CuPc/발광층/BBOT/LiF/Al 발광소자를 제작하고, 소자의 발광특성에 대해 연구하였다.

<sup>1</sup> 전남대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 동신대학교 전기공학과

<sup>3</sup> 광주보건대학 의료정보공학과

## 2. 실험

LB막 제막을 위한 혼합용액은 PVK, BBOT, TPD, P3HT을 각각 0.5 mg/ml, 0.2 mg/ml, 0.025 mg/ml와 0.00025 mg/ml의 비율로 혼합하고, 여기에 AA를 0, 10, 20 및 30 %의 비율로 혼합하여 클로로포름에 용해하여 제조하였다. 표면압( $\pi$ )-표면적(A) 측정은 LB막 제막장치(Nippon Laser & Electronic Lab.)를 이용하였으며, 이를 통해 제막시의 표면압력을 결정하였다. 수면에 마이크로 실린저를 이용하여 혼합용액을 200  $\mu$ L 적하하고 5분간 안정화 시킨후 barrier를 이동하여 압축하였다. LB막은 barrier 속도 30 mm/min으로 압축하여, dipper 속도를 상승시와 하강시 2 mm/min으로 이동하여 제막하였다. 단층 제막후 건조시간을 1시간, 수중에서 대기시간을 30초 유지하여 Y 형태로 ITO(indium-tin oxide) 유리기판과 ITO/CuPc 기판 위에 제막하였으며, 단분자층을 기판에 누적하는 방법으로는 수직침강법을 이용하였다. 제막된 LB막의 거칠기를 관찰하기 위하여 Nano Scope III(Digital Instruments)를 사용하여 tapping 모드에서 5 $\times$ 5  $\mu$ m<sup>2</sup> 범위의 표면형상을 측정하였다. 또한 3, 7, 11층의 다층막을 제막하여 흡수스펙트럼(Hitach U-3000)과 AFM(Atomic force microscope)을 통해 다층막의 형성과 표면형태를 관찰하였다.

백색발광 EL 발광소자는 ITO/CuPc 기판위에 LB법으로 발광층을 각각 13, 19, 25층 제막한 후 60  $^{\circ}$ C에서 12 시간 진공건조 하였다. 여기에 전자수송층으로 BBOT를 30 nm 진공증착하고, Al의 일함수를 낮추기 위해 lithium fluoride(LiF)를 1.4 nm 증착한 후 Al을 10 $\text{\AA}$ /s의 속도로 200 nm 진공증착하였다. 유기물과 금속전극의 진공증착시 진공도는 1 $\times$ 10<sup>-6</sup> Torr였으며, 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

소자의 전압-전류 특성과 전압-휘도 특성은 직류 전압원(Keithely 2400)와 와트미터(Newport 1830-c)로 전압-전류-휘도 측정장치를 구성하여 상온, 공기 중에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

혼합용액을 수면에 균일하게 전개하여 안정화시킨 후 barrier의 속도를 30mm/min로 압축시켰을 때 분자의 점유면적 당 표면압의 변화에 대한 결과를 그림 1에 나타낸다. 압축된 혼합단층의 적층과 안정성을 향상시키기 위해 혼합한 AA의 첨가량이 증가

할수록 상전이가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 AA가 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>의 소수기와 COOH의 친수기를 갖는 양친매성 물질로서 LB막 제막시 상전이를 뚜렷하게 나타내므로, 혼합용액에 AA의 혼합량이 증가할수록 상전이가 뚜렷하게 나타나는 것으로 이해된다. 또한, 분자의 점유면적이 점점 감소함에 따라 표면압은 고체막의 상태를 지나 급격히 감소하게 되는데 이때가 막이 붕괴되는 시점으로, LB막의 붕괴는 단층이 증가하는 표면압을 극복하지 못하고 파괴되는 것을 의미하는데, 그림 1에서는 혼합용액 중에 다량 포함된 PVK에 의해 막이 붕괴되지 않고 중첩되는 현상이 발생하여 붕괴 시점이 명확히 나타나지 않음을 알 수 있다. 표면압-표면적 관계에서 AA가 0, 10, 20 및 30 mol% 포함된 LB막 제막시의 표면압은 고체막의 상태가 잘 유지되는 16, 17, 24 및 26 mN/m로 각각 결정하였다.

그림 2는 표면압-표면적 결과를 통해 얻은 표면압을 유지하면서 ITO 유리기판위에 단분자막을 제막하고, AFM을 이용하여 표면분석을 행한 결과를 나타낸다. 그림에서 밝게 나타나는 부분은 백색발광 재료인 PVK와 AA의 상분리에 의해 고분자 부분이 분리되어 막 두께가 두껍게 나타나는 것으로, AA가 포함되지 않은 그림 2 (a)에서 가장 현저하게 나타나다가 AA가 30mol% 포함된 그림 2(d)에서는 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 혼합용액에 다량 함유된 PVK가 제막된 LB막의 표면형태를 결정하게 되고 AA의 함유량에 따라 PVK의 존재 형태도 변하게 되기 때문으로 생각된다. 이는 제

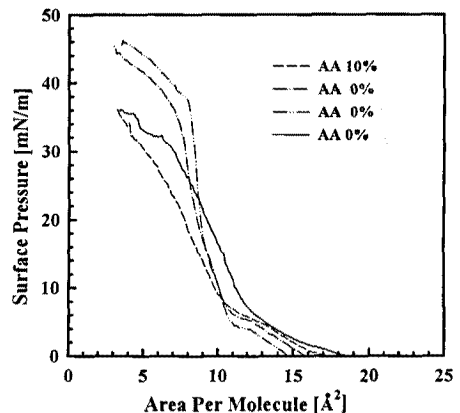


그림 1. AA의 혼합비에 따른 혼합단층의 표면압-표면적 특성.

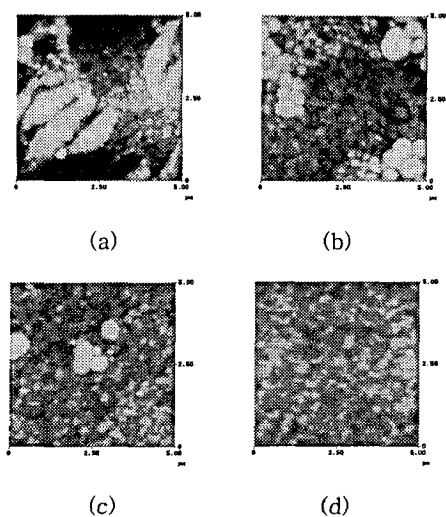


그림 2. AA의 혼합비에 따른 혼합단층의 AFM을 이용한 표면분석 (a) AA 0% (b) AA 10% (c) AA 20% (d) AA 30%.

막된 단층막들의 평균거칠기에서 확인할 수 있는데, 단층막의 거칠기를 나타내는 Ra값은 각각 120, 100, 100 및 28 Å로 나타났으며, AA의 함유량이 증가할수록 단층막의 거칠기는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 AA의 첨가량이 증가할수록 PVK의 존재 형태가 변화되고 그 결과로 상분리 현상이 감소하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과를 통해 백색발광 소자를 제작하기 위한 LB막의 제막은 백색발광 재료에 AA가 30 mol% 함유된 혼합액을 이용하여 26 mN/m의 제막조건에서 행하였다.

그림 3은 AA가 30 mol% 포함된 시료를 이용하여 LB 다층막을 제막시 측정된 시간에 따른 표면압과 분자당 점유면적의 결과를 나타낸다. LB막의 제막조건인 26 mN/m 까지 압축하여 표면압이 제막조건에 가까워지면서 정밀하게 조절되는 과정을 거쳐 dipper가 상하로 동작하면서 분자들이 기판에 전이되는 과정을 볼 수 있다. 수면위에서 분자당 점유면적의 감소 형태가 선형적으로 나타나므로 LB막이 기판에 양호하게 전이되는 것을 알 수 있다.

그림 4는 백색발광 재료에 AA가 30 mol% 포함된 혼합액을 이용하여 3, 7 및 11층 제막한 LB 다층막의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 발광재료의 흡수 스펙트럼에서의 피크파장은 PVK가 345 nm, TPD 370 nm, BBOT 350 nm, 그리고 P3HT 500 nm에서 나타났으나, LB 다층막의 흡수 스펙트럼에서는 상

대적으로 함유량이 적은 P3HT의 피크는 관찰할 수 없었다. 제막한 층수가 증가할수록 전체적인 발광재료들의 흡수강도가 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 LB 다층막이 양호하게 형성되었음을 알 수 있었다.

3, 7 및 11층 제막한 LB 다층막의 표면을 AFM을 통해 관찰한 결과, LB 단층막에서는 관찰하지 못했던 상분리 현상이 다시 나타나는 것을 확인할 수 있으며, Ra값도 각각 116, 83 및 90 Å으로 28Å보다 크게 나타났다. 이러한 결과는 기판위에 형성된 LB 단층막이 혼합용액에 다량 함유된 PVK에 의해 표면형태를 유지하지 못하고 상분리가 심화되기 때문으로 생각된다.

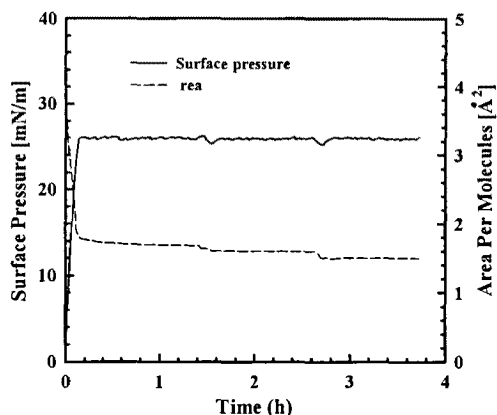


그림 3. LB 다층막 제막시의 시간-표면압, 시간-분자점유면적 특성.

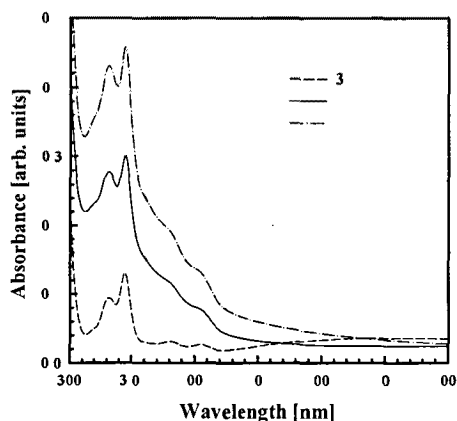
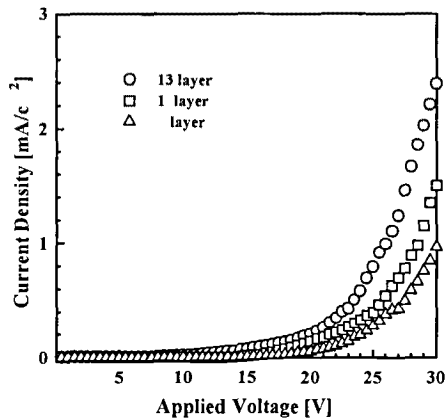
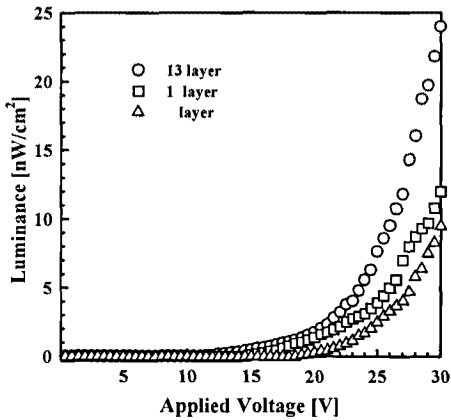


그림 4. AA를 30% 포함한 3, 7, 11층 LB막의 흡수 스펙트럼.



(a)



(b)

그림 5. ITO/발광층/BBOT/LiF/Al 소자의 (a)전압-전류, (b)전압-휘도 특성.

ITO/CuPc 기판위에 발광층으로 LB막을 13, 19 및 25층 제작하여 제작한 ITO/CuPc/혼합발광층(LB)/BBOT/LiF/Al 소자의 전압-전류 특성과 전압-휘도 특성을 그림 5에 나타낸다. 각 소자의 전압-전류 특성에서 LB막의 층수가 증가할수록 턴온 전압은 각각 10, 15, 18V로 높게 나타난 반면 전류는 감소되었다. 이것은 안정된 적층을 위해 첨가된 AA가 발광층으로의 캐리어 주입을 제한했기 때문으로 생각된다. 또한 다층막의 AFM 측정결과에서 나타난 것과 같이 제작된 LB막의 평균 거칠기가 증가하고 CuPc/LB막과 LB막/BBOT 경계면에 저항이 증가하여 발광층내로의 정공과 전자주입의 제한에

의한 것으로 생각된다. 제작된 소자의 EL 스펙트럼은 BBOT로 부터의 450과 470 nm, 혼합발광층내의 exciplex에 의한 505와 555 nm, 그리고 P3HT에서 발생하는 650 nm에서 피크가 나타났으며, 색순도가 우수한 백색발광을 나타내었다.

#### 4. 결 론

1. 백색발광 재료에 AA가 0, 10, 20 과 30 mol% 포함된 LB막의 표면압은 각각 16, 17, 24 와 26mN/m였으며, AA의 첨가량이 증가할수록 상 전이가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다.
2. 단분자막의 AFM을 통한 표면분석 결과, PVK와 AA의 상분리가 나타나지만, AA의 첨가량이 증가할수록 상분리 현상이 사라지는 것을 알 수 있었다.
3. 발광층으로 LB막을 제작하여 제작한 소자의 전압-전류-휘도 특성에서 소자는 각각 10, 15, 18V에서 턴온되었지만 전압이 상승할수록 전류의 크기는 스피코팅으로 제작한 소자보다 작게 나타났다. 이것은 안정된 적층을 위해 첨가된 AA가 발광층으로 캐리어 주입을 제한함과 더불어 유기물/LB막 경계면의 저항이 증가하여 발광층으로 정공과 전자의 주입이 제한됐기 때문으로 생각된다.

#### 참고 문헌

- [1] Ju-Seung Kim, Bu-Wan Seo and Hal-Bon Gu, "Electrical Impedance Measurements of Organic Electroluminescent Devices Containing Blended Polymer Single-Layer", Mol. Cryst. and Lig. Cryst., Vol.371, pp.177-182, 2001.
- [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, "유기박막의 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.