

버퍼층으로 사용한 PVK의 농도 변화에 따른 유기 발광 소자의 전압-전류-휘도 특성

김상걸 · 홍진웅 · 김태완*

광운대학교 전기공학과 · *홍익대학교 물리학과
(2002년 2월 16일 접수 ; 2002년 3월 12일 채택)

Current-Voltage-Luminance Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with a Variation of PVK Concentration Used as a Buffer Layer

Sang-Keol Kim · Jin-Woong Hong · Tae-Wan Kim*

Dept. of Electrical Engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

**Dept. of Physics, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea
(Received February 16, 2002 ; Accepted March 12, 2002)*

Abstract : We have seen the effects of buffer layer in organic light-emitting diodes(OLEDs) using poly(N-vinylcarbazole)(PVK) depending on a concentration of PVK. Polymer PVK buffer layer was made using spin casting technique. Two device structures were fabricated; one is ITO/TPD/Alq₃/Al as a reference, and the other is ITO/PVK/TPD/Alq₃/Al to see the effects of buffer layer in organic light-emitting diodes. Current-voltage-luminance characteristics and an external quantum efficiency were measured with a variation of spin-casting rpm speeds and PVK concentration. We have obtained an improvement of external quantum efficiency by a factor of four when the PVK concentration is 0.1wt% is used. The improvement of efficiency is expected due to a function of hole-blocking of PVK in OLEDs.

Keywords : OLEDs, PVK, buffer layer, external quantum efficiency.

1. 서 론

인광 물질 계통의 무기물로 이루어진 기존의 발광 소자는 구동 전압이 교류 200V 이상이 필요하고, 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 특히, 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 반면에,

유기 발광 소자는 낮은 구동 전압과 자체 발광, 유연성과 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있기 때문에, 흥미있는 연구 대상이 되고 있다. 유기 재료를 이용한 초기의 발광 소자는 Pope 등이 1963년에 안트라센 단결정을 이용하여 시도하였다[1]. 안트라센을 이용한 소자는 두껍고 100V 이상의 높은 구동 전압이 필

요하며, 소자의 전력 변환 효율은 0.1% 이하, 외부 양자 효율은 5% 이하를 나타내었다. 그 후, 1987년에 Tang과 VanSlyke가 Alq₃를 이용하여 낮은 전압에서 유기 발광 소자를 구현한 이래 [2], 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[3-5].

이러한 유기 발광 소자에서 빛이 나오는 기본 원리는 양(+)극으로부터 정공(hole)이 그리고 음극으로부터는 전자가 각각 주입되어, 주입된 정공과 전자가 발광층에서 재결합하여 발광을 하게 된다. 이들 운반자의 재결합은 들뜬 분자나 엑시톤을 형성하여 발광되거나 열적으로 비활성화된다. 이와 같이 소자의 효율은 발광 물질 내에 전자들의 재결합에 크게 의존한다[6].

유기 발광 소자의 효율을 향상시키기 위하여, 몇 가지 유기물이 ITO 전극과 발광층 사이에서 정공 주입 버퍼층으로 이용된다. Copper phthalocyanine(CuPc), Poly(3,4-ethylene dioxythiophene:poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), starburst amines 그리고 polyaniline (PANI) 등이 일반적으로 이용되는 정공 주입 버퍼층 물질들이다[7]. 버퍼층으로 사용되는 물질은 유기물과 유기물, 유기물과 전극 사이에서 물질 간의 계면 접촉의 향상과 에너지 장벽의 조절 역할을 한다[8-10]. 이미 UniAx사에서 발광층을 MEH-PPV로 하고, PANI와 도핑된 PPy를 버퍼층으로 하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 얻었다[8,10]. PVK는 비공액 고분자로 olefin 사슬에 매달려 있는 공액 발색단의 조밀한 패키징으로 우수한 전도도와 광전도 특성을 보여준다[11]. 본 연구에서는 소자의 효율 향상을 위하여 PVK를 버퍼층으로 하는 유기 발광 소자를 제작하여 PVK 농도 변화에 따른 전압-전류-휘도 특성을 연구하였다.

2. 실험

양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15Ω/□의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물 (Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3 : 1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20 분 정도 노출시켜 삭각한다. 이때, ITO와 용액

과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50℃에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한다. 그런 후에 과산화수소수 : 암모니아수 : 2차 증류수를 부피비로 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80℃의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

그림 1은 소자에 사용한 TPD, Alq₃, PVK의 분자 구조이고, 그림 2는 발광 소자의 기본 구조이다.

PVK 용액은 dichloro ethane (ClCH₂-CH₂Cl)을 용매로 사용하여 0.05wt%, 0.1wt% 및 0.3wt%로 각각 만들었다. PVK 버퍼층은 Headway Research 사의 photo-resist spinner를 이용하여 2000~6000 rpm의 범위에서 스�핀 코팅법으로 제작하였다.

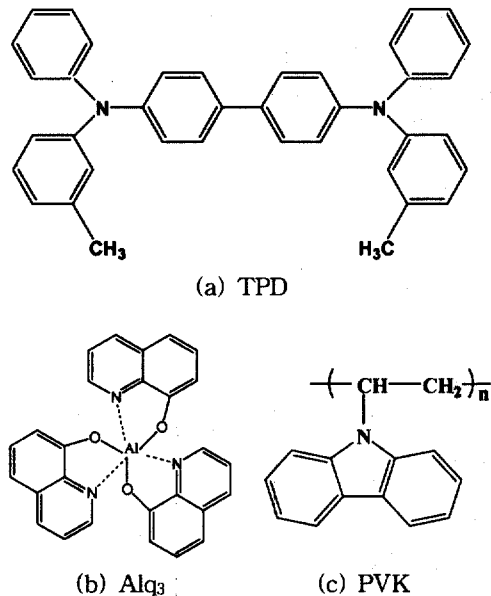


Fig. 1. Molecular structures of (a) TPD, (b) Alq₃, and (c) PVK.

그리고 정공 전달 물질로 잘 알려진 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-

biphenyl-4,4'-diamine(TPD)와 전자 전달 물질인 동시에 발광 물질인 8-hydroxyquinoline aluminum(Alq_3)를 사용하여 소자를 제작하였다. 이때 TPD와 Alq_3 의 박막 두께는 각각 40nm와 60nm로 약 0.5~1Å/s의 비율로 약 1×10^{-6} torr 정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였고, 알루미늄 전극은 5×10^{-6} torr의 진공도에서 두께 150nm를 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 사용하여 $15mm^2$ 의 크기로 하였다.

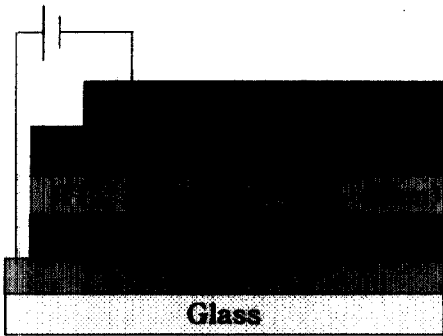


Fig. 2. Configuration of device.

그림 3은 ITO/PVK/TPD/ Alq_3 /Al의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 음극쪽(Al) 에너지 장벽이 1.2 eV이며 양극쪽(ITO)이 1.0 eV임을 알 수 있다. 에너지 준위의 관점에서 보았을 때 실험 결과를 고려하면 음극쪽의 에너지 준위는 정공의 흐름에 영향을 미치는 것으로 보이며, 소자에 흐르는 전류는 정공에 의해 두드러지고 발광은 Alq_3 층으로부터 생성된다고 생각된다.

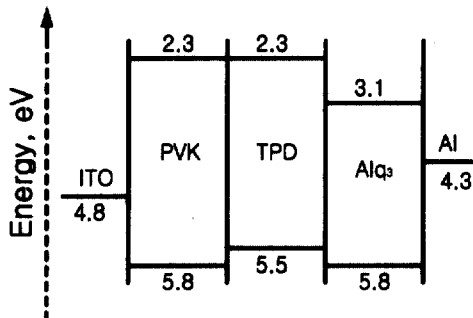


Fig. 3. Energy level diagram of ITO/ PVK/ TPD/ Alq_3 /Al device.

유기 발광 소자의 전압-전류(I-V) 특성은 Keithley 236 source-measure unit, 617 electrometer 그리고 Si-photodiode를 이용하여 측정하였고, 자외선/가시광선 흡광도(UV/visible absorption)와 전기 발광(EL) 특성은 HP 8452A Spectrophotometer와 Perkin Elmer LS 50B(Xenon flash tube)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 발광 물질인 Alq_3 의 UV/visible 흡광도와 ITO/TPD/ Alq_3 /Al 소자의 EL 스펙트럼을 측정한 것이다. 그림 4에서 Alq_3 의 자외선/가시광선 흡광도는 약 359nm에서 강한 흡수 피크를 보이고 있으며, 전기 발광 스펙트럼은 약 507nm에서 강한 발광 피크를 보이고 있다. 위의 결과로부터 Alq_3 는 녹색 발광을 하고 있음을 알 수 있다.

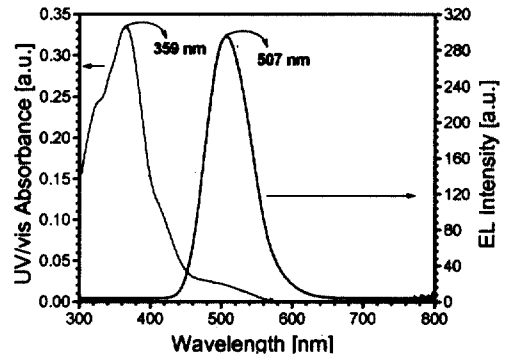


Fig. 4. UV/visible absorption of Alq_3 and electroluminescent spectrum of ITO/TPD/ Alq_3 /Al device.

그림 5는 각각의 PVK 농도(wt%)에 따른 전압-전류(I-V) 특성을 PVK 버퍼층이 없는 소자와 비교하여 측정한 결과로 전형적인 비선형 특성을 보여준다.

이 그림은 PVK 박막 제작시 각각의 농도에서 rpm에 따른 I-V 특성의 변화가 10% 이내이므로, 이중의 평균값에 해당하는 I-V 특성 곡선이다. PVK 버퍼층이 없는 소자에 비해, PVK의 농도가 증가함에 따라 전류 밀도가 감소하는 양

상을 보였다. 이는 PVK 농도가 증가할수록 막의 두께가 증가되었기 때문이라고 여겨진다. 그림 6은 PVK 농도에 따른 휘도-전압(L-V) 특성을 나타낸 것으로, 모든 소자가 발광 피크가 507nm로 Alq₃의 특성인 녹색 발광을 보여준다.

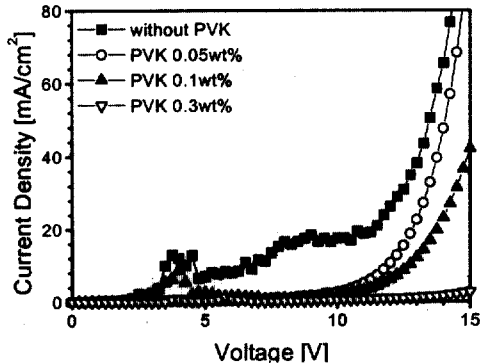


Fig. 5. Current-voltage characteristics with a variation of PVK concentration.

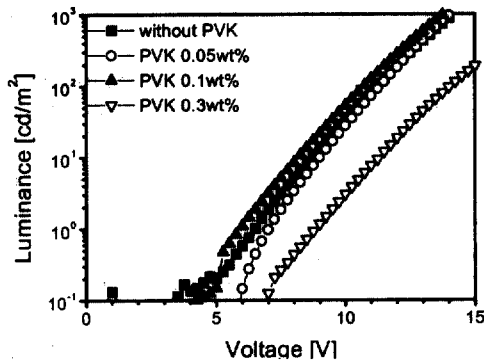


Fig. 6. Luminance-voltage characteristics with a variation of PVK concentration.

전압이 5V 이상 증가할 때, 전류 밀도와 휘도가 증가하기 시작하고, 발광이 발생한다. PVK의 농도가 0.05wt%인 경우는 버퍼층이 없을 때와 거의 유사한 휘도-전압 특성을 보였고, 0.1wt%의 경우에는 다소 휘도가 증가하였다. 반면에 PVK 농도가 0.3wt%인 경우에는 휘도가 10배 이상 감소함을 알 수 있다.

전류 밀도가 휘도에 어떻게 영향을 미치는가를 관찰하기 위하여, 그림 5와 6을 이용하여 소

자의 외부 양자 효율을 계산하였다. 외부 양자 효율은 주입된 전하 운반자의 수와 소자 밖으로 방출된 광자의 수와 관계가 있다. 주입된 전하 운반자의 수는 전류 밀도로부터 계산하였고, 광자의 수는 소자의 휘도와 EL 스펙트럼에서 구하였다.

그림 7에서 보는 바와 같이 외부 양자 효율은 6V에서 증가하기 시작하고, 14V 부근에서 최대 값에 이른다. 버퍼층이 없는 소자의 경우 최대 효율은 약 0.15% 정도인 반면에 0.1wt%의 PVK 버퍼층을 갖는 소자는 약 0.58%의 최대 효율을 나타낸다. 즉, PVK 버퍼층을 이용하여 4배 정도의 효율 향상을 가져왔다. 이러한 향상은 그림 3에 나타난 에너지 준위로 설명될 수 있다. PVK 버퍼층을 이용하여 양극과 음극쪽의 장벽 높이를 조절함으로써 효율 향상을 기대할 수 있다. 그러나 0.1wt% 이외의 다른 조건에서는 큰 효율 향상을 볼 수 없었다.

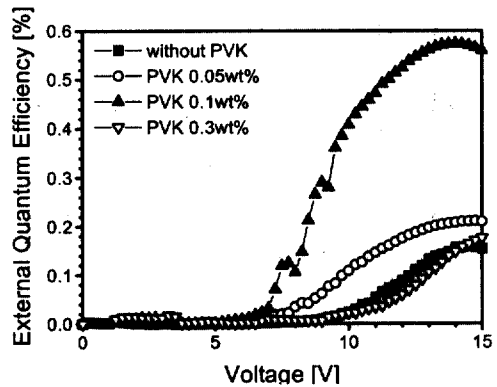


Fig. 7. External quantum efficiency of ITO/buffer/TPD/Alq₃/Al devices with a variation of PVK concentration.

각 조건에 따른 최대 효율을 그림 8에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 버퍼층이 없는 경우와 비교하여 0.05wt%와 0.3wt%의 경우는 약간의 효율 증가를 보인 반면에 0.1%의 경우는 약 4배의 효율 향상을 가져왔다. PVK 0.05wt%로 만든 소자의 경우는 buffer가 없는 소자와 비교하여 약 30%의 효율 증가가 있었다. 이는 버퍼층으로서의 역할을 하기에 농도가 부족하였음을 알 수 있다. PVK 농도가 0.1wt%인 경우는 정공의 주입을 적절히 막아주어 발광

층에서 재결합되는 비율이 높아지는 효과를 얻었다. 그러나, PVK 농도를 0.3wt%로 높이면 정공의 주입을 막아주는 것 뿐만 아니라, PVK 내의 이동을 어렵게 하기 때문에 효율이 감소한 것으로 판단된다. 즉, 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율 향상을 기대할 수 있으나 적절한 PVK의 농도와 두께만이 가장 좋은 휘도 및 양자 효율을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이는 버퍼층의 역할이 물질의 에너지 준위에 따라 정공의 주입을 원활하게 할 뿐만 아니라 막는 역할도 함을 알 수 있다.

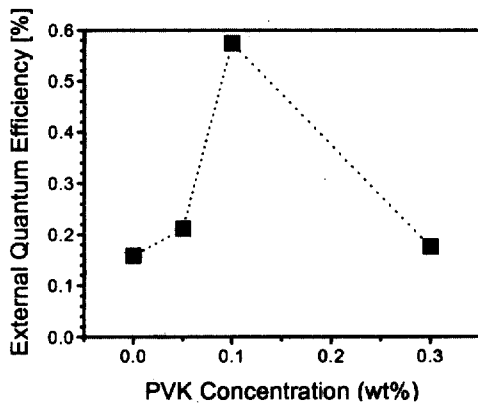


Fig. 8. Maximum external quantum efficiency at each PVK concentration.

4. 결론

ITO/buffer/TPD/Alq₃/Al 구조의 소자에서 PVK 버퍼층의 농도 변화에 따른 전압-전류-휘도 특성을 관찰하였다. 버퍼층이 없는 경우와 비교하여 0.05wt%와 0.3wt%의 경우는 약간의 효율 증가를 보인 반면에 0.1%의 경우는 약 4배의 효율 향상을 가져왔다. 또한, 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율 향상을 기대할 수 있으나, 적절한 버퍼층의 농도, 두께 및 물질에 대한 연구가 필요하다고 여겨진다. 따라서 이 실험의 결과로부터 버퍼층으로 사용한 PVK의 최적 조건은 0.1wt%라 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2001년 산업자원부 지원 과제(고효율 고분자 EL 재료의 개발)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 실험에 있어 많은 도움을 주신 정동희, 정택균 학형에게 감사드립니다.

참고문헌

1. P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **94**, 171 (1982).
2. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
4. C. Adachi, T. Tsutsni, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
5. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science*, **273**, 884 (1996).
6. A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 557 (2001).
7. C. Hosokawa, H. Higashi, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3238 (1993).
8. Y. Yang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1245 (1994).
9. J. C. Carter, I. Grizzi, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. R. Panos, K. Pichler, C. R. Towns, and H. F. Wittmann, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 34 (1997).
10. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **80**, 111 (1996).
11. A. Tsuchida, A. Nagata, M. Yamamoto, H. Fukui, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1285 (1995).