

PFO/PFO:MEH-PPV 이중 발광층을 이용한 고분자 유기발광다이오드의 제작과 특성 연구

장영철* · 신상배¹

한국기술교육대학교 메카트로닉스공학부, ¹단국대학교 전자공학과

Fabrication and Characterization of Polymer Light Emitting Diodes by Using PFO/PFO:MEH-PPV Double Emitting Layer

Young Chul Chang* and Sang Baie Shin¹

School of Mechatronics Engineering, Korea University of Technology and Education

¹Department of Electronics Engineering, Dankook University

초 록: 최적 소자구조에 의한 고분자 발광다이오드의 외부 양자효율 향상을 위해 스펀코팅 방법으로 ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 발광소자를 제작하고 전기, 광학적 특성을 조사하였다. ITO(indium tin oxide) 투명전극을 양극으로 사용하고 정공수송층으로 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]를 사용하였으며, 발광물질로는 PFO[poly(9,9-dioctylfluorene)]와 MEH-PPV [poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)]를 각각 호스트와 도펀트로 사용하였다. PFO:MEH-PPV 발광층의 두께를 약 400Å으로 형성하였고, MEH-PPV의 농도는 9 wt%로 고정하여 도핑하였다. PFO 발광층의 두께를 200~300Å의 범위로 변화시켜 전계발광 특성을 비교해 본 결과, 두께가 약 250Å 부근에서 가장 우수한 광학적 특성이 관찰되었으며, 13V의 인가전압에서 각각 약 400 mA/cm²의 전류밀도와 1500 cd/m²의 휘도가 관찰되었다. 또한 PFO 발광층을 2중으로 구성한 소자(PFO/PFO:MEH-PPV)가 단일 발광층을 갖는 소자 (PFO:MEH-PPV)에 비해 발광휘도 및 전류 효율에서 약 3배의 향상된 특성을 보여주었다.

Abstract: To improve the external quantum efficiency by means of the optimization of the polymer light emitting diodes(PLEDs) structure, the PLED with ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al structure were fabricated and investigated the electrical and optical properties for the prepared devices. ITO(indium tin oxide) and PEDOT:PSS [poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)] were used as transparent anode film and hole transport materials, respectively. PFO[poly(9,9-dioctylfluorene)] and MEH-PPV[poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)] were used as the light emitting host and dopant materials. The doping concentration of MEH-PPV was 9 wt% with thickness of about 400Å. We investigated the dependence of the PFO thickness ranging from 200Å to 300Å on the electrical, optical properties of PLEDs. Among prepared PLED devices with different PFO thicknesses, the highest value of the luminance was obtained for the PLED device with 250Å in thickness. As a result, the current density and luminance were found to be about 400 mA/cm² and 1500 cd/m² at 13V, respectively. In addition, the luminance and current efficiency of PLED device with double emitting layer (PFO/PFO:MEH-PPV) were improved about 3 times compared with the one with single emitting layer (PFO:MEH-PPV).

Keywords: Polymer light emitting diode, Luminance, PFO, Double emitting layer, MEH-PPV, Current efficiency

*Corresponding author
E-mail: chang@kut.ac.kr

1. 서 론

양 전극 사이에 유기박막을 형성한 후 전계를 인가하여 유기물질의 밴드 갭에 따라 고유의 발광파장(발광색)을 나타내는 유기 발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 현재 상용화 단계에 있으며, 유기재료 및 소자의 구조를 최적화하여 발광휘도 및 효율향상을 시도하는 연구가 활발히 수행되고 있다. OLED는 LCD(liquid crystal display) 및 PDP(plasma display panel)에 비하여 저 전력구동, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 이점으로 차세대 디스플레이 소자로서 크게 기대를 모으고 있다.¹⁻³⁾ 특히 고분자 발광재료를 이용한 고분자 유기발광 다이오드(polymer light emitting diode, PLED)는 저분자 OLED(small molecule OLED)와 달리 Ink-jet, Spin coating, 스크린프린팅 등 간단한 공정으로 대형화면에 적합하기 때문에 근래에는 용액 공정을 통한 PLED 소자에서 휘도, 효율의 향상과 소자의 수명을 개선하기 위한 연구가 다수 진행되고 있다. 또한 휘성(flexible) 디스플레이로의 응용이 가능할 것으로 기대되어 향후 차세대 두루마리 디스플레이 소자로도 각광을 받고 있다.⁴⁾

PLED의 청색발광을 가능하게 한 재료가 플루오렌계(flulene base) 고분자로 알려져 있다. 폴리플루오렌은 열적, 화학적으로 안정하고 매우 높은 형광 양자효율을 용액 또는 고체상태에서 보여준다. 특히 물질의 화학구조에서 플루오렌 주위에 알킬(alkil)계의 긴 고리를 치환함으로써 유기용매에 녹게 되며 이로 인해 성형성이 우수한 특징을 갖는다. 그러나, 넓은 에너지 밴드에 따른 엑시톤(exciton)의 비발광 소멸이 일어나기 쉽고, 엑시톤이 전극으로 까지 확산되어 소자 효율 감소와 열화(aging)가 발생하는 경향이 있다.⁵⁻⁶⁾ 따라서 이들 물질을 이용한 고효율 PLED소자를 제작하기 위해서는 발광층의 형성조건(두께, 도핑 농도 등)을 최적화 하고, 엑시톤 형성 위치에 대한 구조설계를 최적화 시킬 필요가 있다. PLED 소자 제작의 경우 EML(emission layer)층의 유기물질로는 단일 재료를 사용하기보다 호스트-도펀트(host-dopant) 시스템을 이용하는 것이 발광 효율을 높이고, 색 순도를 개선하는 데 유리하다. 특히 적색계열 재료는 자체의 낮은 발광 효율과 고농도로 도핑시

분자간 상호작용에 의한 발광감쇄(quenching)효과 등의 단점을 갖고 있다. 즉, 적색 PLED 제작에 있어서 적색 물질을 단일 발광재료로 사용하기 보다는 청색 호스트에 적색 재료를 도핑하여 사용하는 것이 일반적이다.⁷⁻¹¹⁾ 본 연구에서는 고분자를 이용한 PLED 소자에서 발광효율과 휘도 향상을 위해 ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 PLED 소자를 제작하였다. 제작공정에서 소자의 PFO 발광층 두께에 따른 전기, 광학적 특성을 조사하였다. 아울러 PFO 발광층을 이중(double) 박막층으로 구성하여 단일 발광층을 가지는 소자와 특성비교를 수행하여 소자의 구조개선을 도모하고자 하였다. 소자 구조에서 PFO와 MEH-PPV 각각 발광 호스트와 도펀트로 사용되었으며, Fig. 1에는 본 연구에서 제작한 PLED 소자구조(고분자 물질 및 두께)와 발광소자의 픽셀 구조를 보여주고 있다.

2. 실험 방법

2.1. PLED 소자의 제작

약 $10\Omega/\square$ 이하의 면저항(sheet resistance)과 90% 이상의 광 투과도를 갖는 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리 기판을 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), D.I(deionized) water, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 1차 초음파 세정을 실시한 후 photolithography 식각 공정을 이용하여 ITO 투명 전극을 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 크기로 패터닝(patterning) 하여 Fig. 1과 같은 발광화소를 제작하였다. 패터닝된 ITO/glass 기판위에 남아 있는 유기물, 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 반도체 공정에서 주로 사용되는 SC-1($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{D.I} = 1:1:5$) 방법을 이용하여 80°C 의 온도에서 3분간 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, D.I water를 이용하여 각각 10분 동안 2차 초음파 세정을 실시하였다. 그

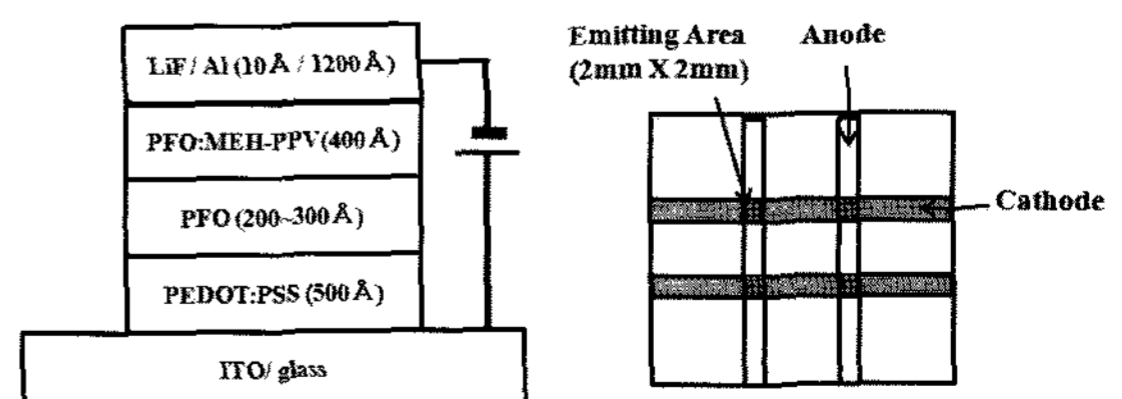


Fig. 1. Schematic diagram (left) and lighting pixel size (right) of prepared PLED device.

후 세정 용액을 N₂ 가스를 분사하여 제거 한 후에 진공오븐에서 180°C의 온도로 1시간 동안 저온 열처리를 하였다. ITO 투명전극과 유기물간의 계면 접합력(interface adhesion), 면저항 및 표면 거칠기(surface roughness)를 향상시키기 위하여 ITO 박막을 플라즈마(plasma) 표면처리를 실시하였다. 플라즈마 처리는 O₂ 가스를 이용하여 40 mTorr 내부분압 상태에서 100 Watt RF 강도로 30초간 ITO 전극표면에 대해 plasma 처리를 실시하였다.¹²⁾ 실험에 사용된 모든 고분자 유기물은 spin-coating 법으로 박막을 형성하였다. 정공주입층으로는 PEDOT:PSS 고분자 물질을 사용하여 약 50 nm 두께의 박막을 스핀코팅(spin coating) 방법으로 형성하였다.¹³⁾ PEDOT:PSS는 내화화성이 우수하여 박막이 유기 용매에 쉽게 손상되지 않는 특성을 가지고 있으며, 표면 거칠기를 개선시켜 ITO 투명 전극과 유기 박막간의 접합을 용이하게 할 수 있다. 발광물질로는 American Dye Source사의 청색 물질인 PFO[poly(9,9-dioctylfluorene)]와 황색 고분자 물질인 MEH-PPV[poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle)]를 각각 호스트 및 도펀트로 사용하였다. 이들 발광물질은 톨루엔(toluene)에 녹여서 고분자 발광 용액을 제조하였으며, 스핀 코팅(spin-coating) 방법으로 PEDOT:PSS 정공주입층 위에 형성하였다. MEH-PPV 도핑 농도는 9 wt%로 고정하여 도핑하였다. PFO 발광막의 두께를 각각 약 200Å, 250Å, 275Å, 300Å로 변화시켜 스핀 코팅한 후 두께 변화가 PLED 소자의 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 PFO: MEH-PPV 층의 경우 약 400Å의 두께로 도포 하여 이중 발광층(PFO/PFO:MEH-PPV)을 가지는 PLED 소자를 제작한 후 PFO:MEH-PPV(600Å)의 단일 발광층을 가지는 소자와 특성비교를 실시하였다. 유기 박막은 산소와 수분에 취약하여 대기에 노출 시 소자의 특성 저하를 초래할 수 있기 때문에 외부환경의 영향을 최소화하기 위하여 모든 유기 박막은 N₂ 글로브 박스(glove box) 안에서 박막을 형성하였다. 전자주입층 및 버퍼층(buffer layer)으로 LiF 물질을, 음극으로 Al을 진공 열증착(thermal evaporation)법으로 형성하여 ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 PLED 소자를 제작하였다.

Fig. 2에서는 제작된 소자의 에너지 밴드 구조를 나타내었다.

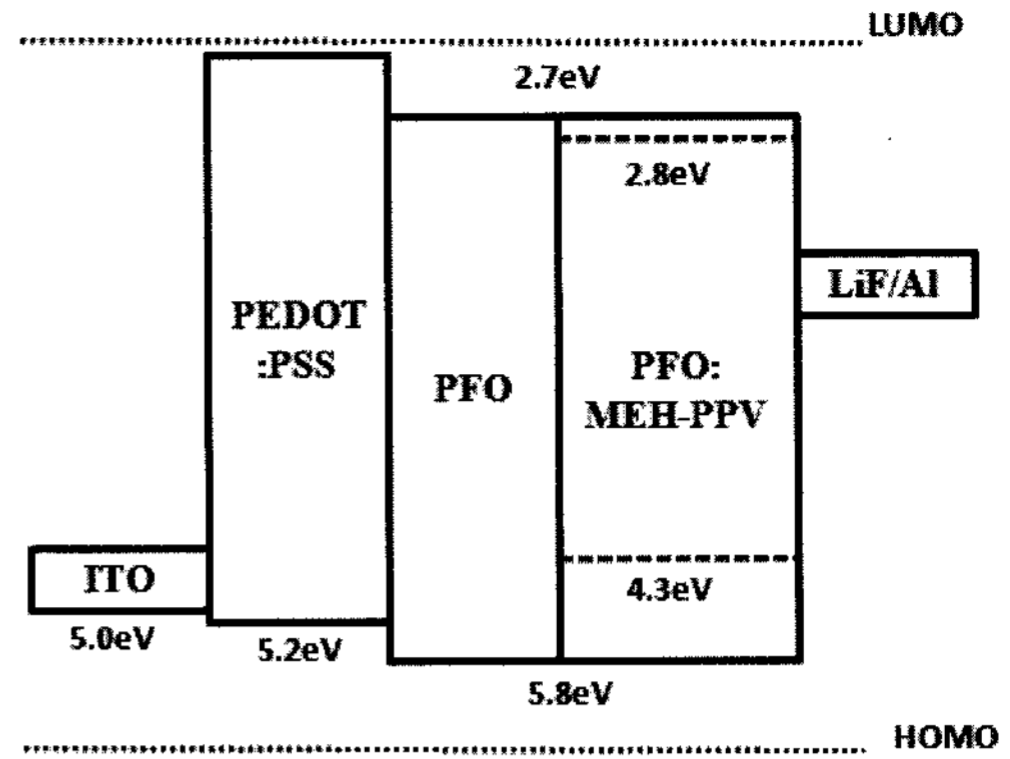


Fig. 2. Energy band diagram of the ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al PLED device.

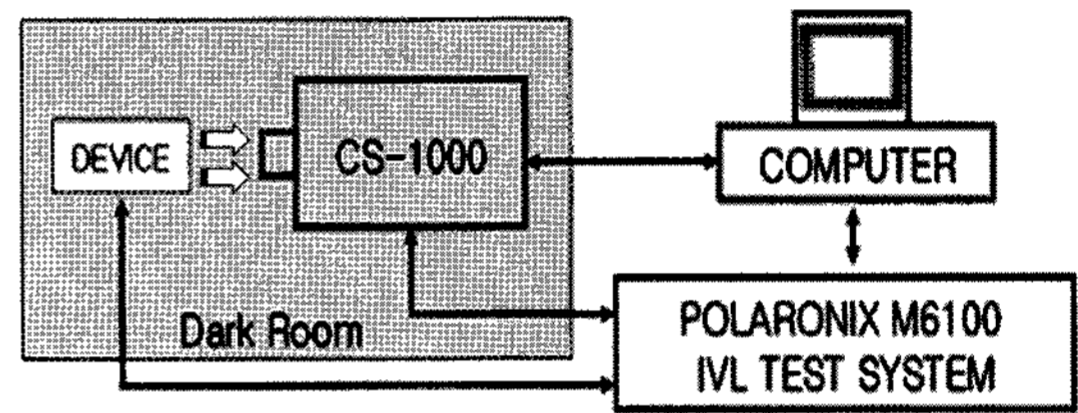


Fig. 3. Schematic diagram of measurement system for PLED devices.

2.2. PLED 소자의 특성 분석

제작된 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 평가하기 위해, 외부의 빛을 차단할 수 있는 암실에서 POLARONIX M6100 I-L-V 테스트 장치와 CS-1000 분광복사계(spectro-radiometer)를 이용하여 J-V-L(current density-voltage-luminance), EL 스펙트럼 분포 및 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색 좌표를 측정하였으며, 소자의 측정 시스템 계통도를 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4와 5는 ITO/PEDOT:PSS/PFO/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 PLED 소자에서 PFO 발광층의 두께를 각각 200Å, 250Å, 275Å, 300Å로 변화시켜 제작한 시료들의 전류밀도-전압(current density-voltage, J-V) 특성과 휘도-전압(luminance-voltage, L-V) 특성을 각각 보여주고 있다. Fig. 4에서 보여 주듯이 주어진 인가전압에서 PFO발광 층의 두께가 300Å에서 200Å으로 감소할수록 전류밀도가 13V에서 약 350 mA/cm²에서 500 mA/cm²로 증가

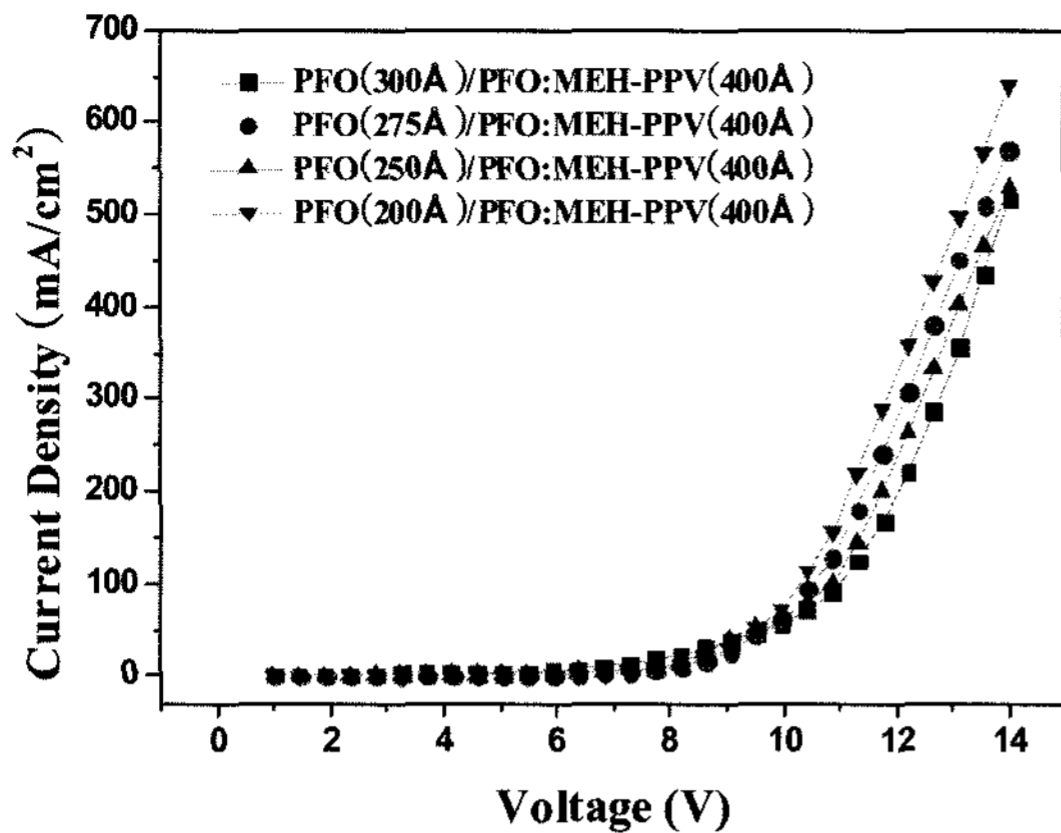


Fig. 4. Current density-Voltages (J-V) characteristics for the PLED devices with different thicknesses of PFO emission layer.

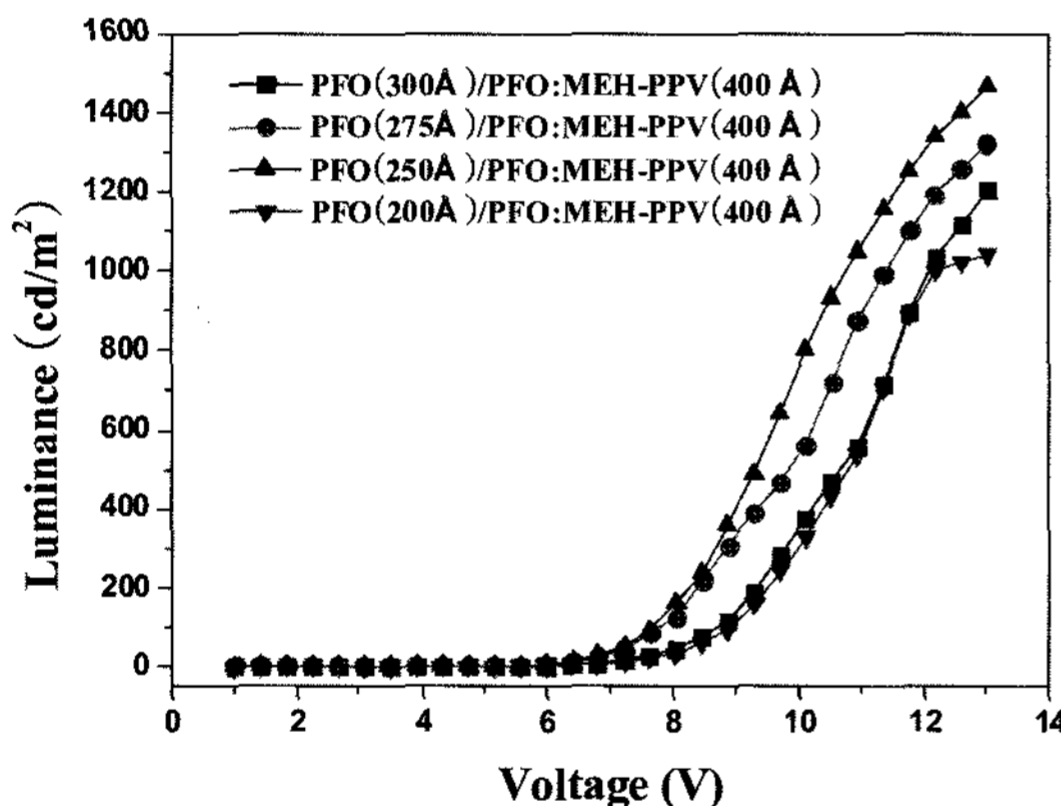


Fig. 5. Luminance-Voltages (L-V) characteristics for PLED devices with different thicknesses of PFO emission layer.

되는 경향을 보여주고 있다. 이는 발광층의 박막 두께가 감소함에 따라 소자의 캐리어 주입 및 이동에 있어서 저항이 감소하여 나타나는 결과로 판단된다. 제작된 PLED 소자들의 전계발광 특성을 Fig. 5에서 살펴보면, 발광층 두께에 관계없이 모든 소자는 약 5V에서 발광개시(turn-on) 전압이 나타났으며 발광층 구성이 PFO(250Å)/PFO:MEH-PPV(400Å)으로 된 2중 발광층을 가지는 PLED 소자의 전류밀도와 휘도는 13V 인가전압에서 각각 약 400 mA/cm²와 1500 cd/m²로 나타났다. 이러한 2중 발광층으로 구성한 소자의 발광휘도 특성은 PFO:MEH-PPV(600Å)의 단일 발광막으로 구성한

PLED 소자에 비해 약 3배의 발광휘도 개선을 보여주었다. 결과적으로 PFO 발광층의 두께 및 2중층 구성에 따라 나타난 휘도 값이 차이는 PFO:MEH-PPV 층에서 형성된 엑시톤이 PFO 층으로 확산되어 발광을 할 경우 발광층의 두께가 얇거나 2중층이 형성되지 않은 경우 엑시톤이 PEDOT:PSS 층으로 확산되어 비발광 소멸을 할 수 있다. 또한 엑시톤이 발광층 내에서 충분히 형성되지 못하여, 결과적으로 휘도가 감소되는 현상이 발생할 수 있을 것으로 판단된다. PFO 2중층이 너무 두꺼울 경우에도 주입 전류(캐리어)가 감소하여 엑시톤이 효율적으로 형성되지 않으므로 PLED 소자 제작에서 발광층 두께의 최적화는 특성개선을 위한 매우 중요한 요소 중의 하나로 확인되었다.

Fig. 6에서는 PFO:MEH-PPV의 단일 발광층을 갖는 소자와 PFO/PFO:MEH-PPV의 2중층을 갖는 PLED 소자의 인가전압에 따른 휘도특성 그래프를 보여주고 있다. PFO/PFO:MEH-PPV 2중층과 PFO:MEH-PPV 단일층을 가지는 PLED 소자에서 최대 휘도는 13V의 인가전압에서 각각 약 1500 cd/m²와 570 cd/m²를 나타내어 2중층을 가지는 소자에서 약 3배의 높은 휘도 값이 관찰되었다. PLED 소자의 전류 효율은 $\eta_c[cd/A] = L[cd/m^2] / J[A/m^2]$ 의 관계식으로 표현되며,¹⁴⁾ 여기서 L과 J는 각각 소자에 흐르는 휘도와 전류밀도를 나타낸다. 발광층 구성에 따른 최대 전류효율을 살펴보면 PFO/PFO:MEH-PPV 2중층을 갖는 소자의 경우 약 1.0 cd/A

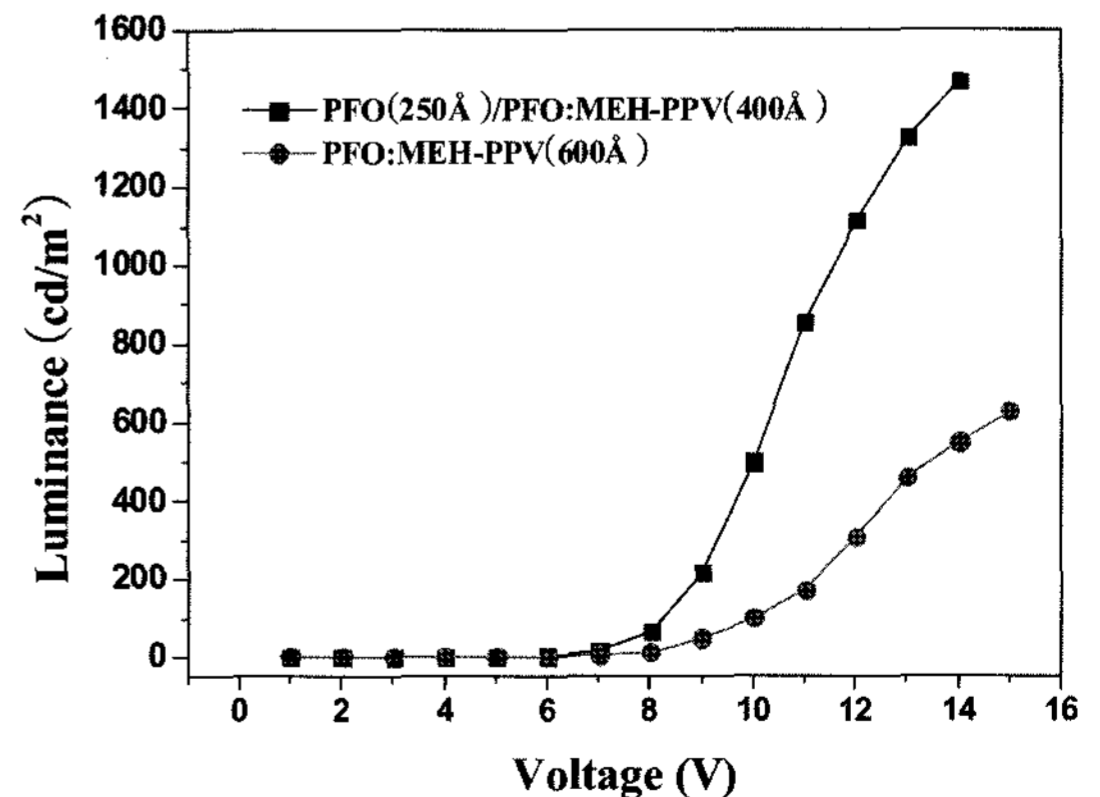


Fig. 6. Luminance-Voltages (L-V) characteristics for the ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al structure PLED device with and without PFO emission layer.

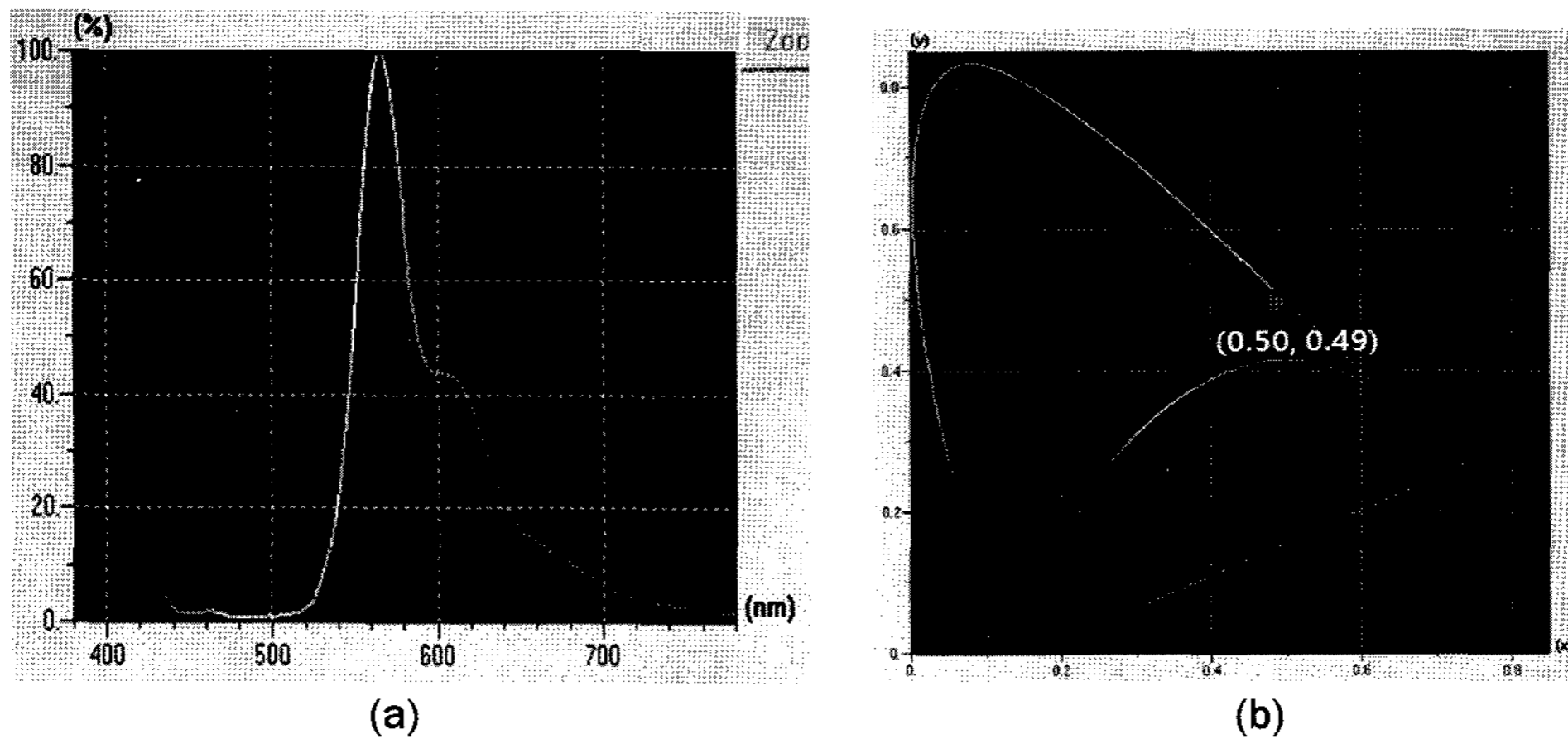


Fig. 7. (a) EL spectrum and (b) CIE color coordinate of the PLED devices.

(220 cd/m^2 의 휘도상태)를 나타내어 PFO:MEH-PPV 단일 발광층을 가지는 소자의 0.32 cd/A (90 cd/m^2 의 휘도상태)에 비해 약 3배 증가하여 휘도 특성과 유사한 특성 개선 효과를 나타내었다.

Fig. 7은 제작된 소자의 (a) 전계발광(EL) 스펙트럼과 (b) CIE 색 좌표이다. 전계발광 스펙트럼에서 중심발광 파장은 567 nm로, 약 55 nm의 FWHM (full width at half maximum)을 갖는 발광 피크를 나타내었다. CIE 색좌표 도표 상에서 $(x, y) = (0.50, 0.49)$ 으로 나타내어 오렌지 계통의 발광색을 보여 주고 있다. 전계발광 스펙트럼과 CIE 좌표는 모든 시료에서 뚜렷한 차이점을 발견하지 못하였으며 유사한 경향을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/(PFO)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 고분자 발광다이오드(PLED) 소자를 제작하고 PFO/PFO:MEH-PPV 이중 발광층과 PFO:MEH-PPV의 단일 발광층의 두 종류의 PLED 소자를 제작하고 전기, 광학적 특성을 비교, 조사하였다. PFO 발광층의 두께변화(200Å~300Å 범위)가 PLED 소자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. PFO 발광층의 두께가 약 250Å일때 가장 우수한 광학적 특성이 얻어졌다. 즉, PFO(250Å)/PFO:MEH-PPV(400Å)의 2중 발광층을 갖는 PLED 시료의 최대 휘도 및 전류효율은 13V의 인가전압에서 약 1500 cd/m^2 및 1.0 cd/A 를 나타내어 PFO:

MEH-PPV(600Å)의 단일 발광층의 시료에 비해 약 3배의 전류효율과 휘도특성의 개선을 가져왔다. 제작된 소자들의 전계발광 스펙트럼과 CIE 좌표는 567 nm의 중심파장과 $(x, y) = (0.50, 0.49)$ 의 값을 각각 보여주었다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", J. of Appl. Phys. Lett., 51(93), 913-915 (1987).
2. Y. Xu, J. Peng, J. Jiaying, W. Xu, W. Yang and Y. Cao, "Efficient white-light-emitting diodes based on polymer codoped with two phosphorescent dyes", Appl. Phys. Lett 87, 193502 (2005).
3. Y. Xu, J. Peng, Y. Mo, Q. Hoe and T. Cao, "Efficient polymer white-light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 86, 163502 (2005).
4. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera and M. Tsuchida, "Flexible. OLED displays using plastic substrates", IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, 10(1), 107-114 (2004).
5. M. Sun, Q. Niu, R. Yang, B. Du, R. Liu, W. Yang, J. Peng and Y. Cao, "Fluorene-based copolymers for color-stable blue light-emitting diodes", European Polymer Journal, 43, 1916-1922 (2007).
6. A. P. Kulkarni, X. Kong and S. A. Jenekhe, "Fluorenone-Containing Polyfluorenes and Oligofluorenes: Photophysics, Origin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence", J. Phys. Chem., B 108, 8689-8701 (2004).
7. Q. Huang, G. Evmenenko, P. Dutta and J. Marks,

- “Molecularly Engineered Anode Adsorbates for Probing OLED Interfacial Structure-Charge Injection/Luminance Relationships: Large, Structure-Dependent Effects”, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14704-14705 (2003).
8. S. Yang, Z. Xu, Z. Wang and X. Xu, “Recombination efficiency in organic single-layer light-emitting diodes at high fields”, *Appl. Phys. Lett.*, 79(16), 2529-2531 (2001).
9. Zakya H. Kafafi, “Organic Electroluminescence”, New York: Taylor & Francis, ch. 8, 274-286 (2005).
10. John L. Vossen and Werner Kern, “Thin Film Process”, Academic Press, 501-564 (2002).
11. D. C. Shin, “The improving technology of optical properties on OLED”, *Info. Display*, 5(4), 13-17 (2005).
12. J. H. Yoo, S. C. Gong, I. J. Baek, H. S. Lim, S. B. Shin, Y. C. Chang, G. K. Chang and H. J. Chang, “Properties of Polymer Light Emitting Diodes with Blue Color on ITO/Glass Substrates”, *Solid State Phenomena*, 124, 439-442 (2007).
13. S. B. Shin and H. J. Chang, “The Properties of Hole Injection and Transport Layer on Polymer Light Emitting Diode”, *J. Microelectronics & Packaging Soc.*, 14(4), 37-42 (2007).
14. 강원호, 장호정, 유기EL 디스플레이 기초와 응용, 성안당, 105 (2006).