

Langmuir-Blodgett 절연막을 삽입한 전기발광 고분자 소자의 발광효율 향상

김 영 은 · 신 형 식* · 정 태 형 · 김 장 주†

한국전자통신연구소, *전북대학교 화학공업공학과
(1996년 3월 13일 접수)

Improved Quantum Efficiency by Inserting Thin Insulating Langmuir-Blodgett Films in Polymer Electroluminescent Devices

Young-Eun Kim, Hyung-Shik Shin*, Taehyoung Zyung, and Jang-Joo Kim†

Electronics and Telecommunications Research Institute, P.O.Box 106, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received March 13, 1996)

요약: 전기 발광 고분자 소자에서 터널링이 가능한 범위내의 얇은 절연막을 발광층과 음극전극 사이에 삽입함으로써 발광효율을 향상시켰다. 터널링 장벽은 Langmuir-Blodgett (LB) 기술을 이용하여 얇고 균일하게 형성된 PMMA 절연층을 사용하였고, 이로써 발광효율이 구동전압의 증가없이 4배 이상 증가하였다. 이러한 발광효율의 향상은 유효 에너지 장벽이 정공주입에 대해서는 증가하는 반면에 전자주입에 대해서는 낮아지게 되어, 발광소자 내부로 주입되는 전하들이 균형을 이루기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT: Quantum efficiency in a polymer electroluminescent device is significantly improved by inserting thin insulating layers with the thickness of the tunneling range. Four times higher quantum efficiency was obtained without the sacrifice of the operating voltage. The Langmuir-Blodgett (LB) technique was successfully applied to form the thin and uniform tunneling barriers using PMMA. The enhancement is supposed to be due to the lowering of the effective barrier height to electron injection while increasing the effective barrier to hole injection. The effects improved the balanced injection of both charges into the light emitting devices.

Keywords: quantum efficiency, polymer, electroluminescent device, tunneling barrier, Langmuir-Blodgett films.

서 론

고분자에서의 전기발광 (electroluminescence; EL) 이 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)에서 처음으로 발견된 이래,¹ 현재까지 고분자 EL 소자 제작에 있어서 보다 쉬운 공정을 사용하거나 다양한 색상의 빛을 얻을 수 있는 방법, 그리고 소자의 발광효율을 증가시키는 등 다각적인 형태로 연구가 진행되고 있

다. 다양한 색상을 얻는 방법으로는 PPV 주사슬에 치환기를 붙이거나,^{2,3} 알킬기를 삽입하여 공액길이를 조절하는 방법⁴⁻⁷ 등이 사용되어 왔다. 또한, 공정의 복잡성을 해결하기 위하여 제거반응에 필요한 열처리 과정을 거치지 않는 물질을 합성하여 발광에 성공하였는데 그중 MEHPPV [poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene)]는 유기용매에 잘 용해될 뿐만 아니라 적절하게 소자로 제작되었

을 때 1%의 발광효율을 내는 물질이다.² 발광효율을 증대시키기 위해서 소자 제작시 전자 친화력이 큰 발광 고분자와 전자수송물질을 블렌딩 하거나, 이형접합구조 (heterostructure)를 이용하는 방법이 많이 연구되고 있다.⁸⁻¹¹ 이런 방법들을 사용하면 발광 물질 내부에서 전자와 정공(hole)의 주입량 차이에 의한 불균형이 줄어들고, 그 결과 발광 재결합의 가능성이 높아져 발광효율이 증대된다.

본 연구에서는 발광층과 전자주입 전극사이에 얇은 절연막을 삽입하여 두께를 조절함으로써 정공과 전자 주입을 제어할 수 있는 양전극/발광층/절연층/음전극 구조의 EL 소자를 제작하였다. 터널링 (tunneling)이 가능한 얇은 절연층은 Langmuir-Blodgett (LB) 기술로 이전되었다. 절연층이 터널링이 가능한 두께범위 내에 있고 발광층으로 주입된 정공이 절연층에 의해 속박되어 있는 동안은 이 소자에서의 전자 주입에 대한 에너지 장벽은 거의 같게 유지되고, 그 결과 발광효율은 크게 증가되리라 예상된다.

실 험

원료물질로는 고분자 EL에서 발광층으로 많이 사용되며 정공수송능력이 큰 MEHPPV와 절연층으로 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 사용하였다. MEHPPV는 한국과학기술원 심홍구 교수 실험실에서 제공하였으며, PMMA ($M_w=185000$; $M_w/M_n=1.1$)는 Polyscience사 제품으로 추가 정제없이 사용하였다.

EL 소자는 유리 위에 ITO가 코팅된 기판 위에 제작하였으며, 기판은 아세톤에 담가 초음파 처리한 후 메탄올과 탈이온수로 깨끗이 세척하여 사용하였다. MEHPPV 박막은 디클로로에탄 (dichloroethane)에 녹인 후, 미리 세척되어진 ITO 기판 위에 스핀코팅 (spin coating)하여 형성하였으며 surface profilometer (Alpha Step profilometer)를 이용하여 측정한다. MEHPPV층을 상압으로 1시간 동안 100 °C 오븐에서 건조한 후, 그 표면 위에 LB 기술을 이용하여 절연층인 PMMA를 이전하였다. PMMA는 클로로포름에 녹여 비저항이 18 M Ω -cm인 탈이온화된 물 위에 분산하였고, 이 전압력과 이전속도는 각각 10 mN/m, 4 mm/min였

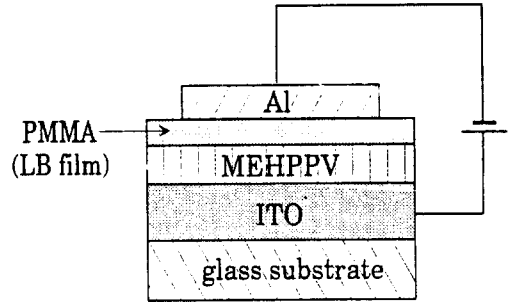


Figure 1. Configuration of EL device.

다. PMMA LB막 형성에 관한 자세한 내용은 다른 곳에 많이 기술되었다.¹²⁻¹⁴ PMMA LB막 단일층의 두께는 1 nm이며, 이전 후 1시간 동안 MEHPPV막과 같은 방법으로 열처리 하였다.

음극 전극으로 사용되는 Al은 PMMA LB막 표면 위에 100 nm의 두께로 진공 열증착되었다. 증착시 압력은 6×10^{-6} Torr 이하이며, 증착속도는 0.1 ~ 0.5 nm/s였다. 증착된 각각의 Al전극의 면적은 0.2 cm² 이다.

본 연구에서 제작된 소자는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 ITO/MEHPPV/PMMA/Al의 구조를 가지며, 이 때 절연층인 PMMA LB막의 층 수를 0~14층으로 변화시키면서 이에 따른 소자의 특성변화를 조사하였다. 소자에서 방출된 빛은 전류/전압 공급기 (current/voltage source (Keithley 238))와 광강도 측정기 (optical powermeter; Newport 835)를 사용하여 소자에 가해진 전기장과 전류, 전류와 빛의 세기의 함수로 측정하였으며, 분광기 (grating monochromator; Spex 270M)와 광전자 증배관 (photomultiplier tube; Hamamatsu R955)으로 EL 소자들의 스펙트럼을 관찰하였다. 전류와 발광의 세기로부터 상대적인 양자효율을 구하였다. 모든 실험은 실온과 공기 중에서 행해졌다.

결과 및 고찰

순방향 바이어스를 걸어준 후 측정한 EL 소자의 전류밀도-전기장 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 예상했던 대로 PMMA LB막 두께가 증가함에 따라 특정 전류밀도를 얻기 위한 전기장이 증가하였다. 이 현상은 MEHPPV와 PMMA LB막의 이형접합구조

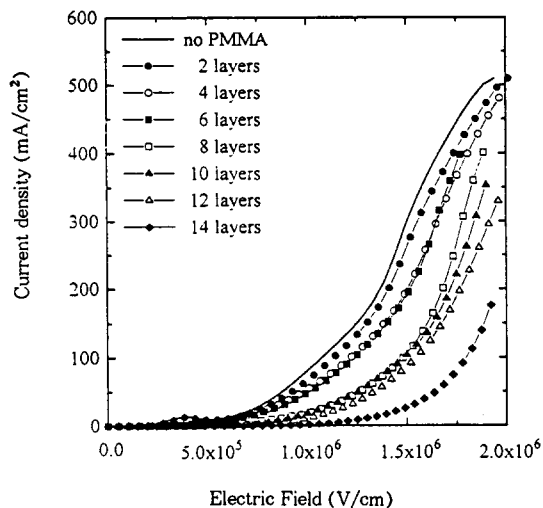


Figure 2. Current density vs electric field of EL devices for different number of PMMA LB layers.

인 소자에서의 정공 이동에 대한 또 하나의 에너지 장벽이 생겼기 때문에 나타나는 자연스런 결과로서, 이로 인하여 MEHPPV와 PMMA 사이의 경계면에서 전하 속박이 발생되며 MEHPPV층에서의 전기장이 낮아지게 된다. PMMA LB막이 두꺼워짐에 따라 PMMA LB막이 정공의 이동을 보다 효과적으로 막고 있기 때문에 전하 속박은 더욱 효율적이 된다. 따라서, PMMA LB막이 더 두꺼워질수록 MEHPPV층의 전기장은 더욱 낮아지며 전류밀도도 더 작아진다.

이와는 반대로 Fig. 3에서와 같이 특정 전압에서 방출되는 빛의 세기는 LB막이 6층까지 증가하는 동안에는 LB막의 층 수와 함께 증가한다. 그러나, LB막이 6층 이상이 되면 일정 전압에서 방출되는 빛의 세기는 감소하였다. 소자에서 방출되는 빛이 처음 관찰되기 시작하는 임계 전기장 (threshold electric field)은 LB막의 층 수가 6층까지는 MEHPPV와 거의 같았으나, 층 수가 그 이상인 경우에는 더 높은 전기장에서 빛이 관찰되기 시작하였다.

Figs. 2와 3에서 나타난 바와 같이 LB막의 층 수가 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류밀도는 점점 감소함에도 불구하고 동일한 전압을 가해주었을 때 소자에서 방출되는 빛의 세기는 처음에는 증가하다가 어느 두께 이상이 되면 감소하였다. 이것은 소자의 발

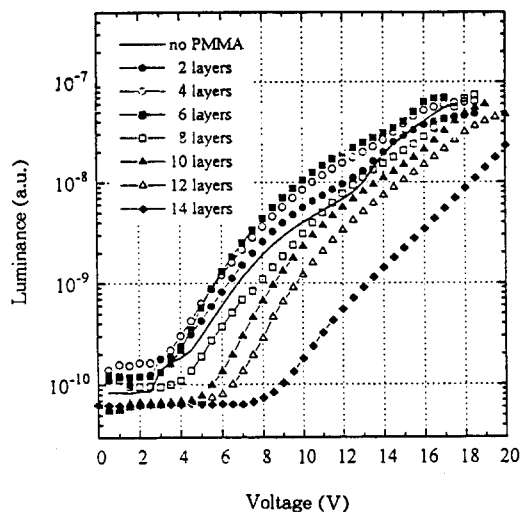


Figure 3. Luminance as a function of voltage in EL devices for different number of PMMA LB layers.

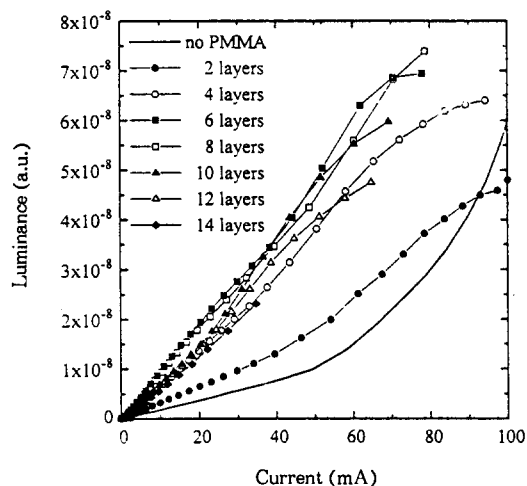


Figure 4. Current dependence of luminance for EL devices.

광효율과 관계되는 현상으로 이들 관계는 Fig. 4의 LB막의 두께 변화에 따라 소자에 흐르는 전류와 방출된 빛의 세기와의 관계에서 잘 알 수 있다. 전형적인 고분자 LEDs에서와 같이 모든 소자에서 관측된 빛의 세기는 주입된 전류에 비례하여 선형적으로 증가하였다. 그러나, 발광효율 (Fig. 4의 기울기)은 층 수에 따라 다르게 나타나는데 6층까지는 빠르게 증가하였으나, 층 수가 그 이상으로 증가하게 되면 조

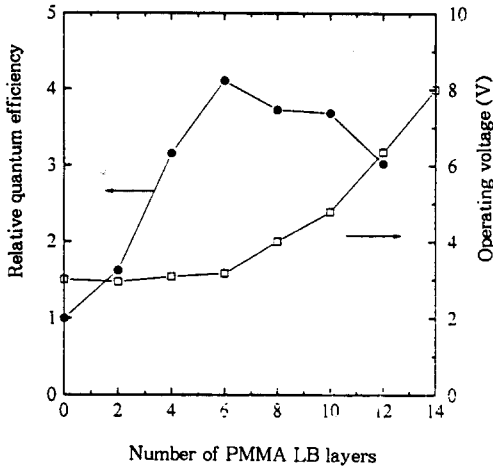


Figure 5. Relative quantum efficiency and operating voltage of EL devices for various thickness of PMMA LB layers.

금속 감소하였다. PMMA 절연층의 두께에 따른 EL 소자의 발광효율과 구동전압의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 6은 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것으로서 모든 소자들은 580 nm 근방에서 가장 높은 빛의 세기를 보였다. 이는 순수 MEHPPV만으로 제작된 소자의 EL 스펙트럼과 거의 동일한 것이며, 이로부터 소자에서 방출된 빛은 모두 MEHPPV 층에서 방출되는 것임을 확인할 수 있었다.

소자에서 발생하는 위 현상은 에너지 밴드 모델로서 설명할 수 있다. Fig. 7 (a)처럼 두층으로 구성된 소자구조로 생각해 보자. 금속 전극들은 양쪽면에 접촉되어 있고, 전압 V 가 양극 사이에 가해진다면 이 시스템을 결정하는 식들은 아래와 같다.

$$-D_1 + D_2 = \sigma$$

$$V_1 + V_2 = V$$

$$J_1 + J_2 = \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$

여기에서, D_i 는 i 층에서의 변위 (displacement), V_i 는 i 층에서의 전압을 나타내며, J_i 는 전류밀도를, σ 는 경계면에서의 전하밀도를 나타낸다. 정상상태에서는 위의 식들로부터 각 층에서의 전압강하를 구할

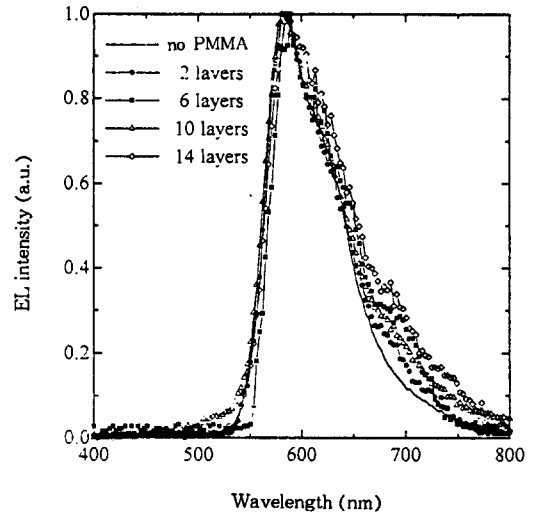


Figure 6. EL spectra of EL devices.

수 있으며, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$V_1 = \frac{(\epsilon_2/d_2) V - \sigma}{(\epsilon_1/d_1) + (\epsilon_2/d_2)}$$

$$V_2 = \frac{(\epsilon_2/d_2) V + \sigma}{(\epsilon_1/d_1) + (\epsilon_2/d_2)}$$

여기에서 ϵ_i 와 d_i 는 각각 i 층에서의 유전상수와 두께를 나타낸다. 위의 식들은 발광층에서의 전압이 경계면에서의 전하 속박으로 인하여 낮아짐을 나타내고 있다. 발광물질인 MEHPPV는 정공 운반층으로 잘 알려져 있으며,¹⁵ ITO로부터 물질로의 정공 주입에 대한 에너지 장벽이 Al로부터의 전자 주입에 대한 에너지 장벽보다 훨씬 작다는 것도 이미 알려진 사실이다. 그러므로, 이 소자에 순방향 바이어스를 가한다면 소자에 흐르는 전류의 대부분은 정공에 의한 전류로 생각해도 무방할 것이다. 양극과 음극전극 사이의 전위차가 같을 경우, MEHPPV와 음극사이에는 절연막을 삽입하게 되면 절연막에 의하여 MEHPPV와 절연막의 계면에 전하가 속박되고 결과적으로 MEHPPV 층에서의 전위차가 작아지게 된다. 절연층인 LB막의 두께가 두꺼워질수록 LB막에서의 전압강하가 커지고 MEHPPV 층에서의 전압차는 작아지게 된다. 따라서 Fig. 2에서 보는 바와

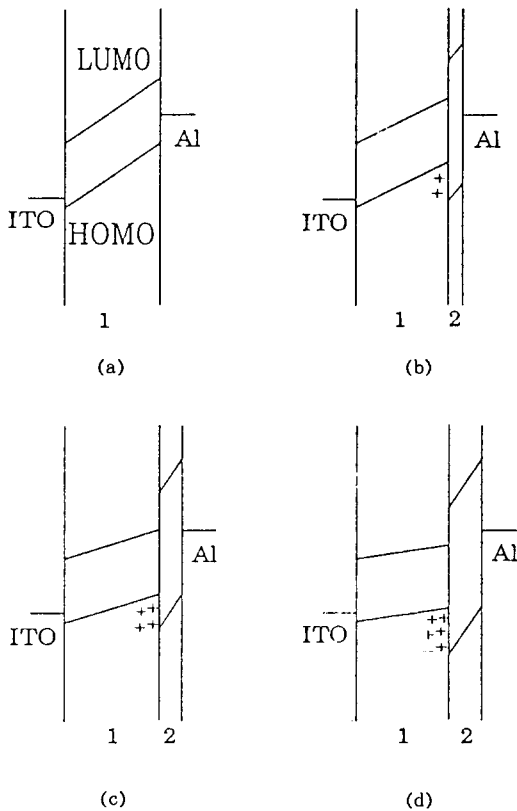


Figure 7. Schematic energy band model to illustrate electroluminescence characteristics of the device. (a) without PMMA LB layer, (b) 2 nm, (c) 6 nm, and (d) thicker than 10 nm of PMMA LB layers (1 and 2 represent MEHPPV and PMMA, respectively).

같이 LB막의 층 수가 증가할수록 전류(대부분이 정공에 의한 전류)가 줄어들게 된다.

절연층인 PMMA LB막을 삽입함으로써 전자 주입에 대한 에너지 장벽은 절연층의 두께가 어떤 범위 내에 존재할 때까지는 정공에서와는 다르게 나타난다. 본 시스템의 경우, PMMA LB막의 한계두께는 6~8 nm 정도이다. 이것은 Fig. 7의 밴드 모델로서 이해할 수 있다. 주입되는 전극이 발광층에 직접 연결되어 있다면 에너지 장벽은 발광층의 전도대와 금속의 일함수 사이의 차이로 결정되어 진다. 그러나, 두 층으로 구성된 소자에서의 전자 주입에 대한 에너지 장벽은 MEHPPV의 전도대(LUMO; lowest unoccupied molecular orbital)와 금속의 일함수 차이

에 의한 에너지 장벽과 PMMA LB막에 의한 에너지 장벽의 조합으로 나타나게 되며 금속전극과 발광층 사이의 에너지 장벽은 가해진 바이어스와 절연막의 두께에 따라 달라지게 된다. 절연층이 두꺼워짐에 따라 같은 전압(임계전압 이상)을 소자에 인가했을 때 앞에서 언급한 바와 같이 발광층에서의 전압강하는 작아지기 때문에 발광층의 전도대의 에너지 준위와 금속 일함수의 차이가 작아지게 된다. 동시에 절연층에서의 전압강하는 커진다. 즉, 이 소자에서의 절연층 두께가 증가하면 전자의 터널링 면에서 두가지 영향을 미친다. 하나는 터널링 거리의 증가로 인한 터널링 가능성의 감소이고, 다른 하나는 금속의 일함수와 발광층의 전도대 사이의 터널링 에너지 장벽의 감소와 절연층에서의 전압차 증가로 인한 터널링 가능성의 증가이다. 이러한 두가지의 경쟁인자가 절연층의 두께가 6 nm가 될 때까지는 상쇄되어 소자에서 처음 발광하기 시작하는 점이 같게 되는 것이다(Fig. 3). 그러나, 절연층의 두께가 위의 한계두께보다 더 두꺼워지면 금속의 일함수가 발광층의 전도대보다 위쪽에 존재하기 때문에 금속의 일함수와 발광층의 전도대 사이의 터널링 에너지 장벽을 낮추는데 도움이 되지 못한다. 따라서, 절연층의 두께가 두꺼워짐에 따라 발광에 필요한 전압이 더 커지게 된다.

위와 같이 생각함으로써 소자의 발광효율에 대한 설명도 가능해진다. 절연층의 두께가 6 nm 이하일 경우에는 절연층의 두께에 관계없이 절연층을 통과하는 전자의 터널링 가능성은 절연층이 존재하지 않는 경우와 같지만, 정공의 경우에는 절연층의 두께가 증가할수록 속박의 정도가 커지기 때문에 전자·정공의 발광 재결합 가능성이 커지고 결과적으로 소자의 발광효율은 절연층 두께의 증가와 함께 커지게 된다. 그러나, 절연층의 두께가 8 nm 이상인 경우는 절연층의 두께가 증가할수록 전자의 터널링 가능성이 감소하게 되어 점차적으로 소자의 발광효율이 작아지게 되는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 발광물질로 MEHPPV와 절연물질로 PMMA LB막을 이용하여 ITO/MEHPPV/PMMA/Al의 이형접합구조를 가지는 EL 소자를 제

작한 후, 소자들의 특성을 조사하였다. 또한, 절연층인 PMMA LB막의 두께를 변화시키면서 소자들의 특성변화를 비교·관찰하여 소자의 발광 메커니즘을 살펴보았다.

제작된 소자에서는 절연층의 두께가 증가할수록 같은 전기장을 가했을 때 전류밀도는 작아졌으며, 절연층이 한계두께 (6~8 nm)에 도달하기 전에는 발광효율이 절연층 두께와 함께 증가하였으나 한계두께 이상이 되면 발광효율은 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과들은 본 연구에서 가정한 에너지 밴드 모델로서 모두 설명이 가능하였다.

감사의 글: MEHPPV 물질을 공급하여 준 한국과학기술원 심 홍구 교수와 강 인남 씨, 그리고 본 연구에 대하여 함께 검토를 하여준 한국전자통신연구소의 박 혁 박사 그리고 LB막 이전에 도움을 준 정 상돈 박사께 깊은 감사를 드립니다. 이 연구는 정보통신진흥기금의 출연으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
2. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
3. C. Zhang, S. Hoyer, K. Pakbaz, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.*, **22**, 413 (1993).
4. T. Zyung, D. H. Hwang, I. N. Kang, H. K. Shim, W.-Y. Hwang, and J.-J. Kim, *Chem. Mater.*, **7** (8), 1499 (1995).
5. I. N. Kang, D. H. Hwang, H. K. Shim, T. Zyung, and J.-J. Kim, *Macromolecules*, **29**, 165 (1996).
6. W. Tachelet, S. Jacobs, H. Ndayikengurukiye, and H. J. Geise, and J. Guner, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2364 (1994).
7. Z. Yang, I. Sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993).
8. S. Aratani, C. Zhang, K. Pakbaz, S. Hoyer, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.*, **22**, 745 (1994).
9. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
10. C. Zhang, S. Hoyer, K. Pakbaz, B. Kraabel, H. W. Schmidt, and A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **62**, 35 (1994).
11. Y. Ohmori, C. Morishima, A. Fujii, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L37 (1994).
12. J.-J. Kim, S.-D. Jung, H. S. Roh, and J. S. Ha, *Thin Solid Films*, **244**, 700 (1994).
13. S.-D. Jung, J.-J. Kim, W.-Y. Hwang, and T. Zyung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 281 (1994).
14. S.-D. Jung, J.-J. Kim, and C. K. Choi, *Hwahak Konghak*, **32** (3), 393 (1994).
15. A. R. Brown, N. C. Greenham, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burns, A. Kraft, and A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 46 (1992).