

고분자 정공 전달체로서 PDPMA LB 필름과 Alq₃로 구성되는 유기 발광소자의 특성

오세용[†] · 김형민 · 이창호 · 최정우 · 이희우 · 김형수*

서강대학교 공과대학 화학공학과, 단국대학교 공과대학 화학공학과*

(1999년 8월 16일 접수)

Characteristics of Organic Electroluminescent Device Consisting of PDPMA LB Film as a Polymer Hole Transport Material and Alq₃

Se Young Oh[†], Hyung Min Kim, Chang Ho Lee, Jung Woo Choi, Hee Woo Rhee, and Hyung Su Kim*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail: syoh@ccs.sogang.ac.kr

(Received August 16, 1999)

요약: 고분자 정공 전달체로 LB 기법에 의해 제조한 PDPMA 초박막과 발광층으로 Alq₃를 사용하여 유기 발광소자를 제작하였다. 표면활성제로 arachidic acid를 사용하여 안정한 PDPMA 단분자막을 얻을 수 있었다. PDPMA LB 필름의 두께와 320 nm의 최대 흡광도는 층수의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. ITO/PDPMA LB 필름(19층)/Alq₃/Al로 구성된 유기 적층형 소자는 DC 14 V에서 2500 cd/m²의 높은 회도를 갖는 녹색 빛을 발광하였다. 특히 PDPMA LB 필름의 층이 15로 이루어진 발광소자의 구동전압은 4 V의 매우 낮은 값을 나타내었다. PDPMA LB 필름의 두께 조절 및 분자 배향에 따른 EL 성능에 미치는 영향에 관하여도 검토하였다.

ABSTRACT: Organic electroluminescent (EL) device was fabricated with Alq₃ as an emitting material and PDPMA ultra thin film prepared by Langmuir-Boldgett technique as a polymer hole transport layer. A stable condensed PDPMA monolayer was obtained using arachidic acid as a surface active material. The thickness and absorbance of PDPMA LB film increased linearly with the layer numbers. The organic multilayered device consisted of ITO/PDPMA LB film (19 layers)/Alq₃/Al emitted green light with brightness of 2500 cd/m² at a DC 14 V. Especially, the drive voltage of EL device having PDPMA LB film of 15 layers exhibited the value as low as 4 V. The effects of thickness control and molecular orientation in the PDPMA LB film on EL performance were discussed.

Keywords: organic EL device, PDPMA LB film, thickness control, molecular orientation, EL performance.

서론

저분자 정공·전자 전달체, 염료, 전도성 고분자, 올리고머 등과 같은 유기물로 구성되는 유기 발광소자는 무기물질인 반도체 화합물로 제조된 발광소자에

비해 가볍고 대형면적으로 제작이 용이하며 청·녹·적색의 3원색을 고휘도로 얻을 수 있는 장점 때문에 최근 많은 주목을 모으고 있다. 유기물질에서 electroluminescence (EL) 특성은 안트라센 단결정에서 처음으로 발견된 이후¹ 1987년 Kodak의 Tang에 의

해 ITO/diamine/tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq₃)/Mg:Ag로 구성되는 적층형 구조의 유기 EL 소자에서 높은 발광효율 및 낮은 구동전압이 실현되어 활발한 연구가 진행되었다.²

이와 같은 적층형 구조의 유기 EL 소자는 각층에 증착되는 유기물질의 구조 조절에 따라 캐리어의 주입 및 전달 특성을 개선할 수 있고, 결과적으로 소자의 성능향상이 용이하다는 점 때문에 이에 관련된 많은 연구들이 발표되고 있다. 특히 정공 주입 물질과 정공 전달체로 구성된 유기 EL 소자의 경우 정공 주입 및 전달이 원활하게 진행되어 EL 효율이 향상된다고 알려져 있다.²⁻⁴ 또한 발광소자로 구성되는 물질을 Langmuir-Blodgett (LB) 기법에 의해 초박막으로 제조하여 각 층의 두께 제어 및 분자의 배열에 따라 EL 성능이 향상되었다는 결과들도 보고되고 있다.^{5,6} 이와 같이 발광소자의 성능향상을 꾀하는 연구뿐만 아니라 소자의 내구성 개선 및 다양한 색상을 발광하는 신개념의 유기 EL 소자의 개발에 관한 연구 등도 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹²

이전 연구에서 고분자 정공 전달체로 poly[N-(*p*-diphenylamine)phenylmethacrylamide], PDPMA와 Alq₃를 사용하여 제조한 유기 EL 소자가 기존의 저분자 물질로만 구성된 소자에 비해 내구성이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.¹³ 또한 고분자 정공 전달체의 구조 변화가 발광소자의 성능에 미치는 영향에 관하여도 보고하였다.¹⁴ 본 연구에서는 LB 기법에 의해 제조한 PDPMA 초박막과 Alq₃로 구성되는 유기 EL 소자의 광·전기적 특성에 대하여 조사하였다. 특히 stroke 수에 따라 제어된 분자의 두께 및 dipping 방향으로 배열된 분자의 배향이 유기 발광소자의 성능에 미치는 영향에 관하여 검토하였다.

실험

시약 및 재료. 고분자 정공 전달체로 사용된 PDPMA 고분자(Figure 1)는 측쇄로 triphenylamine기를 갖는 methacrylate 단량체의 라디칼 중합에 의해 제조한 것을 사용하였고, 자세한 중합결과는 이전에 보고하였다.¹⁴ PDPMA 고분자 정공 전달체는 수평균 분자량 18000 전후의 고분자를 사용하

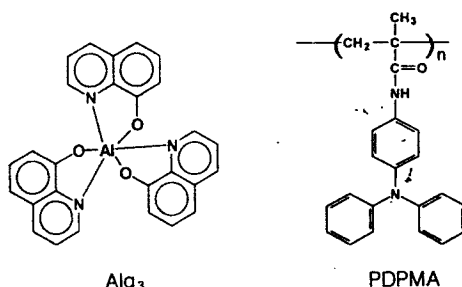


Figure 1. Structures of Alq₃ and PDPMA.

였다. 발광물질로 사용한 Alq₃는 TCI Co.의 특급시약을 구입하여 350 °C, 1×10^{-3} Torr 하에서 승화에 의한 정제 후 사용하였다. 산화전극으로 사용한 aluminum은 Aldrich Co.으로부터 구입한 것으로 정제과정 없이 사용하였으며, 환원전극으로 사용한 ITO 유리는 37% HCl 용액과 magnesium을 사용하여 에칭한 후 과량의 potassium hydroxide가 함유된 강염기의 isopropylalcohol 용액에 1시간 동안 세척시킨 다음 황산처리를 행하였다. 세척시킨 ITO 유리는 18 Ω의 저항을 가지며, LB 막 제조를 위하여 황산과 potassium dichromate 혼합용액에 12시간 동안 침적시켜 친수성 처리를 행한 후 사용하였다. 표면 활성제인 arachidic acid는 Aldrich Chem. Co.의 특급시약을 정제없이 사용하였다.

PDPMA LB 필름 제조. PDPMA 고분자 LB 필름은 circular type trough (NIMA 2000)을 사용하여 제조하였다. 자세한 제조 조건은 다음과 같다. PDPMA 고분자 0.091 g (0.7 mmol)과 표면 활성제인 arachidic acid 0.037 g (0.3 mmol)을 200 mL의 클로로포름에 녹인다. 이 용액을 Milli Q ultra pure purification 장치에 의해 제조된 deionized water (18 MΩ)에 전개시킨 후 친수성 처리한 ITO 유리로 dipping에 의해 LB 막을 누적시킨다. PDPMA LB 막의 누적은 18 °C, 중성 용액에서 행하였으며, 형성된 LB 필름은 Y 형태에 해당된다. 기판에 대한 dipping 속도는 5 mm/min으로 고정하였다.

유기 발광소자의 제작. ITO/PDPMA LB 필름/Alq₃/Al로 구성되는 유기 발광소자를 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 친수성 처리된 ITO 유리 위에 PDPMA LB 필름을 누적시킨 후, 막 위에 Alq₃와

aluminum 순으로 진공 증착시켜 발광소자를 제작하였다. 진공 증착은 1×10^{-5} Torr 이하의 진공 상태에서 ULVAC VPC-260F model을 사용하여 행하였으며, 막 두께의 제어를 위해 CRTM 5000 gauge (ULVAC)를 사용하였다. 증착된 Alq_3 와 aluminum의 두께는 각각 1000 Å이며, PDPMA LB 필름은 9~29층(막의 두께: 200~600 Å)으로 누적시켰다. 제작한 발광소자는 80 °C에서 1시간 동안 숙성시킨 다음 진공 건조시켜 사용하였다.

기기분석. FT-IR 스펙트럼은 MIDAC prospect IR를 사용하여 얻었고, UV-Visible 측정은 JASCO UV 570으로 행하였다. 유기 발광소자의 전류-전압 특성은 Keithley SMU model 236 DC 전원 장비를 사용하여 조사하였다. 또한 photoluminescence와 electroluminescence 스펙트럼은 Acton Spectrapro-300i의 광분석 장비로 얻었고, 휘도는 Minolta VS 100 luminescence meter로 측정하였다. 기판위에 누적된 PDPMA LB 필름의 두께는 PLASMOS SD 2100 ellipsometer를 사용하여 구하였다. LB 필름의 표면은 PSI Auto Probe-CP의 AFM을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

PDPMA LB 필름의 제조. 고분자 정공 전달체로 사용한 PDPMA 고분자는 분자구조에서 친수성과 소수성의 성질이 뚜렷하게 구분되지 않아 단독으로 안정한 LB 필름을 얻기 곤란하였다. 따라서 표면 활성제로 arachidic acid (AA)를 PDPMA에 소량 첨가하여 고분자 복합 LB 필름을 제조하였다. Figure 2에 AA의 함유량에 따른 PDPMA-AA 복합물 단분자막의 π -A isotherm을 나타냈다. 표면 활성제를 첨가한 PDPMA 복합물의 LB 필름은 PDPMA 고분자 단독에 비하여 비교적 안정한 단분자막을 형성하였다. PDPMA-AA LB 필름의 π -A isotherm 결과로부터 누적 압력은 20 mN/m으로 정하였고, PDPMA 고분자와 AA의 물비는 안정한 단분자막이 형성되는 7:3을 최적조건으로 사용하였다. 고분자 정공 전달체로 사용되는 PDPMA-AA LB 필름의 형성여부를 조사하기 위해 각 층에 따른 누적 전이비를 측정하였다. LB 필름을 1~29층까지 Y 형태로

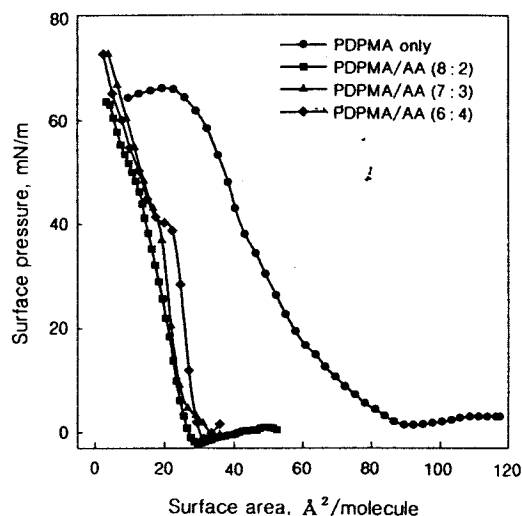


Figure 2. π -A isotherms of PDPMA-AA composites with different mole ratios.

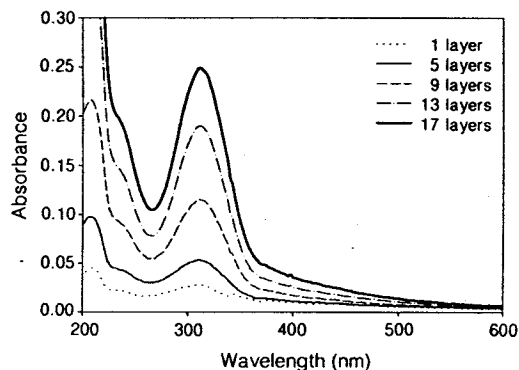


Figure 3. UV-Visible absorption spectra of PDPMA LB films with different layers.

제조하면서 누적 전이비를 조사한 결과 각 층에 따른 누적 전이비의 평균 수치는 90% 전후로 매우 높은 값을 나타냈으며, 결과적으로 PDPMA-AA LB 필름이 균일하게 형성되는 것을 간접적으로 알 수 있었다.

LB 필름의 구조. PDPMA-AA LB 필름의 균일한 누적 정도를 정량적으로 조사하기 위해 UV-Visible 장치를 사용하여 LB 막 층수에 따른 흡광도의 변화를 검토하였다. 이 결과를 Figure 3에 나타내었다. PDPMA 고분자의 최대 흡광 피크는 320 nm

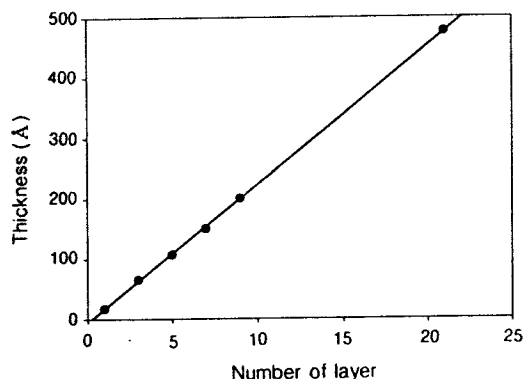


Figure 4. Changes in thickness of PDPMA LB film as a function of number of layer.

에서 나타났고, 이 피크는 고분자 측쇄에 도입된 triphenylamine기의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당된다. PDPMA-AA LB 필름의 층이 증가함에 따라 320 nm에 해당되는 피크의 흡광도가 거의 비례적으로 증가하는 것으로 보아 LB 막이 비교적 균일하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 Figure 4에 나타낸 바와 같이 ellipsometry로 측정된 LB 필름의 두께가 층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하는 결과에서도 막의 균일한 형성을 간접적으로 입증할 수 있었다.

전기적 성질. LB 기법에 의한 필름 제조는 스핀 코팅에 의한 일반적인 방법과 달리 막의 두께를 쉽게 조절할 수 있다. ITO 전도성 유리 전극 위에 PDPMA-AA LB 필름을 9~29층으로 조절하여 ITO/PDPMA LB 필름/Alq₃/Al로 구성되는 유기 발광소자를 제작한 후 LB 필름의 두께에 따른 소자의 current-voltage (I-V) 특성을 조사하였다. 이 결과를 Figure 5에 나타내었다. 유기 발광소자의 I-V 특성으로 소자의 구동전압을 알 수 있으며 이 값으로부터 소자로 구성되는 각 물질의 전달 특성을 간접적으로 평가할 수 있다. 고분자 정공 전달체로 사용한 PDPMA LB 필름의 두께가 감소할수록 발광소자의 구동전압은 12 V에서 4 V로 감소하다 층의 수가 9로 매우 낮아지면 오히려 증가하는 결과를 나타내었다. 이와 같이 발광소자에서 고분자 정공 전달층의 막 두께가 작아지면 schottky 효과에¹⁵ 의해 구동전압이 감소하다가 지나치게 낮아지면 소자의 작동 시 정공 전달물질의 내구성이 현저히 떨어질 뿐만 아

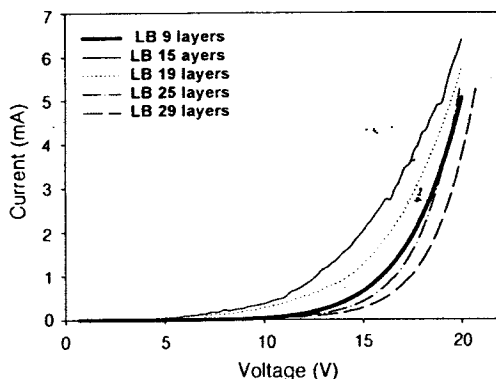


Figure 5. I-V characteristics of ITO/PDPMA LB film/Alq₃/Al device.

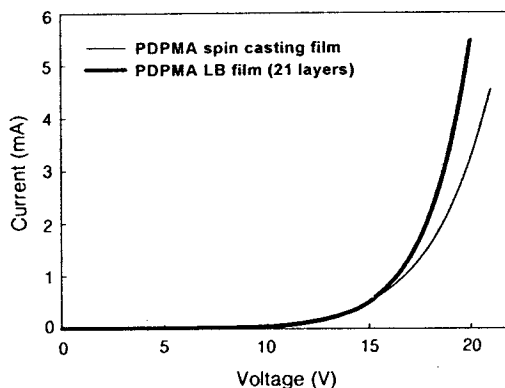


Figure 6. I-V characteristics of ITO/PDPMA spin casting film or PDPMA LB film (21 layers)/Alq₃/Al device.

니라 상대적으로 정공을 전달하는 분자의 수가 적어 발광소자의 총괄 저항은 증가하고 결과적으로 구동전압도 커진다고 생각된다. 스핀 코팅에 의해 제조된 PDPMA 필름을 사용한 유기 발광소자의 최소 구동전압은 8.5 V를 나타내는 반면 LB 기법에 의한 초박막 형태로 PDPMA 필름을 제조함에 따라 매우 낮은 구동전압을 가지는 유기 발광소자의 제작이 가능하였다. Figure 6은 스핀 코팅에 의해 제조된 PDPMA 필름으로 구성되는 발광소자와 동일한 두께를 가지는 PDPMA LB 필름을 사용한 소자의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 두 가지 발광소자의 구동전압은 거의 비슷한 값을 나타내지만 LB 막을 사용한 소자의 전류 값이 전압의 증가에 따라 더욱 빨리

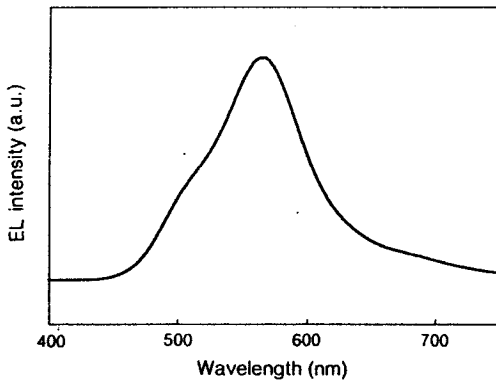


Figure 7. EL spectrum of ITO/PDPMA LB film (19 layers)/Alq₃/Al device.

포화되는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 PDPMA LB 필름의 경우 스핀 코팅한 PDPMA 필름에 비하여 분자의 배열이 dipping 방향으로 진행되기 때문에 막의 저항이 약간 감소하고 따라서 정공 전달능력이 향상되기 때문이라고 생각된다.

발광특성. Figure 7에 ITO/PDPMA LB 필름 (19층)/Alq₃/Al으로 구성된 발광소자의 EL 특성을

나타내었다. 최대 EL 파장은 560 nm에서 나타났고, 선명한 녹색 빛을 발광하였다. 소자의 구동전압은 6 V로 매우 낮았으며, 휘도는 DC 14 V에서 2500 cd/m²의 높은 값을 나타내었다. 특히 PDPMA-AA 복합 LB 막을 고분자 정공 전달층으로 사용한 발광 소자의 휘도가 동일한 두께로 스핀 코팅에 의한 방법으로 제조된 발광소자의 휘도(DC 14 V, 1700 cd/m²)보다 높은 값을 나타내었다. PDPMA LB 필름을 사용한 발광소자가 고분자 정공 전달층에 30% 정도 표면 활성제인 AA가 함유되어 있음에도 불구하고 스핀 코팅에 의해 동일한 두께로 제조된 고분자 정공 전달층으로 구성된 발광소자에 비해 높은 휘도를 가지는 것은 LB 막 분자의 배향이 소자의 효율 향상에 간접적으로 영향을 미치기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 결과로부터 LB 기법에 의해 제조한 PDPMA 초박막을 고분자 정공 전달층으로 사용한 유기 발광소자는 두께 조절에 의해 구동전압을 4 V로 감소시켰을 뿐만 아니라 막 분자의 배향에 따라 소자의 성능도 향상되는 것을 알 수 있었다.

표면분석. 일반적으로 저분자 유기 물질로만 구성되는 유기 발광소자의 경우 대기 중 산소와 수분에

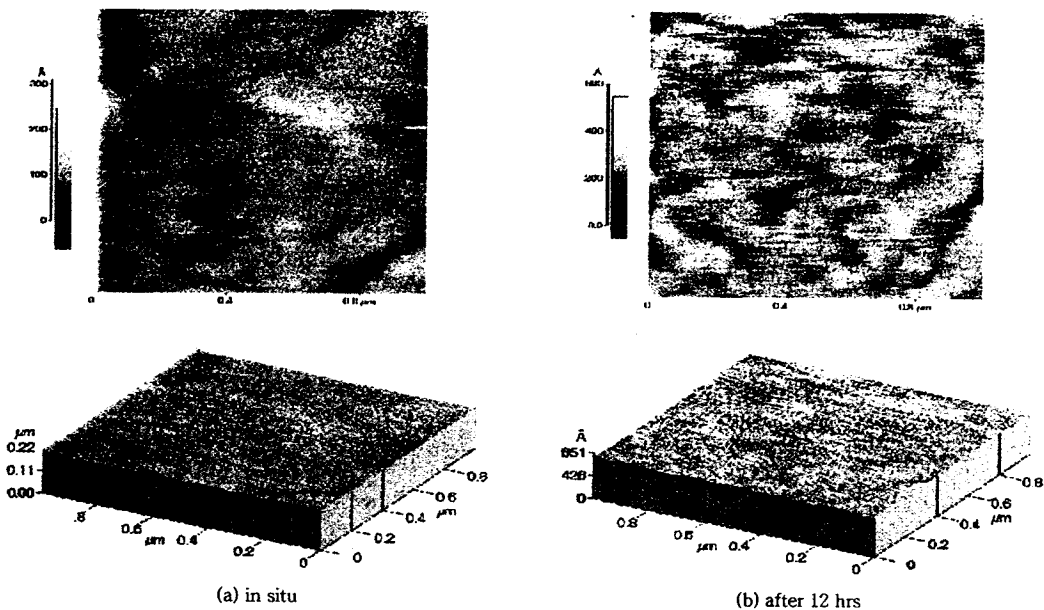


Figure 8. AFM images of PDPMA LB film. (a) in situ and (b) exposure to air for 12 hrs.

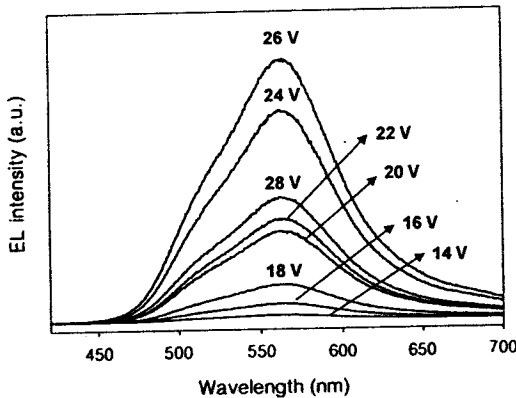


Figure 9. Changes in EL intensity of ITO/PDPMA LB film (19 layers)/Alq₃/Al device as a function of applied voltage.

의한 산화반응 및 재결정에 따른 분자의 응집 때문에 내구성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 고분자 정공 전달체로 PDPMA LB 필름을 사용한 발광소자의 안정성을 검토하기 위하여 대기중에서 시간에 따른 LB 막 표면의 형태변화를 AFM으로 관찰하였다. 이 결과를 Figure 8에 나타내었다. PDPMA LB 필름은 형성 직후 매우 균일한 형태를 나타내었고 대기 중 12시간 경과한 후에도 표면의 변화가 크게 일어나지 않은 것으로 보아 저분자 정공 전달체에 비해 안정한 것을 확인할 수 있었다. 한편 저분자 물질로 구성되는 발광소자는 대기 중에서의 안정성이 떨어지기 때문에 최종적으로 진공 하에서 캡슐 공정에 의해 제조된다. 하지만 발광소자의 구동시 발생하는 주열에 의해 저분자 물질의 재결정에 따른 분자 응집 등으로 소자의 성능이 감소한다. Figure 9는 ITO/PDPMA LB 필름 (19층)/Alq₃/Al로 구성된 발광소자의 구동시 발생하는 열화현상을 검토하기 위해 전압 증가에 따른 소자의 EL 강도의 변화를 조사한 것이다. Figure 9에 나타난 바와 같이 PDPMA LB 막을 사용한 발광소자는 6 V에서 발광하기 시작하여 14 V에서 2500 cd/m²의 밝은 녹색 빛을 나타냈으며 26 V까지 발광 피크의 강도가 증가하다가 26 V 이상의 높은 전압에서는 구동시 발생하는 주열에 의한 열화현상에 의해 급격히 감소하는 결과를 보였다. 이와 같은 결과로부터 PDPMA LB 필름을 고분자 정공 전달체로 사용한 발광소자의 안정성은 저분자로

만 구성된 소자에 비하여 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서 고분자 정공 전달체로 PDPMA LB 필름을 사용하여 제조한 유기 발광소자의 광·전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 표면 활성제로 arachidic acid를 사용하여 PDPMA 고분자의 안정한 LB 단분자 막을 얻을 수 있었다.
2. PDPMA-AA 복합물의 LB 필름은 층수의 증가에 따라 자외선 스펙트럼에서의 흡광도와 두께가 거의 선형적으로 증가하는 것으로 보아 비교적 균일한 막을 형성하는 것을 알 수 있었다.
3. LB 기법에 의한 막 두께의 조절에 따라 15층으로 누적된 PDPMA LB 필름을 사용한 발광소자의 구동전압은 4 V를 나타내었다.
4. ITO/PDPMA LB 필름 (19층)/Alq₃/Al로 구성되는 발광소자는 14 V에서 2500 cd/m²의 휘도를 갖는 녹색 빛을 발광하였다.
5. PDPMA LB 필름을 사용한 발광소자의 I-V 특성과 휘도를 동일한 두께로 스핀 코팅시킨 PDPMA 필름으로 구성된 소자와 비교한 결과 LB 막 분자의 배향이 발광소자의 성능 향상에 어느 정도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
6. PDPMA LB 필름은 AFM에 의한 표면분석에 의해 저분자 정공 전달 물질에 비해 안정성을 가지는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 정보통신연구진흥원 대학 기초 과제 (과제번호: 96057-BT-II1) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. C. Freeman Jr. and C. E. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2678 (1956).
2. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).

3. G. E. Johnson, K. M. Mcgrane, and M. Stolka, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 175 (1995).
4. D. U. Kim, T. Tsutsui, and S. Saito, *Chem. Lett.*, **7**, 587 (1995).
5. A. P. Wu, M. Jikei, M. Kakimoto, Y. Imai, S. Ukishima, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.*, **12**, 2319 (1994).
6. G. Williams, A. J. Moore, M. R. Bryce, and M. C. Tetty, *Thin Solid Films*, **244**, 936 (1994).
7. T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, and E. Ogino, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1868 (1994).
8. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Anderson, T. Hjertberg, and O. Wennerström, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7530 (1994).
9. I. Sokolik, Z. Yang, F. E. Karasz, and D. C. Morton, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3584 (1993).
10. J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai, and K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2124 (1994).
11. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489 (1989).
12. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812 (1992).
13. M. K. Song, J. H. Yoon, K. H. Kim, Y. J. Choi, S. Y. Oh, and H. W. Rhee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 293 (1998).
14. S. Y. Oh, Y. J. Choi, C. H. Lee, J. H. Yoon, J. W. Choi, H. S. Kim, and H. W. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 713 (1998).
15. A. Wu, T. Fujiwara, M. Jikei, M. A. Kakimoto, Y. Imai, T. Kubota, and M. Iwamoto, *Thin Solid Films*, **284**, 901 (1996).