

정공전달고분자와 유기형광염료의 혼합물 박막이 이용된 발광소자의 에너지 전달특성 연구

Studies on the Energy Transfer in LED Containing the Layer made of the Blends of Hole Transporting Polymer and Organic Phosphorescent Dye

김유진^{1,a}, 정 숙¹
(Eugene Kim^{1,a} and Sook Jung¹)

Abstract

Hole transporting polymer(poly[N-(p-diphenylamine)phenylmethacrylamide], PDPMA) was doped with nile red dye at various concentrations to study the influence of doping on the energy transfer during light emitting processes. Organic LEDs composed of ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al as well as thin films of blend(PDPMA-nile red)/Alq₃ were manufactured for investigating photoluminescence, electroluminescence, and current-voltage characteristics. Atomic Force Microscopy was also used to observe surface morphology of the blend films. It was found that such doping significantly influences the efficiency of the energy transfer from the Alq₃ layer to blended layer and the optical/electrical properties could be optimized by choosing the right concentration of the dye molecule. The results also showed a interesting correlation with the morphological aspect, i.e. the optimum luminescence at the concentration with the least surface roughness. When the concentration of nile red was 0.8 wt%, the maximum energy transfer could be achieved.

Key Words : Electroluminescence, Hole transporting polymer, Atomic force microscopy

1. 서 론

최근의 발표에 따르면 유기 단분자 EL 디스플레이는 휘도가 최고 100,000 cd/m²으로 매우 높고, 가장 큰 단점이었던 수명 또한 진공 내에서의 공정과 방어층의 도입으로 많이 개선되어 제품화의 가능성이 가장 높은 디스플레이 방식인 것으로 사료된다. 유기 EL은 다른 디스플레이 방식에 비해 경제성이 매우 높고 제작이 용이하며 디스플레이 구성시 휘도 및 화질의 선명도가 뛰어날 것으로

예측되고[1-3], 제작 방법에 따라서는 유연성을 갖춘 디스플레이의 구현도 가능할 것으로 보여 매우 이상적인 디스플레이 소자라고 할 수 있다. 고분자 EL연구의 경우, 1990년 Cambridge 대학 그룹이 poly(p-phenylene-vinylene)(PPV) 단층 박막으로 캐리어주입형 EL을 관측할 수 있었다고 발표하여[4] 전도성 고분자를 이용한 발광 다이오드의 구현으로 커다란 반향을 불러 일으켰고 UCSB의 Heeger그룹은 칼슘 금속을 이용하여 발광 효율을 현저히 향상시켰다[5]. 이후 알려진 π 공액 고분자의 종류도 계속해서 늘어나고 있고[6], 고분자LED의 연구자 수도 상당히 증가하고 있었다. 한편 1950년대에 Bernanose가 유기색소를 포함하는 고분자 박막에 높은 교류 전계를 인가하면 빛을 발한다는 사실을 발견한 이래[7] 반세기 동안 그 후속 연구가 거의 보이지 않다가, 최근에 들어 유기

1 : 홍익대학교 디스플레이전자공학대학원, 기초과학과
(서울시 마포구 상수동 72-1)

a : Corresponding Author : ekim@hongik.ac.kr

접수일자 : 2004. 7. 30

1차 심사 : 2004. 8. 30

심사완료 : 2004. 10. 4

EL의 연구가 급물살을 타면서 이의 주요 흐름 중에 하나로서 유기 도판트와 유기 반도체물질의 혼합물에서 에너지 전이 현상에 따른 multi-color 발광소자 구동의 물리화학적 메커니즘 및 적합한 도판트의 화학적 구조, 조성 등에 관한 연구가 시도되고 있다.

발광물질에 저분자 도판트를 도핑하여 제작되는 발광소자의 경우는 발광물질의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이에 저분자 도판트의 HOMO, LUMO 준위가 존재해야 하는 조건이 필요하다. 즉 도판트의 LUMO 준위는 발광물질의 LUMO 준위보다 낮아야 하며 도판트의 HOMO 준위는 발광물질의 HOMO 준위 보다 높아야 하는데, 이는 운반자의 원할한 이동을 위한 것으로 전극들에서 주입된 전자와 정공은 발광물질에서 여기자를 형성하고 형성된 여기자가 도판트로 이동하게 된다. 또한 정공 전달물질내에 도판트를 도입하여 효율적으로 에너지 전이가 가능한 발광소자를 제작하기 위해서는 정공 전달물질의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이 뿐만 아니라 동시에 발광물질의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이에 저분자 도판트의 HOMO, LUMO 준위가 존재해야 한다. 본 연구에서 사용된 도판트 분자인 nile red의 경우 그 HOMO, LUMO 준위가 발광물질인 Alq₃와 정공 전달물질인 PDPMA의 HOMO, LUMO 사이에 존재하여 여기자 및 운반자의 이동이 원활히 이루어질 것임을 예상할 수 있다. 발광물질로부터 에너지 전이를 통하여 저분자 도판트 물질로 색전이를 일으키기 위해서는 두 물질의 에너지 준위 조건 이외에도 광학적 측면에서의 조건이 존재하는 데 이것을 spectral overlap이라 한다. 에너지 전이는 발광물질의 발광파장 영역과 도판트의 흡수파장 영역의 중첩된 면적에 대한 함수로 알려져 있다. 따라서 적절한 물질의 선정을 위해서는 에너지 준위의 조건과 spectral overlap의 조건을 동시에 만족하여야 하는데, Nile red의 흡수 파장 영역은 430 nm에서 600 nm 까지의 영역으로 이는 Alq₃의 발광파장 영역과 잘 중첩된다. 따라서 nile red는 발광물질인 Alq₃와 에너지 전이의 조건을 잘 만족할 것으로 예측한다.

본 연구에서는 적층형 소자의 공정 복잡성과 계면의 문제점을 개선하는 방법의 일환으로 기존의 저분자 물질로만 구성된 적층형 구조의 소자에 비해 제작 공정을 간단하게 하면서, 저분자에 비해 기계적, 열적 안정성이 뛰어나고 점성이 큰 고분자 전하전달체(poly[N-(p-diphenylamine) phenylmetha-

crylamide], PDPMA)와 저분자 유기 도판트(nile red)의 유기 혼합물막을 포함하는 색전이 유기 EL 소자를 제작하여 혼합물의 열적 특성과 색전이 EL 소자의 발광특성, 색전이 현상, 광학특성, I-V특성 등을 조사하였다. 또한 Atomic Force Microscopy (AFM)를 이용하여 도판트의 함유량에 따른 통한 형태학적 분석을 수행하였다. 아래 Fig. 1에 혼합물에 사용된 두 분자의 구조를 나타내었다.

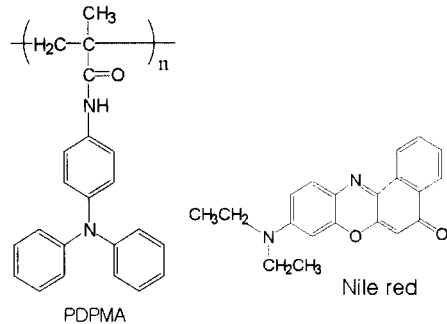


그림 1. Poly[N-(p-diphenylamine)phenylmethacrylamide], PDPMA)와 nile red의 분자구조들.

Fig. 1. Molecular structures of poly[N-(p-diphenylamine)phenylmethacrylamide], PDPMA) and nile red.

2. 실험 방법

고분자 정공 전달체로 사용한 PDPMA는 측쇄로 triphenylamine기를 갖는 methacrylate 단량체의 라디칼 중합에 의해 제조한 것을 사용하였다 [8]. PDPMA 고분자 정공 전달체의 수평균 분자량은 18000 전후였다. 저분자 도판트로 사용한 nile red는 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였고, 발광층물질로 사용한 tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq₃)은 TCI 사의 특급시약을 구입하여 350 °C, 1×10⁻³ Torr 하에서 승화에 의한 정제 후 사용하였다. 산화전극으로 사용한 aluminum은 Aldrich 사로부터 구입한 것으로 정제과정 없이 사용하였으며, 환원전극으로 사용한 전도성 ITO 유리 (2×3 cm²)는 37 % HCl 용액과 magnesium을 사용하여 에칭한 후 과량의 potassium hydroxide가 함유된 강염기의 isopropylalcohol 용액에 1시간 동안 세척시킨 다음 황산처리를 행하였다. 세척한

ITO 유리는 18 Ω의 저항을 나타냈다. 고분자 정공 전달체와 유기 발광물질의 혼합물 제조에 사용한 모노클로로벤젠 용매는 Junsei 사의 1급 시약을 그대로 사용하였다. 그림 2에는 PDPMA, nile red, 그리고 이들의 9:1 혼합물의 DSC 결과를 나타내었다. 적어도 이 농도까지는 이들이 충분히 상용성을 가짐을 볼 수 있다.

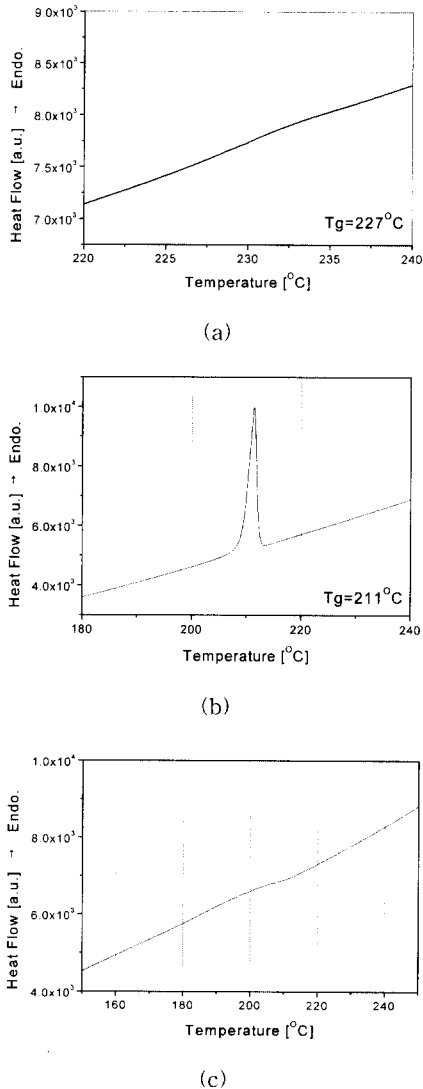


그림 2. DSC 결과.

Fig. 2. DSC thermogram.

(a) PDPMA($T_g = 227^\circ\text{C}$), (b) nile red($T_m = 211^\circ\text{C}$), and (c) PDPMA(9):nile red(1) blend.

ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al로 구성되는 유기 발광소자는 다음과 같은 방법으로 제작하였다. PDPMA-nile red 혼합물박막은 PDPMA의 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.5 wt%, 0.8 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%, 5.0 wt%에 해당되는 nile red가 포함된 모노클로로벤젠 2%용액을 각각 ITO 유리 위에 적하시킨 후 Headway사의 R790 spin coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 30초 동안 회전 도포하여 얻었다. 이를 상온에서 30분 동안 진공건조시켜 약 400 Å 두께의 박막을 얻을 수 있었다. PDPMA-도판트 혼합물 박막의 두께는 Gaentner Scientific사의 L116C ellipsometer를 사용하여 측정하였다. 산화전극인 aluminum의 증착은 1×10^{-5} Torr 이하의 진공 상태에서 ULVAC VPC-260F 증착기를 사용하여 행하였으며 막 두께의 제어를 위해 ULVAC CRTM 5000 gauge를 사용하였고 그 두께는 약 600 Å이 되도록 조절하였다. Aluminum 전극은 1000 Å의 두께로 증착하였다.

PL(photoluminescence, 광발광)과 EL (electroluminescence, 전기발광) 스펙트럼은 Acton spectrapro-300i의 광분석 장비로 얻었고, 휘도는 Minolta LS 100 luminance meter로 측정하였다. 혼합물의 표면 형태의 변화는 PSI Auto Probe-CP의 AFM으로 관찰하였다. 발광물질의 에너지 갭 측정을 위한 UV-Visible 측정은 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 분광기로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

일중항 여기자에 의한 발광 메커니즘의 측면에서는 PL이나 유기전기 발광소자의 EL이 동일하므로 그 특성의 경향이 매우 유사하고, 일반적으로 전기 발광특성의 분석에 앞서 PL특성을 미리 조사하게 된다. 본 연구에서는 발광물질인 Alq₃와 blend(PDPMA-nile red)의 적층형으로 구성된 시료의 PL특성을 조사함으로써 소자 구성 시의 결과를 예측하는데 활용하고자 하였다. Glass위에 Alq₃를 진공증착시킨 후, Alq₃의 최대 흡수파장과 가까운 파장이면서 도판트의 흡수 파장 범위가 아닌 350 nm의 광을 조사하여 PL특성을 검토하였다. Alq₃의 최대 PL파장은 약 550 nm이며, 이 파장은 녹색 빛에 해당된다(그림 3).

먼저 Alq₃가 PDPMA 내에 분산되어 있는박막의 광발광을 조사하였다. PDPMA로부터 nile red로의 에너지전이 현상은 보이지 않았고, 그 발광량은

Alq₃층이 이웃해 있을 때와 비교해서 현저히 줄었다. 그림 4에는 다양한 Nile red농도에서의 blend (PDPMA-nile red)/Alq₃막의 광발광측정결과를 나타내었다. PDPMA에 함유된 Nile red의 양에 따라 PL파장이 변하는 것을 알 수 있었다. Nile red의 함유량이 0.1 wt%일 경우는 Alq₃의 PL파장과 유사한 555 nm에 발광이 강하게 나타내지만 0.8 wt%까지 점차로 함유량이 증가함에 따라 최대 발광 파장이 점차로 Nile red의 발광 파장인 605 nm로 이동하고, 함유량이 더욱 증가하게 되면 다시 Alq₃의 PL파장으로 이동하는 것을 알 수 있다.

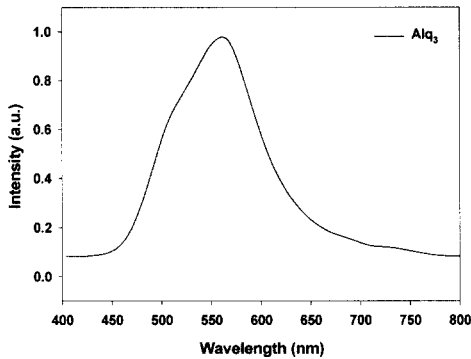


그림 3. Alq₃의 광발광 스펙트럼.
Fig. 3. PL spectrum of Alq₃.

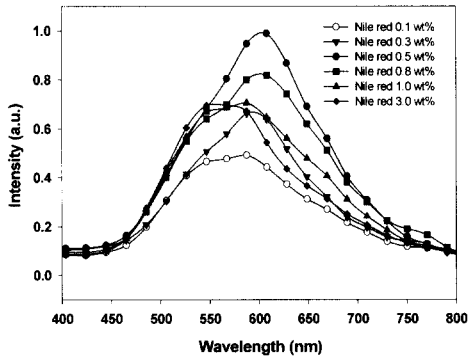


그림 4. Nile red와 PDPMA 혼합물의 광발광 스펙트럼들.
Fig. 4. PL spectra of Nile red doped PDPMA/Alq₃.

Nile red의 양이 너무 많게 되면 Nile red 분자 간의 상호작용에 의하여 일중항-삼중항 교차, 여기자-여기자 용합 등의 비발광 소멸 경로의 확률이 높아져 양자 효율이 낮아진다[9-12]. 따라서 Nile red의 양이 너무 많으면 발광 효율이 떨어지게 되고 Nile red의 양이 너무 적게 되면 발광량이 작아지므로 적절한 양의 Nile red가 포함되었을 때 Alq₃로부터의 에너지 전이가 효율적으로 일어나게 되는 것을 알 수 있었다. 또한 Nile red가 흡수하여 광발광할 수 있는 파장의 광은 조사되지 않고 Alq₃만 반응하여 광발광하는 파장의 빛에서 Nile red의 발광특성이 나타나는 것으로 보아, 에너지 전이가 매우 효과적으로 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

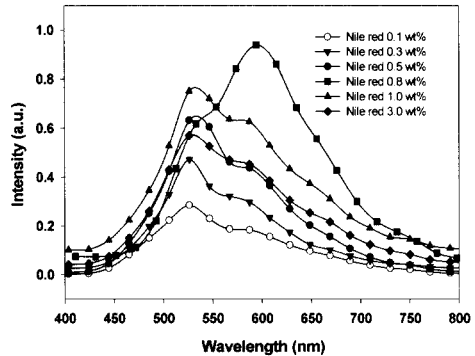


그림 5. ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al 소자의 전기발광 스펙트럼들.
Fig. 5. EL spectra of ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al.

광발광 특성을 검토할 때와 같이 ITO/PDPMA/Alq₃/Al의 적층형으로 구성된 발광소자와 ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al으로 구성되는 발광소자를 제작한 후, 전기 발광 특성을 조사하였다. ITO/PDPMA/Alq₃/Al의 적층형으로 구성된 발광소자의 경우 최대 발광파장이 약 560 nm에서 나타나 최대 PL파장과 유사한 특성을 나타내었다. 그림 4에서 보이는 바와 같이 농도에 따른 전기 발광 결과는 매우 흥미로운 양상을 보인다. ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al로 구성된 소자에서 Nile red 함유량이 0.8 wt%일 때, 발광효율과 발광특성이 가장 높아지는 것을 알 수 있었고 이때 측정된 광의 휘도는 약 1200 cd/m² 정도였다. 최

대 발광과장은 Nile red의 함유량이 0.5 wt%에서 560 nm이나 0.8 wt%에서는 605 nm이고, 그 이상 일 때는 다시 560 nm로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 광발광측정의 결과와 거의 일치하는 것으로, Nile red의 양이 너무 많게 되면 Nile red 분자간의 상호작용에 의한 비발광 소멸의 증가로 발광 효율이 급격히 떨어지게 되고 Nile red의 양이 너무 적게 되면 Nile red의 발광량이 적어지게 되므로, 적절한 양의 Nile red가 포함되었을 때 Alq₃로부터의 에너지 전이가 효율적으로 일어나는 현상을 이의 주요 요인으로 설명할 수 있다. 이 농도에서의 분자간의 평균거리를 계산해 보면 (Nile red의 분자량 318 g/mol과 밀도=1 g/cm³ 이용) 약 4.0 nm가 됨을 알 수 있다.

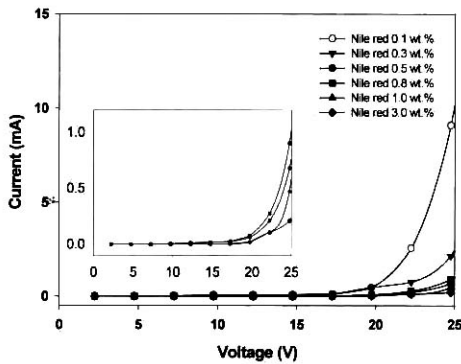


그림 6. ITO/blend(PDPMA-Nile red)/Alq₃/Al 소자의 I-V 특성.

Fig. 6. I-V characteristics of ITO/blend(PDPMA-Nile red)/Alq₃/Al.

일반적으로 유기 EL 소자에서는 전극으로부터 운반자들이 주입될 때 운반자들이 유기물-금속간의 계면에 있는 에너지 장벽을 넘거나 tunneling해야 한다. 전압에 따른 전류밀도 특성이 비선형적이라는 것로부터 에너지 장벽의 존재를 확인할 수 있고 구동전압을 조사할 수 있다[13]. ITO/blend(PDPMA-도판트)/Alq₃/Al로 이루어진 발광소자의 도판트의 함유량에 따른 구동전압의 변화를 살펴보기 위하여 전류-전압 특성을 도판트에 의해 도핑되지 않은 경우와 도핑된 경우에 대하여 각각 조사하였다. ITO/PDPMA/Alq₃/Al의 적층형으로 구성된 발광소자의 전류-전압 특성에서는 구동전압이 약 9 V로 나타났다. 그림 6에 나타난 ITO/

blend (PDPMA-Nile red)/Alq₃/Al로 구성된 소자의 경우 Nile red의 함유량이 0.1 wt%일 경우 구동전압이 가장 낮게 나타났고 이 후 Nile red의 함유량이 점차로 증가할수록 구동전압도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 소자 구성시 고분자 정공전달물질 내에 적절한 양 이상의 도판트가 첨가될 때 도판트가 차지하게 되는 공간으로 인한 고분자 정공전달물질의 구조 변화와 도판트 주변에서 형성될 수 있는 states로 인한 정공의 trap등의 원인으로 인하여 정공의 원활한 전달이 방해받는 것에 의한다고 사료된다.

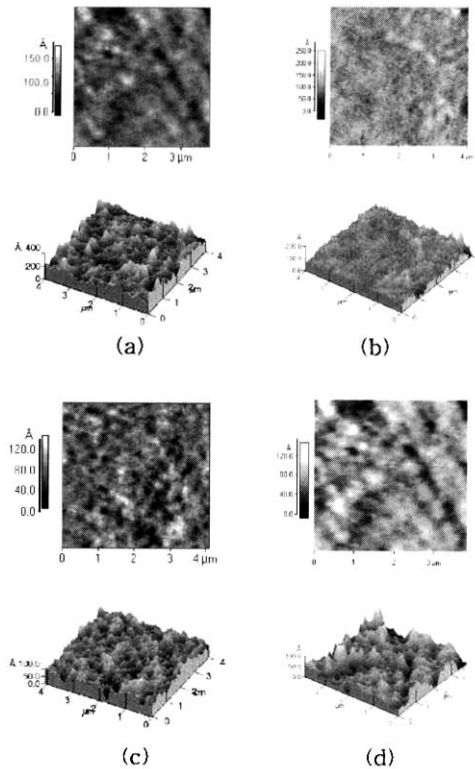


그림 7. Nile red와 PDPMA 혼합물 박막의 AFM 사진.

Fig. 7. AFM images of Nile red doped PDPMA films.

(a) Nile red 0.3 wt%, (b) Nile red 0.5 wt%
(c) Nile red 0.8 wt%, (d) Nile red 1.0 wt%

고분자 정공전달층과 각 dopant와의 혼합으로 구성된 소자의 표면특성(모폴로지)을 dopant의 함유량에 따라 비교하기 위하여 atomic force micro-

scope(AFM)측정을 수행하였다. 본 실험에서는 가로, 세로 각각 5 μm 내외의 범위에서, 비접촉 방식(non-contact mode)을 사용하여 유기박막의 표면을 관찰하였다. 그림 7에서는 nile red를 여러 가지 농도로 doping 했을 때의 표면상태를 2차원과 3차원 이미지로 보여주고 있다.

표 1. nile red 함량에 따른 PDPMA막의 최고, 최저, 평균 거칠기.

Table 1. Maximum, minimum and average roughness of the PDPMA films.

wt% of nile red	minimum	maximum	average roughness
0.0	9.9	20	15.0
0.1	13.0	27	20.0
0.3	15.0	30	22.5
0.5	3.0	14	8.5
0.8	5.4	15	10.2
1.0	14.0	26	20.0
5.0	16.0	30	23.0
10.0	15.0	35	25.0
30.0	25.0	49	37.0

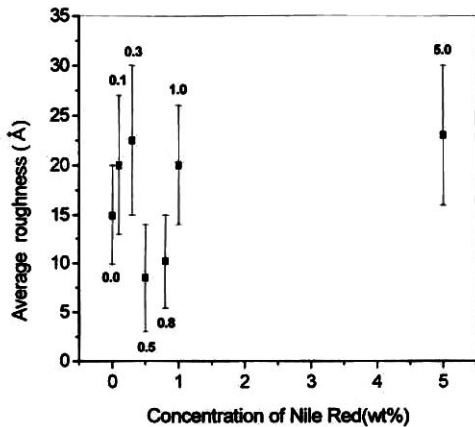


그림 8. Nile red와 PDPMA 혼합물의 평균 거칠기.
Fig. 8. The average roughness of the nile red doped PDPMA films.

흥미롭게도 그림 7에서 보면 0.5 wt%와 0.8 wt%일 때의 막이 표면의 거칠기가 낮으며 그레인 (grain)의 크기가 균일하게 나타남을 볼 수 있다.

여러 가지 nile red농도에서의 박막 각각의 표면의 폭지와 골짜기간의 높이 차이의 평균 거칠기 (average roughness)를 표 1에 나타내었다. 이로부터 dye의 농도가 0.5 wt%일 때가 가장 표면이 균일한 것을 확인할 수 있다. 그림 8에서 각 조성에 따른 평균 거칠기의 평균값과 높이 차이의 최대 및 최소 값을 나타내었다. 이러한 양상은 반복된 실험 결과 재현성 있게 발견되었다. 또한 이는 nile red의 0.5 wt% 박막에서 최대의 광발광을, 0.8 wt%에서 최대의 전기 발광을 나타낸 결과와 대체로 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

1. 저분자 발광체인 Alq₃의 최대 PL과장은 550 nm 인데, blend(PDPMA-nile red)/Alq₃로 구성된 소자의 PL과장은 nile red의 함유량이 0.1 wt%에서부터 0.8 wt%까지 증가함에 따라 555 nm에서부터 nile red의 최대 PL과장인 605 nm로 이동하였고, 함유량이 0.8 wt%를 넘게 되면 다시 Alq₃의 과장으로 이동하였다.
2. ITO/blend(PDPMA-nile red)/Alq₃/Al로 구성된 소자의 최대 EL 발광 과장은 nile red의 함유량에 따라 광발광측정결과와 유사한 경향을 나타내었으며 0.8 wt% 일 때 605 nm에서 최대 휘도를 나타내었고, 에너지 전이가 효율적으로 진행되었다.
3. Nile red의 혼합비율에 따른 위의 결과들과 표면 모폴로지상의 특성 사이에 표면 거칠기가 작은 농도에서 최대의 전기 발광을 보이는 일정한 상관관계가 존재함을 발견하였다.
4. Nile red의 함유량이 낮을 때 구동전압이 가장 낮게 나타났고 함유량이 증가할수록 구동전압도 점차 증가하였다.

참고 문헌

- [1] 정동희, 김상걸, 홍진웅, 이준웅, 김태완, “버퍼층과 음전극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율”, 전기전자재료학회논문지, 16권, p. 409, 2003.
- [2] 임은주, 이기진, 한우미, 이정윤, 차덕준, 이윤산, 김진태, “정공 주입층 Copper(2)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구”, 전기전자재료학회논문지, 16권,

- p. 113, 2003.
- [3] 노병규, 강명구, 오환술, “다층 구조 백색 유기발광소자의 제작 및 특성 분석에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 15권, p. 429, 2002.
- [4] 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, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature*, Vol. 347, p. 539, 1990.
- [5] D. Braun and A. J. Heeger, “Visible light emission from semiconducting polymer-diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, p. 1982, 1991
- [6] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, “Electroluminescence in conjugated polymers”, *Nature*, Vol. 397, p. 121, 1999.
- [7] A. Bernanose and M. Conye, “Electroluminescence in crystalline films of acridine orange and quinacrine”, *J. Chim. Phys.*, Vol. 50, p. 64, 1953.
- [8] H. W. Rhee, M. K. Song, J. H. Yoon, K. H. Kim, Y. J. Choi, and S. Y. Oh, “Organic electroluminescent devices using a polymer hole transport material”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 316, p. 293, 1998.
- [9] W. Tachelet, S. Jacobs, H. Ndayikengurukiye, H. J. Geise, and J. Gruner, “Blue electroluminescent devices with high quantum efficiency from alkoxy-substituted poly(para-phenylene vinylene)-trimers in a polystyrene matrix”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, p. 2364, 1994.
- [10] B. Hu, Z. Yang, and F. E. Karasz, “Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, p. 2419, 1994.
- [11] H. Vestwever, R. Sander, A. Greiner, W. eitz, R. F. Mahrt, and H. Bassler, “Electroluminescence from polymer blends and molecularly doped polymers”, *Synth. Metals*, Vol. 64, p. 141, 1994.
- [12] Kang, I. N., Hwang, D. H., and Shim, H. K., “Highly improved quantum efficiency in blend polymer LEDs”, *Macromolecules*, Vol. 29, p. 165, 1996.
- [13] T. H. Jung, “유기물-고분자 전기발광 디스플레이”, *Polymer Science and Technology(한국고분자학회)*, 7권, p. 698, 1996.