

고기능 EL 소자용 고분자/유기 재료의 합성 및 전기 광학적 특성

1. 도포법에 의한 EL 소자의 특성

박 이 순[†] · 신 경 석

경북대학교 고분자공학과

(1995년 8월 5일 접수)

Synthesis of Improved Polymer/Organic Materials for Electroluminescence Device and Electro-Optical Characteristics

1. Characteristics of EL Device by Doped Polymer Method

Lee-Soon Park[†] and Kyoung-Seok Shin

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

(Received August 5, 1995)

요 약 : N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)를 정공 수송제, tris(8-quinolinolato)aluminum(III) (Alq_3)를 전자 수송제 및 발광제로 사용하여 도포법에 의해 유기 ELD를 제조하였으며, 고분자 매트릭스 재료 및 이들의 제조 공정이 EL 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 고분자 매트릭스로서는 poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycarbonate (PC) 및 poly(vinyl carbazole) (PVK)를 사용하였다. 도포법에 의한 정공 수송층의 형성방법으로는 spin coating법과 film casting법을 비교하였으며, film casting법에 의한 정공 수송층의 형성에 있어서 용매로는 고분자에 대한 용해도가 크고 휘발성이 너무 높지 않은 dichloroethane, 그 농도는 TPD/polymer의 종류에 관계없이 0.005 wt%, film casting 온도는 30°C에서 가장 안정된 EL 소자가 얻어졌다. 고분자 매트릭스의 종류에 있어서는 $\text{PMMA} < \text{PC} < \text{PVK}$ 의 순서로 EL intensity가 증가함을 확인하였고, PVK를 고분자 매트릭스로 사용한 EL 소자의 경우 11 V의 전압에서 1,044 cd/m^2 의 최대 휘도를 얻었다.

Abstract : Organic thin film electroluminescence devices were fabricated using by molecularly doped method with N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) as a hole transport agent, tris(8-quinolinolato) aluminum(III) (Alq_3) as an emitting and electron transport agent, and poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycarbonate (PC) and poly(vinyl carbazole) (PVK) as polymer matrices. The effect of polymer matrix and hole transport layer fabrication method of EL devices on the electroluminescence characteristics were examined. Spin coating and film casting method were compared for the formation of molecularly doped hole transport layer. The highest intensity and stability of EL device was obtained by film casting method using dichloroethane as a solvent at a polymer/TPD concentration of 0.005 wt% and film casting temperature of 30°C. The electroluminescence intensity increased in the order of $\text{PMMA} < \text{PC} < \text{PVK}$ as polymer matrix and maximum luminance of 1,044 cd/m^2 was obtained at a voltage of 11 V in the EL device consisted of ITO/PVK : TPD/ Alq_3 /Mg (PVK/TPD=30/70).

Keywords : organic thin film, electroluminescence devices, molecularly doped hole transport layer, spin coating method, film casting method.

서 론

최근 멀티미디어 기기의 보급과 더불어 효율적인 시각표시기에 대한 요구가 증대되고 있다. 현재 컴퓨터의 모니터로 주로 사용되고 있는 CRT (cathod ray tube)는 크기 및 무게 등의 제약으로 인해 향후 평판 표시기로 대체되리라 예상되고 있다.¹⁻⁶ 전계 발광 표시소자(electroluminescence device, ELD)도 이 중의 하나로서 ZnS·Mn과 같은 무기형광체를 발광 중심으로 하는 무기 ELD와 유기물 혹은 고분자 재료를 사용 비교적 낮은 전압 하에서 carrier인 전자와 정공의 재결합에 의해 발광되는 유기 ELD로 나누어 진다. 전자의 경우 상품화된 소자가 생산되고 있으나 후자는 1987년 Tang 등이 유기물 정공 수송층과 유기 금속 착염을 발광층으로 한 박막구조의 유기 ELD를 제작하여 15 V 이하의 저전압에서 1,000 cd/m² 정도의 높은 휘도를 얻을 수 있음을 보고한 뒤 활발한 연구가 진행되고 있다.¹ 이러한 유기 전계 발광 소자는 유기물의 결정화로 인한 층간 구조의 변형으로 장기 사용에 문제가 있으므로,⁷ 유기 재료의 고분자화 내지는 유기 재료를 고분자 매트릭스에 분산시킨 도포법이 연구되고 있다.⁸⁻⁹ 본 연구에서는

N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)를 정공 수송제, tris(8-quinolinolato)aluminium(III) (Alq₃)를 전자 수송제 및 발광제로 사용하여 도포법에 의해 유기 ELD를 제조하였으며 고분자 매트릭스 재료 및 이들의 제조 공정이 EL 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

실 험

시 약. 고분자 합성에 사용된 N-vinyl carbazole은 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이

사용하였고, methyl methacrylate, tetrahydrofuran 등은 시약급을 CaH₂로 탈수한 다음 사용 직전 증류하여 사용하였다. 개시제로 쓰인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Wako사의 시약급을 메탄올에 녹여 재결정에 의해 정제하여 사용하였다. Hole 수송제인 TPD, 전자 수송제 및 발광제로 사용된 Alq₃는 Tokyo Kasei사의 시약급을 그대로 사용하였으며, 용매로 쓰인 dichloromethane (DCM), dichloroethane (DCE) 및 메탄올도 시약급을 그대로 사용하였다. 음극 전극 형성에 쓰인 마그네슘(Mg)은 High Purity Chemical사의 순도 99.9% 이상의 제품을 사용하였다. 그리고, 고분자 매트릭스 재료로 사용된 polycarbonate는 General Electric사의 상품명인 Lexan 141을 사용하였다.

고분자 매트릭스 재료의 합성 및 분자량 측정.

PMMA의 합성 : 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) (0.2 mol%)을 개시제, THF를 용매로 사용하여 자유 라디칼 용액 중합법(단량체 농도 : 15%)으로 60°C로 고정된 water bath를 이용하여 질소 기류하에서 5시간 중합하였다. 생성된 중합체는 메탄올에 침전시켜 분리 정제한 후 진공 건조시켜 사용하였다.

PVK의 합성 : AIBN (0.05 mol%)을 개시제, THF를 용매로 사용하여 N-vinyl carbazole 단량체를 자유 라디칼 용액 중합법(단량체 농도 : 35%)으로 85°C로 고정된 water bath를 이용하여 질소 기류하에서 4시간 중합하였다. 생성된 poly(vinyl carbazole) (PVK) 중합체는 메탄올에 침전시켜 분리하고 진공 건조 후 사용하였다.

합성된 PMMA, PVK 및 상품명 polycarbonate (Lexan 141)의 분자량은 Waters사 styragel HR 5E column을 사용하여, 410 differential refractometer와 510 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. 흐름속도 1.0 mL에서 THF를 용

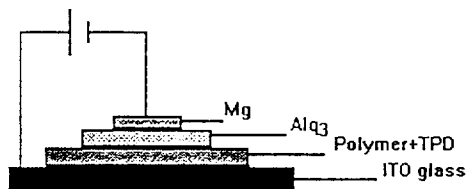
매로 사용하고, 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 중합체의 수 평균, 중량 평균 분자량 및 다분산 지수를 구하였다.

유기 ELD 소자의 제작 및 EL 특성 측정.

도포법에 의한 유기 ELD 소자의 제작 : $30 \Omega/\square$ 의 면저항(sheet resistance) 및 1.08 mm의 두께를 가지는 ITO (indium-tin-oxide) 유리를 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 의 크기로 자른 후, NaOH 35 wt%의 수용액을 사용하여 음극(Mg전극)이 들어갈 부분 만큼 전기 분해법으로 ITO층을 에칭하였다. 음극 부분이 패터닝된 ITO 유리를 아세톤, 메탄올, isopropyl alcohol/DI water=1/1 혼합액의 순서로 5분 간씩 초음파 세정기(새한 Ultrasonic사 제작)로 세정한 후 탈이온수로 세척하고 질소 가스를 blowing하여 건조하였다. 세정이 된 ITO 유리위에 TPD/고분자의 비율을 70/30(wt%)으로 하고 DCE용매에 0.005 wt%의 농도로 용해시킨 TPD/고분자 매트릭스/DCE 용액을 고르게 적정한 다음 petri dish를 이용하여 30°C 에서 8시간 정도로 용매를 서서히 증발시켜 정공 수송층을 박막으로 casting 하였다. 다음 진공증착기(thermal evaporator system KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 저항 가열법으로 Alq_3 를 $3\text{--}5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 성장속도로 넓이 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 크기위에 $500 \text{ \AA}$ 의 두께로 진공증착 하였다. 그리고 E-beam법으로 Mg전극을 직경 0.7 cm의 원형 크기 위에 $20 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 성장속도로 $4,000 \text{ \AA}$ 의 두께로 진공증착 하였다. 증착 동안에 진공도는 1.5×10^{-5} torr, substrate는 상온을 유지하였다. 발광층과 전극 이외의 부분을 DCM용매로 제거한 다음 silver epoxy paste 및 에나멜 코팅된 동선을 사용하여 ITO 부분을 양극으로, 그리고 Mg층을 음극으로 연결하였다. 이와같이 제조된 유기 ELD의 구조 및 TPD, Alq_3 의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

휘도(Luminance) 및 전류측정 : DC전원(0-60 V) (Dual DC Regulated Power Supply, Model HC-2330A, Hyun Chang Product Co. Ltd)과 pulse(1 kHz, 50% duty cycle)의 구형파

(a) EL Device



(b) Material

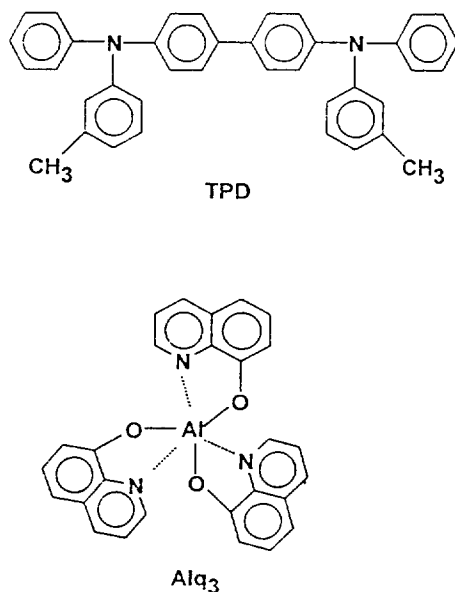


Fig. 1. EL device by molecularly doped polymer method and structure of TPD and Alq_3 .

전원을 인가하여 측정을 행하였으며 전류측정은 Model 8902A digital multimeter (Hyun Chang Product Co. Ltd)를 사용하였고, 휘도측정은 Minolta사 luminance meter LS-100에 close-up lense (No. 110, $\phi=40.5 \text{ mm}$)를 부착하여 상온, 질소 기류하에서 발광소자로부터 20 cm 떨어진 곳에서 측정하였다.

PL (Photoluminescence) 측정 : PL은 spectrofluorophotometer RF-500(Shimadzu)을 사용하여 측정하였으며 석영 cell을 사용하였고 용매는

LCM을 사용하였다. 그리고 Alq₃, TPD의 농도는 모두 0.1%로 하였다.

EL(Electroluminescence) 측정: EL 측정은 OMA4 CCD detector가 부착된 optical multichannel analyzer (EG & G. PARC. USA)를 사용하여 측정하였다.

ITO Glass의 Transmittance 측정: ITO glass의 투과율은 color difference meter (Topscan TC-1800W, Japan Tokyo Denshoku)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1987년 Tang 등이 aromatic diamine을 정공 수송제, Alq₃ 금속착염을 전자 수송제 겸 발광제로 하여 제작한 박막의 2층 구조 유기 EL소자는 양호한 발광효과를 나타내었으나 수명이 100여시간 정도로 짧은데 문제점이 있었다.¹ 이것은 EL 소자에 on-off 상태가 반복됨에 따라 유기물의 결정화가 진행되어 층간 접촉면이 손상되기 때문으로 알려져 있다.³ 따라서 본 실험에서는 도포법에 의한 유기 ELD에 있어서 고분자 매트릭스의 종류 및 제조 공정이 유기 EL 소자에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

고분자 매트릭스 재료의 합성 및 분자량 측

정. 고분자 매트릭스 재료로서 PMMA 및 PVK의 합성 조건에 따른 분자량 변화를 Table 1에 나타내었다.

분자량은 AIBN 개시제의 농도를 변화시킴으로써 조절 가능하였으며, 고분자 시료들 중에서 도포법에 의한 EL 소자 제조에 사용된 고분자 매트릭스 재료들의 종류 및 분자량을 Table 2에 정리하였다.

도포법에 의한 정공 수송층의 형성. 유기 EL 소자의 제조에 있어서 발광제, 정공 혹은 전자 수송제 등을 고분자 용액에 분자 수준으로 분산시킨 다음 용매를 증발시킴으로써 박막화하는 방법을 도포법이라고 하며 몇 가지 방법이 알려져 있다. 도포법에 의한 유기 EL 소자의 제조에 있어서 pin hole이 없고 균일한 두께의 박막을 형성하는 것이 중요하다. 이를 위하여 spin coating법 및 film casting법을 비교하였으며 dip coating법은 두께의 평활성 면에서 불리하므로 제외하였다.

Spin Coating법. 고분자 매트릭스 재료로서 PMMA, 용매로서 DCM을 선정하고 PMMA의 농도를 달리하면서 spin coating법으로 TPD를 포함한 정공 수송층을 형성하였다. 그위에 Alq₃ 발광층 및 Mg 금속 전극을 진공 증착 하여 유기 EL 소자를 제조하였으며 소자의 특성을 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Synthetic Conditions and M_w Data of PMMA and PVK

Polymer	PMMA					
Synthetic Conditions	AIBN	0.1mol%	0.2mol%	0.3mol%	0.4mol%	0.5mol%
	THF	22.67g	22.67g	22.67g	22.67g	22.67g
	Monomer	4g(15wt%)	4g(15wt%)	4g(15wt%)	4g(15wt%)	4g(15wt%)
M_w Data	$M_n \times 10^{-4}$	7.06	4.88	4.21	4.13	3.78
	$M_w \times 10^{-4}$	12.15	8.92	6.75	6.88	6.11
	PDI(M_w/M_n)	1.72	1.83	1.60	1.67	1.61
Polymer	PVK					
Synthetic Conditions	AIBN	0.05mol%	0.1mol%	0.2mol%	0.3mol%	0.5mol%
	THF	3.71g	5.57g	5.57g	5.57g	4.67g
	Monomer	2g(35wt%)	3g(35wt%)	3g(35wt%)	3g(35wt%)	3g(35wt%)
M_w Data	$M_n \times 10^{-4}$	2.83	2.27	1.95	1.81	1.42
	$M_w \times 10^{-4}$	5.73	5.03	4.63	4.33	3.80
	PDI(M_w/M_n)	2.02	2.21	2.37	2.39	2.66

Table 2. Polymers Used in the EL Device and Their Molecular Weight

Molecular Weight Data	Polymer Matrix Materials		
	PMMA	PVK	PC
$M_n \times 10^{-4}$	4.88	2.84	2.74
$M_w \times 10^{-4}$	8.92	5.73	5.04
PDI(M_w/M_n)	1.83	2.02	1.84

Table 3. Characteristics of EL Device Fabricated by Spin Coating Method

PMMA/DCM(wt%)	4	3	2	1	0.5
PMMA/TPD(wt ratio)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Thickness(Å)	9,500	7,500	4,000	2,000	-
ELD Test	nw ^a	nw	nw	13(V)	8(V)

nw^a : not working.

여기에서 박막의 두께는 5회 측정치의 평균으로서 TPD/PMMA 정공 수송층의 두께이며 PMMA/DCM 용액의 농도를 0.5 wt%로 할 경우 오차가 커 α -step으로는 측정이 어려웠다. Alq₃ 발광층 및 Mg 금속전극의 두께는 진공증착법으로 각각 500 Å 및 4,000 Å으로 고정하였다. 제조된 EL 소자의 측정 결과에서 보듯이 EL 소자가 작동하는 문턱 전압은 TPD/PMMA 정공 수송층의 두께가 2,000 Å인 경우 13 V이었고, PMMA/DCM의 농도를 0.5 wt%로 내릴 경우 문턱 전압이 8 V로 낮아졌으나 전압을 그 이상 증가시킬 경우 바로 전극 층으로부터 작은 반점이 생성되어 면적이 증가되면서 소자의 단절이 관찰되었다. 따라서 spin coating법에 의한 EL 소자의 제작은 단시간에 박막을 얻을 수 있는 장점이 있으나, spin coating시 pin hole의 발생 및 hole 수송층의 박막화에 문제가 있음을 알 수 있었다.

Table 4. Characteristics of EL Device Fabricated by Film Casting Method

Casting Solution	Condition	Concentration(wt% of TPD/PMMA = 1/1)			
TPD/PMMA/DCM	20°C, 15hr	0.1	0.05	0.01	0.005
ELD Test		nw ^a	nw	nw	5-10(V)
TPD/PMMA/DCE	20°C, 15hr	0.1	0.05	0.01	0.005
ELD Test		nw	nw	nw	nw
TPD/PMMA/DCE	30°C, 15hr	0.1	0.05	0.01	0.005
ELD Test		nw	nw	7-14	5-17

nw^a : not working.

Film Casting법. 세정, 전극 형성 부위 등 전처리가 완료된 ITO 위에 TPD/고분자/용제 희박 용액을 적가한 다음 이를 petri dish내에 수평으로 위치시킨 후 일정 온도에서 용매를 서서히 증발시켜 박막의 정공 수송층을 형성하였다. 여기에서 정공 수송체인 TPD/고분자의 비율은 1:1로 고정하고 용매에 대한 TPD/고분자 혼합물의 농도를 0.1 ~ 0.005 wt%의 범위로 변화시켰다. 이렇게 얻어진 정공 수송층 위에 진공 증착기를 사용 Alq₃를 약 500 Å의 두께로 증착시키고 금속 전극으로 Mg를 약 4,000 Å의 두께로 증착한 다음, 가는 동선과 silver epoxy paste를 사용하여 lead선을 부착하여 EL 소자를 제조하였다.

Table 4의 film casting법에 의한 EL 소자의 제조 조건 및 EL 측정으로부터 TPD/PMMA/DCM 용액을 사용 20°C에서 film casting한 경우 제조된 EL 소자는 0.005 wt% 농도를 제외하고는 EL 발광을 나타내지 않았으며 0.005 wt%의 경우도 발광을 보이는 문턱 전압은 5 V이었고 약 10 V로 전압을 증가시켰을 때 소자의 단락이 관찰되었다. 이것은 DCM 용매의 증발 속도가 빨라 정공 수송층의 형성시 pin hole이 발생한데 기인한 것으로 생각되었다. TPD/고분자/DCE 용액의 경우 film casting 온도 20°C에서 제작된 EL 소자들은 모두 발광을 나타내지 않았다. Film casting 온도를 30°C로 하고 DCE 용매에 대한 TPD/고분자의 농도를 0.01 ~ 0.005 wt% 범위로 했을 때 발광이 관찰 되었으며 정공 수송층의 두께가 얇은 0.005 wt% 농도에서 발광에 필요한 문턱 전압이 낮아짐을 알 수 있었다.

매트릭스 고분자의 종류에 따른 유기 EL 소자의 발광 특성. Hole 수송층의 형성에 있어서 DCE를 용매로 하고 TPD/고분자/용제 용액의 농도 및 film casting 온도를 각각 0.005 wt%, 30℃로 고정하고, Alq₃를 500 Å, Mg를 4000 Å으로 진공 증착하여 제조된 EL 소자에 pulse 구형과 전원을 인가하여 매트릭스 고분자의 변화에 따른 유기 EL 소자의 발광 특성을 조사하였다. 휘도는 상온, 질소 기류하에서 소자로부터 20 cm 떨어진 곳에서 Minolta사의 LS-100 휘도계로 측정하였다.

Fig. 2에 TPD와 Alq₃를 각각 DCM에 용해하고 석영 cell에 넣어 측정한 photoluminescence 스펙트럼 및 ITO/PMMA : TPD/Alq₃/Mg로 제조된 EL 소자의 electroluminescence 스펙트럼을 나타내었다. TPD의 경우 410 nm, Alq₃의 경우 510 nm 그리고 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Mg로 제작된 EL 소자 경우 520 nm 부근에서 PL 및 EL 스펙트럼의 피크가 나타남이 관찰되었으며 이로부터 EL 소자의 발광이 Alq₃로부터 일어남을 알 수 있었다.

Fig. 3은 고분자 매트릭스의 종류에 따라 제조된 EL 소자의 luminance-voltage 관계를 나타낸

다. 각 EL 소자는 DCE 용매를 사용하여 film casting법으로 제조되었으며 고분자/TPD의 무게비를 30/70 wt% 그리고 DCE에 대한 고분자/TPD의 농도를 0.005 wt%로 고정하였다. Fig. 3에서 휘도는 전압에 비례함을 알 수 있으며 고분자 매트릭스의 종류에 관계없이 모두 3 V 정도의 낮은 전압에서 발광이 시작되었으며 11 V에서 최도를 나타내었다. 11 V의 동일 전압에서 비교할 경우 PVK는 maximum luminance가 815 cd/m², PC는 615 cd/m², PMMA의 경우는 190 cd/m²의 값을 나타내었다.

EL 소자의 제조에 사용된 ITO glass의 투과율을 Table 5에 나타내었다. Fig. 3의 luminance-voltage plot에서 휘도 값은 LS-100 휘도계의 수

Table 5. Transmittance of ITO Glass

Wavelength (nm)	Transmittance (%)	Wavelength (nm)	Transmittance (%)
400	87.57	520	77.71
420	85.56	540	77.13
440	83.68	560	76.95
460	81.31	580	76.63
480	79.71	600	77.27
500	78.51	620	76.84

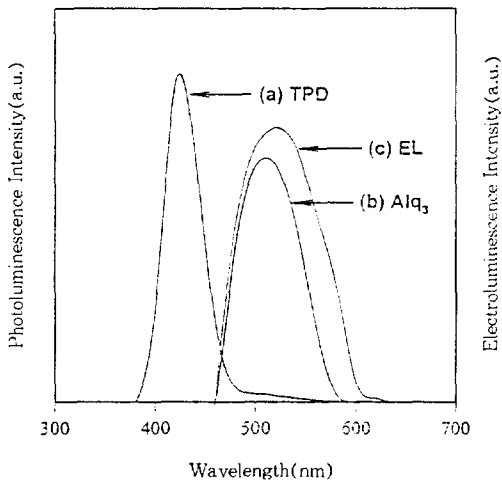


Fig. 2. Photoluminescence(PL) spectrum of (a) TPD and (b) Alq₃ and (c) electroluminescence(EL) spectrum ITO/TPD : PMMA/Alq₃/Mg EL cell.

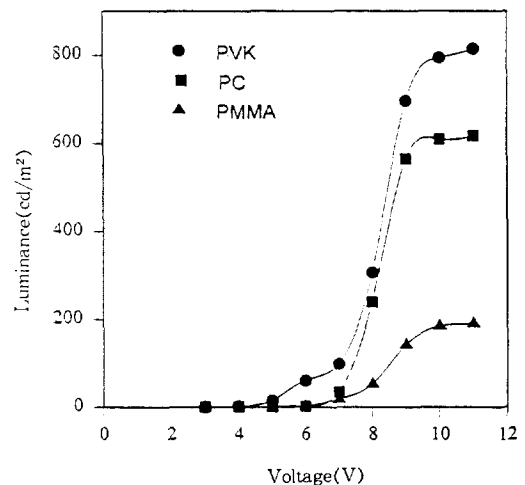


Fig. 3. Luminance-voltage characteristics of ITO/TPD : polymer/Alq₃/Mg EL cells ; ● PVK, ■ PC, ▲ PMMA as polymer matrix in the hole transport layer.

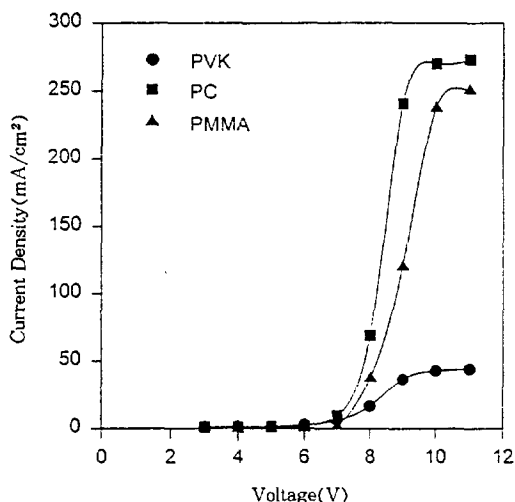


Fig. 4. Current density-voltage characteristics of ITO/TPD : polymer/Alq₃/Mg EL cells ; ● PVK, ■ PC, ▲ PMMA as polymer matrix in the hole transport layer.

치를 그대로 나타낸 것이다. 그러나 EL 소자 제작에 사용된 ITO의 투과율이 520 nm 부근에서 78%이므로 ITO자체의 투과율을 고려할 경우 Fig. 3의 ITO/PVK : TPD/Alq₃/Mg (PVK/TPD=30:70)로 구성된 EL 소자의 실제 발광 부분의 휘도는 11 V에서 1,044 cd/m²이 된다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 조건에서 제작된 EL 소자의 voltage-current 관계를 나타낸 것으로서 11 V의 일정 전압에서 PC는 387.04 mA/cm², PMMA는 250.36 mA/cm², PVK는 44.04 mA/cm²을 나타내었다.

Kido 등은 TPD와 Alq₃를 사용한 도포법 EL 실험에서 매트릭스 고분자로서 PC가 PMMA보다 높은 휘도를 나타냄을 보고하였고 이것은 방향족 환을 갖는 고분자의 구조 및 유리 전이 온도(T_g)와 관계가 있다고 제안하였다.⁸ Fig. 3 및 Fig. 4의 결과로부터 PVK가 낮은 current density를 나타내에도 PMMA 혹은 PC를 매트릭스 재료로 사용한 경우 보다 높은 휘도를 나타내는 이유는 (i) PVK 자체가 정공을 수송할 수 있는 능력이 있으며 (ii) 유리 전이 온도(T_g)가 PMMA, PC

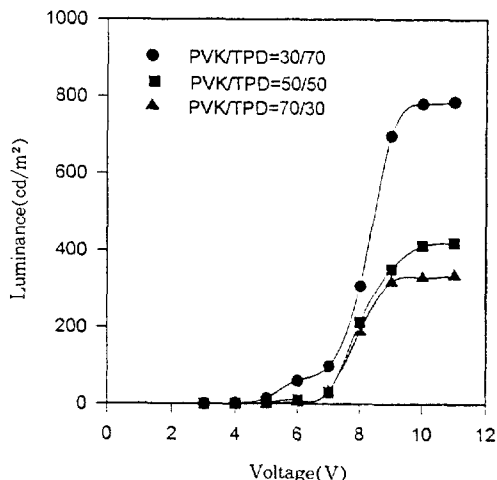


Fig. 5. Luminance-voltage characteristics of ITO/TPD : PVK/Alq₃/Mg EL cells ; ● PVK/TPD=30/70, ■ PVK/TPD=50/50, ▲ PVK/TPD=70/30 as polymer matrix in the hole transport layer.

보다 높은 208℃의 값을 나타내고¹⁰ (iii) PVK 내 N-vinyl carbazole의 aromatic group의 평면형 구조 특성이 정공 수송체인 TPD의 평면구조 특성과 부합하여 질서도가 높은 stacking을 가져 오기 때문으로 생각되었다.

Fig. 5는 ITO/PVK : TPD/Alq₃/Mg로 제조된 EL 소자에서 고분자 매트릭스를 PVK로 고정시킨 후 PVK/TPD의 비를 30/70, 50/50, 70/30으로 변화시켜 가며 휘도를 측정한 것이다. 11 V의 일정 전압에서 PVK/TPD(30/70)은 815 cd/m², PVK/TPD(50/50)은 420 cd/m², PVK/TPD(70/30)은 329 cd/m²의 휘도를 나타내었다. 즉 TPD의 함량이 증가할수록 휘도가 증가함으로부터 TPD, PVK 둘다 정공 수송체의 기능이 있지만, TPD에 의한 정공 수송이 EL 발광에 더 많이 기여함을 알 수 있었다.

결 론

TPD/고분자/용제 용액을 박막으로 ITO 유리위에 도포하여 정공 수송층을 형성하고 그 위에 전자

수송제점 발광제인 Alq_3 를 저항가열법으로 약 500 Å 그리고 금속 전극으로서 Mg를 E-beam법으로 약 4,000 Å으로 올린 구조의 유기 EL 소자를 제조하였으며 중요 결과는 다음과 같다.

(i) TPD를 포함한 정공 수송층을 도포법으로 형성할 때 film casting법이 spin coating법보다 pin hole 발생이 적고 안정한 EL 소자를 얻을 수 있었다.

(ii) Film casting법에 의한 정공 수송층의 형성에 있어서 용매로는 고분자에 대한 용해도가 크고 휘발성이 너무 높지 않은 dichloroethane (DCE)이 좋고 TPD/고분자의 종류에 관계없이 그 농도는 0.005 wt%, film casting 온도는 30°C에서 안정된 EL 소자가 얻어졌다.

(iii) 정공 수송층의 고분자 매트릭스 재료에 있어서는 PVK>PC>PMMA 순서로 EL의 휘도가 높아짐을 확인하였다.

(iv) ITO/TPD : 고분자/ Alq_3 /Mg 구조의 EL 소자들에 있어서 PL 및 EL 스펙트럼 분석으로부터 발광은 Alq_3 에 의해 일어남을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chem, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
3. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 53 (1990).
4. J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 657 (1990).
5. 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).
6. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
7. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
8. J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, and T. Skotheim, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2760 (1991).
9. T. Fujii, M. Fujita, Y. Hamada, K. Shibata, Y. Tsujino, and K. Kuroki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 135 (1991).
10. J. Mort and G. Pfister, "Photoelectronic Properties of Photoconducting Polymer", eds. by J. Mort and G. Pfister, Chap. 6, p. 215, Wiley, New York, 1982.