

PPV를 발광층으로 한 EL 소자의 구조 및 특성

박 이 순[†] · 신 경 석 · 김 성 진 · 신 동 수*

경북대학교 고분자공학과, *창원대학교 화학과

(1997년 1월 10일 접수)

Structure and Characteristics of EL Device with PPV as Emitting Layer

Lee Soon Park[†], Kyung Seok Shin, Sung Jin Kim, and Dong Soo Shin*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(Received January 10, 1997)

요약: 발광층으로 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV)를 사용하여 ITO/PPV/Mg 단층구조의 EL 소자와 PPV 발광층에 LiClO₄가 도핑된 ITO/LiClO₄ doped PPV/Mg EL 소자를 제작하였다. 단층구조의 EL 소자에서 PPV의 열변환 온도가 260 °C에서 140 °C로 낮아질수록 발광 휘도가 증가하였으며 LiClO₄를 도핑하면 문턱 발광전압이 감소되었다. 또 hole transport/electron blocking 성질을 가지는 poly(vinyl carbazole) (PVK) 층이 도입된 ITO/PVK/PPV/Mg 이중구조의 EL 소자에 있어서는 ITO/PPV/Mg 단층구조 EL 소자보다 발광 휘도 및 안정성이 증가됨이 관찰되었다.

ABSTRACT: Electroluminescence (EL) devices with poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) as light emitting layer (ITO/PPV/Mg) and LiClO₄ doped PPV as emitting layer (ITO/LiClO₄ doped PPV/Mg) were fabricated. In the ITO/PPV/Mg EL device, the EL intensity increased as the thermal conversion temperature of PPV precursor to PPV decreased from 260 °C to 140 °C. In the ITO/LiClO₄ doped PPV/Mg EL device, the threshold voltage for light emission decreased to above 5 volt compared to about 8 volt of ITO/PPV/Mg EL device. The ITO/PVK/PPV/Mg EL device in which hole transport/electron blocking PVK layer was inserted between ITO and PPV layer showed higher EL intensity and longer life than ITO/PPV/Mg EL device.

Keywords: electroluminescence devices (ELD), organic ELD, polymer ELD, doping of PPV, stability of EL device.

서 론

유기전계 발광소자 (electroluminescence device, ELD)는 1987년 Tang 등이 발광물질로서 Alq₃와 같은 유기금속 착물을 진공 증착한 적층형 발광소자를 제작하여 고휘도의 녹색 발광이 가능함을 보고한 이후 활발히 연구가 진행되고 있다.¹ 전도성 고분자를 발광층으로 한 EL 소자는 1990년 Cambridge의 R.

H. Friend 교수팀에 의해 처음 개발된 이후 많은 연구자의 관심의 대상이 되고 있다.² 전도성 고분자 중 특히 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 및 그 유도체들이 높은 발광 효율, 가공성의 이점 등으로 인해 발광층으로 많이 쓰여지고 있다.

최근에는 EL용 고분자의 주사슬에 전자 수송부와 전공 (hole) 수송부를 동시에 가지는 구조가 합성되었으며³ M. Strukelj 등은 PPV 발광층과 금속 전극

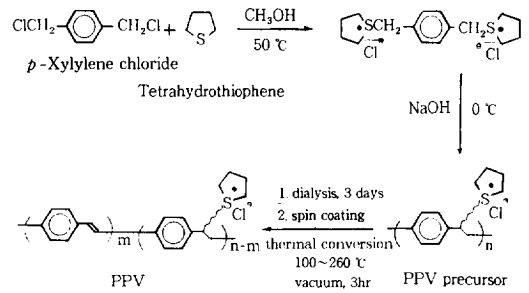
사이에 고분자 박막의 전자 수송층을 도입함으로써 EL 효율을 향상시킬 수 있음을 보고하였다.⁴ 한편 G. Xu 등은 PPV에 Li염을 doping함으로써 발광 피크의 shift를 관찰하였다.⁵ A. J. Heeger 등은 두 전극 사이에 발광제인 PPV에 이온 수송체의 역할을 할 수 있는 poly(ethylene oxide)를 혼합하여 박막으로 형성한 다음 *n*-type 및 *p*-type doping에 의해 발광전압이 낮고 장기 안정성이 개선된 EL 소자를 제작하고 이를 polymer LEC (light-emitting electrochemical cell)이라고 하였다.⁶

저자들은 고분자 분산법에 의한 EL 소자 및 역정 고분자를 matrix로 한 EL 소자에 대해 보고한 바 있으며,^{7,8} 본 연구에서는 PPV precursor의 합성 및 열변환 (thermal conversion) 조건이 EL 소자에 미치는 영향 및 PPV 아래에 hole transport/electron blocking층으로서 poly(*N*-vinyl carbazole) (PVK)를 도입한 ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조의 EL 소자의 특성에 대해 조사를 하였다.

실 험

시 약. Poly(*p*-phenylene vinylene)의 합성에 사용된 α,α' -dichloro-*p*-xylene과 tetrahydrothiophene은 각각 TCI와 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였으며 sodium hydroxide 및 hydrochloric acid 수용액은 사용 직전 증류수를 사용하여 제조하였다. 투석 (dialysis)에 사용된 cellulose membrane은 Sigma Chemical사의 tubing (cut limit ca. 12000 g/mol)을 전처리하여 사용하였다. PPV 박막의 solution doping에 사용된 lithium perchlorate trihydrate는 Strem Chemicals사의 시약급을 사용하였다. 음극 전극 형성에 쓰인 마그네슘 (Mg)은 High Purity Chemical사의 순도 99.9% 이상의 제품을 사용하였다.

PPV Precursor의 합성 및 Thermal Conversion. Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 발광층은 PPV precursor 수용액을 ITO 유리 위에 회전 도포한 후 이것을 진공 용기내에 넣고 온도를 달리하면서 가열하는 thermal conversion에 의해 박막의 형태로 얻었으며⁹ PPV precursor의 합성 및 PPV로 열변환 전체 과정을 보면 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Synthesis of PPV precursor and thermal conversion to PPV.

1,4-Phenylenedimethylene-bis(tetramethylene sulfonium chloride)의 합성: α,α' -dichloro-*p*-xylene (5.00 g; 28.6 mmol) 과 tetrahydrothiophene (13.14 g; 149.0 mmol)의 혼합물을 methanol (80 mL)에 녹인 후 50 °C에서 19 hr 동안 교반하면서 질소 기류 하에서 반응시켰다. 반응물은 상온으로 냉각시킨 다음 100 cm³의 acetone (0 °C)에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하여 회수한 다음 상온에서 48 hr 동안 진공 건조하여 1,4-phenylenedimethylene-bis(tetrahydrothiophene sulfonium chloride)를 얻었다 (6.64 g; Yield=66.2%).

PPV Precursor의 합성 및 Thermal Conversion: PPV precursor의 합성법은 Marase 및 Karasz 등의 water-soluble precursor법을⁹ 이용하였다.

1,4-phenylenedimethylene-bis(tetrahydrothiophene sulfonium chloride) (5.0 g, 14 mmol)을 메탄올 (30 mL)에 용해시키고 ice-bath를 이용하여 0 °C에서 질소 기류 하에서 sodium hydroxide 수용액 (0.4 mol/L, 14 mmol)을 20분 동안에 걸쳐 적하한 후 60분 동안 교반하였다.

반응물은 hydrochloric acid 수용액 (0.4 mol/L)을 이용하여 약한 산성 (pH=6.8)이 되도록 하여 반응을 중단시킨 후 남아있는 저분자 물질 및 부산물들을 제거하기 위해 cellulose membrane tube에 넣고 탈 이온수를 넣은 용기 내에서 3일 동안 투석하여 정제된 PPV precursor 수용액을 얻었다.

투석에 의해 정제된 PPV precursor 수용액을 ITO 유리 위에 회전 도포한 후 진공용기 내에 장착하고 1~2 mmHg의 진공 하에서 일정 온도 (100~300 °C 범위로 변화)에서 일정 시간 동안 가열하는

thermal conversion 방법에 의해 PPV로 전환시켰다. 이때 thermal conversion 온도 및 시간에 따라 소량의 미전환된 precursor의 구조가 PPV 내에 남아 있을 수가 있으며 이 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

EL 소자의 제작. PPV precursor가 코팅된 ITO 유리를 진공 용기 내에 장착하고 1~2 mmHg의 진공 하에서 일정 온도(100~300 °C)로 3시간 동안 가열하여 PPV precursor를 PPV로 thermal conversion하여 ITO/PPV 층을 형성하였다. 그리고 PPV precursor 수용액에 0.02 wt% LiClO₄ 수용액을 혼합한 용액으로 ITO/PPV 박막 형성 과정(thermal conversion temp.=260 °C)을 반복하여 Li⁺ 이온이 doping된 PPV 박막을 얻었다.

한편 ITO/PVK/PPV/Mg의 이층구조를 가지는 EL 소자의 제조에 있어서는 먼저 PVK를 0.5, 0.1 그리고 0.05 wt%의 농도로 dichloroethane에 녹인 용액을 소량 세정된 ITO 유리 위에 적가하고 1000 rpm (5초), 1500 rpm (15초)의 조건으로 회전 도포한 다음 80 °C 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 다음 PVK가 박막으로 형성된 ITO 유리 위에 PPV precursor 수용액을 회전 도포하여 ITO/PVK/PPV를 형성하는 과정은 앞의 ITO/PPV 박막 형성 조건과 동일하게 하였으며, 진공증착기(thermal evaporator system KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 electron-beam법으로 Mg 금속 전극을 진공증착 하였다.

측정 및 분석. 1,4-phenylenedimethylene-bis(tetrahydrothiophene sulfonium chloride)의 합성을 확인하기 위하여 300 MHz ¹H-NMR (Bruker AM 300)을 사용하였다. 용매는 D₂O를 사용하였으며 내부 표준시료는 TMS를 사용하였다. PPV의 적외선 스펙트럼은 시료를 필름으로 제조한 다음 Midac FT-IR 분광 광도계를 사용하여 2 cm⁻¹ resolution으로 얻었다. PPV precursor의 PPV로의 thermal conversion 조건에 따른 PPV 시료의 흡수 peak 변화를 조사하기 위하여 Shimadzu UV-2100을 사용하였다. Monomer의 합성 확인 및 PPV polymer 내에 존재하는 sulfur의 함량을 구하기 위하여 Carlo Elba model 1106 원소 분석기를 사용하였다. PPV polymer의 열적 안정성을 조사하기 위하여서는 DuPont

thermal analyzer TGA-2100을 사용하였으며 측정 온도는 질소 분위기 하에서 30 °C/min의 승온 조건 하에서 하였다.

제작된 ITO/PPV/Mg 및 ITO/PVK/PPV/Mg EL 소자의 구동을 위하여는 DC전원 (0-60 V) (dual DC regulated power supply, model HC-2330A, Hyun Chang Product Co. Ltd) 및 pulse (1 kHz, 50% duty cycle)의 구형파 전원을 인가하였다. 전압 인가에 따른 EL 소자의 전류 측정은 model 8902A digital multimeter (Hyun Chang Product Co. Ltd)를 이용하였다. 전압 인가에 따른 EL 소자의 휘도는 Minolta사 luminance meter LS-100에 close-up lense (No. 110, ϕ=40.5 mm)를 부착하여 상온, 대기 중에서 측정하였다.

제작된 EL 소자의 전장 인가에 따른 electroluminescence spectrum 분석을 위하여는 OMA 4 CCD가 부착된 optical multicannel analyzer (EG & G. PARC. USA)를 사용하였으며 상온, 대기 중에서 측정하였다. 박막으로 형성된 ITO/PPV 층의 photoluminescence spectrum 분석을 위하여는 377 nm의 excitation wavelength를 가지는 N₂ 레이저를 이용하여 PPV 층을 여기시킨 다음 발광 빛의 파장 분석은 electroluminescence spectrum 분석에 쓰인 것과 같은 기기를 사용하였다.

결과 및 고찰

PPV의 합성 및 분석. Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) precursor polymer의 합성을 위한 단량체인 1,4-phenylenedimethylene-bis(tetramethylene sulfonium chloride)는 *α,α'*-dichloro-*p*-xylene과 tetrahydrothiophene을 에탄올 용매에서 반응시켜 얻었으며 이 bis-sulfonium 단량체는 습기에 민감하여 철저히 건조하지 않을 경우 덩어리 상태로 얻어졌다. 이 단량체를 원소분석 한 결과 계산치 (C: 54.69%, H: 6.88%, S: 18.25%)와 분석치 (C: 54.69%, H: 7.26%, S: 17.87%)는 실험 오차 범위에서 일치하였다. Fig. 1의 ¹H-NMR 분석 결과로부터도 단량체의 합성을 확인할 수 있었다. ¹H-NMR (300 MHz D₂O): 7.47 (S, 4), 4.42 (S, 4), 3.37 (m, 8), 2.17 (m, 8).

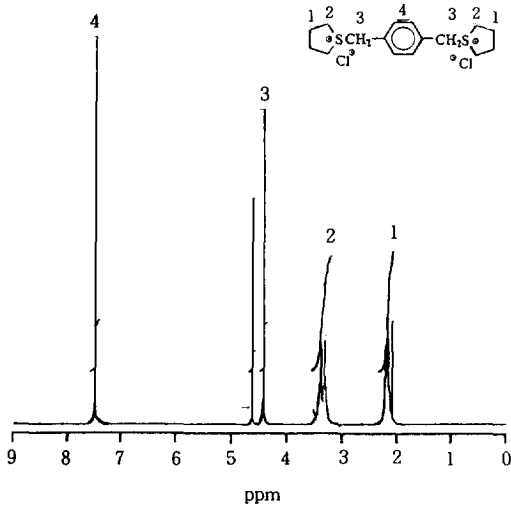


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of bis sulfonium salt monomer, measured in D_2O .

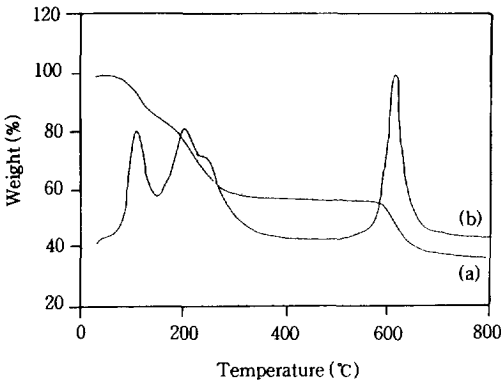


Figure 2. TGA thermogram of PPV precursor polymer film; (a) Thermogravimetric curve and (b) derivative thermodynamic curve.

Fig. 2에는 위의 방법으로 정제된 PPV precursor 수용액을 세정된 유리판 위에 부은 다음 진공 오븐내에서 상온에서 건조하여 얻은 precursor polymer film의 TGA 곡선을 나타내었다. Fig. 2의 TGA 곡선에서 100 °C와 200 °C 근처에서 현저한 weight loss가 나타났다. 전자는 흡수된 물의 제거, 후자는 tetrahydrothiophene 및 HCl의 제거와 관계가 있다고 생각되며 약 600 °C 부근에서의 피이크는 생성된 PPV가 분해되는 것으로 생각되어 진다.

Thermal conversion하여 얻은 PPV film은 ther-

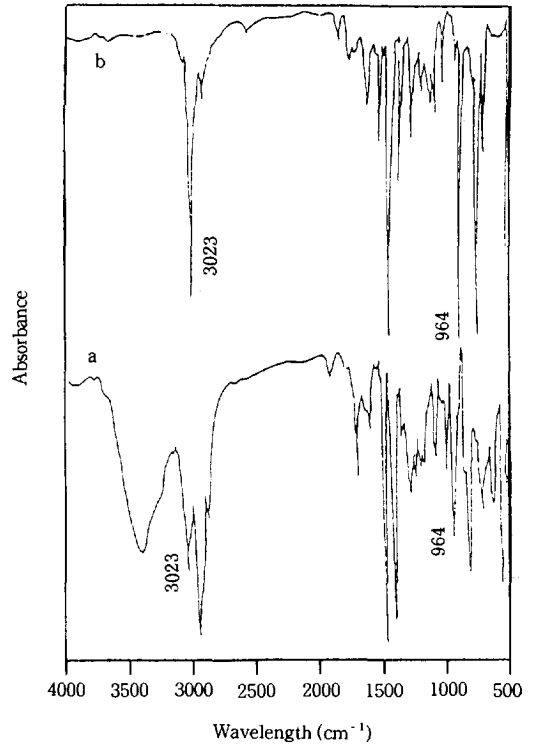


Figure 3. IR spectra of (a) PPV precursor polymer film and (b) PPV film after thermal conversion at 260 °C.

mal conversion 온도가 증가할수록 C, H의 함량이 증가하였으며, sulfur의 함량은 100 °C에서 열변환하여 얻은 PPV film 시료의 경우 2.50%, 140 °C에서 열변환 경우는 0.26%를 나타내었으나 180 °C 이상에서 열변환하여 얻은 PPV film 시료에서는 sulfur가 관찰되지 않았다. 따라서 thermal conversion 온도가 증가할수록 PPV의 conjugation length가 길어지며 180 °C 이상에서는 거의 완전히 PPV로 conversion이 이루어짐을 알 수 있었다.

Fig. 3에 PPV precursor를 casting하여 얻은 polymer film과 260 °C에서 열변환하여 얻은 PPV film의 IR spectra를 나타내었다. 260 °C에서 열변환하여 얻어진 PPV film의 IR spectrum (b)에서 964 cm^{-1} 의 피이크는 *trans*-vinylene C-H의 out-of-plane bending mode를, 그리고 3023 cm^{-1} 에서의 피이크는 C-H stretching mode를 나타내며 *cis*-

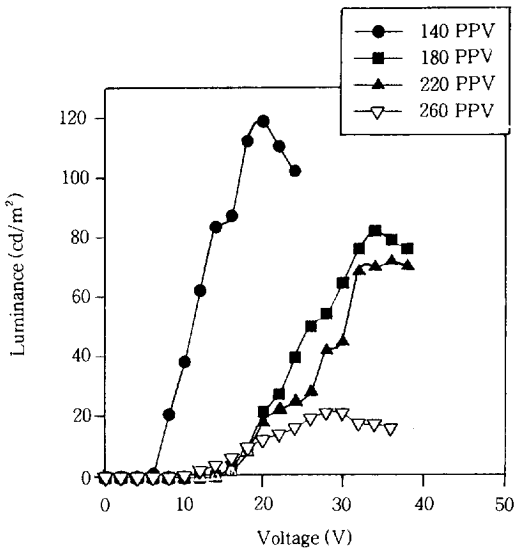


Figure 4. Luminance vs. voltage profile of ITO/PPV/Mg EL device with PPV layer converted thermally at different temperature.

vinylene C-H에 의한 630 cm^{-1} 에서의 피이크가 나타나지 않음으로 *trans*-vinylene C=C 결합에 의해 PPV가 형성되었음을 알 수 있었다. PPV precursor 수용액을 가열하지 않고 진공 건조하여 얻은 precursor polymer film (a)에서도 관찰되는 964 및 3023 cm^{-1} 피이크는 film이 casting되는 동안 tetrahydrothiophene 및 HCl의 부분적인 제거가 일어남을 보여 주고 있다.

PPV Thermal Conversion 조건에 따른 EL 소자의 특성. Fig. 4에 PPV의 thermal conversion 온도를 $140\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 가며 제작한 ITO/PPV/Mg형 EL 소자의 luminance-voltage curve를 나타내었다. Fig. 4에서 thermal conversion 온도가 증가할수록 최대 휘도는 감소하였다. PPV precursor를 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 thermal conversion한 경우 즉, 140 PPV로 나타낸 EL 소자에서는 최대 휘도 (luminance)가 20 V 에서 118.8 cd/m^2 그리고 나머지 180, 220 및 260 PPV EL 소자에서는 최대 휘도가 각각 82 cd/m^2 (at 34 V), 72 cd/m^2 (at 36 V), 21.14 cd/m^2 (at 28 V)로 나타났다. 이것은 낮은 온도에서 PPV로 thermal conversion 시킬 때 생성되는 PPV의 conjugation length가 짧아짐에 따라 제

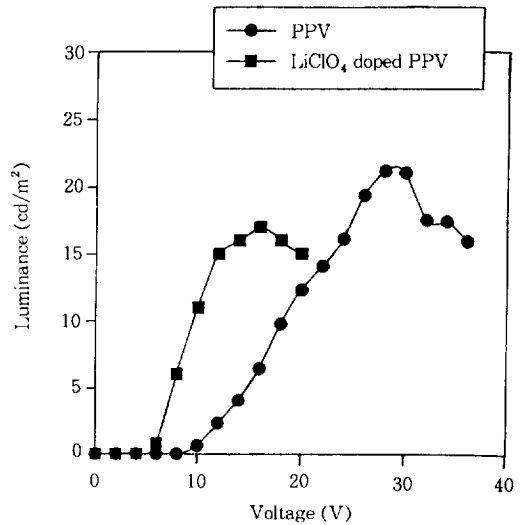


Figure 5. Luminance vs. voltage profile of EL device with LiClO_4 doped PPV layer converted thermally at $260\text{ }^\circ\text{C}$.

한된 conjugation length 안에서 정공 (hole)과 전자의 결합 확률이 증가하여 휘도가 증가한 것으로 생각된다.

$180\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 열변환한 EL 소자는 발광에 필요한 문턱 전압이 약 14 V 로 일정한데 반해서 140 PPV EL 소자에서는 문턱 전압이 6 V 로 낮아짐을 볼 수 있었다. 이것은 PPV층에 소량 열변환되지 않고 남아있는 bis-sulfonium salt 반복 단위로 인해 *n*-type charge carrier의 증가와 이에 따른 $\pi\text{-}\pi^*$ transition gap의 감소에 기인하는 것으로 생각되어진다.^{5,6}

PPV의 LiClO_4 Doping에 따른 EL 소자의 특성. Fig. 5에 0.02 wt% lithium을 함유하도록 lithium perchlorate trihydrate 수용액을 PPV precursor polymer 수용액과 혼합한 후 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열변환한 ITO/ LiClO_4 doped PPV/Mg EL 소자의 luminance-voltage curve를 나타내었다.

Fig. 5에서 ITO/ LiClO_4 doped PPV/Mg EL 소자의 최대 휘도는 17.99 cd/m^2 으로서 LiClO_4 를 도핑하지 않은 EL 소자와 비교하여 약간 낮아졌으나, 문턱 전압에 있어서는 전자의 경우가 약 5 V 로 감소함을 볼 수 있었다. 이러한 문턱 전압의 감소는 charge carrier의 증가에 기인하는 것으로 생각되며,⁶ 이것은

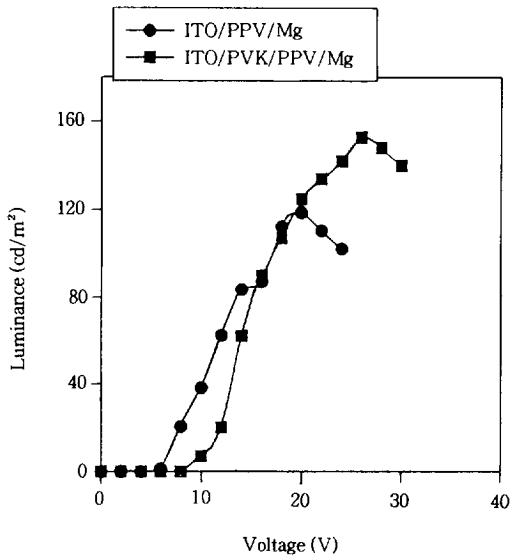


Figure 6. Luminance vs. voltage profile of ITO/PPV/Mg and ITO/PVK/PPV/Mg EL device with PPV layer converted thermally at 140 °C.

PPV를 140 °C에서 열변환한 EL 소자에서도 유사한 현상으로 나타났다.¹⁰

ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조 EL 소자의 특성. Fig. 6에 PPV를 140 °C에서 열변환하여 제작한 ITO/PPV/Mg 단층구조의 EL 소자와 ITO와 PPV 사이에 hole transport/electron blocking layer로 0.05 wt% PVK 용액(용매: dichloroethane)을 희진 도포한 다음 PPV층을 형성한 ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조 EL 소자의 luminance-voltage curve를 나타내었다. Fig. 6에서 ITO/PPV/Mg 단층 구조의 EL 소자에서 최대 휘도는 118.8 cd/m² (20 V, 69.75 mA/cm²)로 나타났으나, ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조 EL 소자에서는 최대 휘도가 152.7 cd/m² (26 V, 85 mA/cm²)로서 현저히 증가되었음을 볼 수 있다.

또 Fig. 6에서 ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조의 EL 소자에서 PVK 층의 삽입으로 인하여 단층구조 EL 소자에 비하여 발광 문턱전압은 증가하였으나 최대 휘도 및 단락전압으로 판단한 EL 소자의 안정성은 현저히 향상됨을 알 수 있었다. 이와 같이 이층구조의 EL 소자에 있어서 최대 휘도가 향상된 것은 hole transporting/electron blocking 층으로 PVK

박막이 삽입됨에 따라 Mg 음극에서 주입된 전자가 정공과 결합하지 못하고 반대 전극 (ITO 양극)으로 빠져나가는 누설전류가 방지되기 때문으로 생각된다. PPV를 발광층으로 한 EL 소자에 있어서 PPV 위에 전자 수송층으로서 고분자 박막을 가진 소자에 대해서는 보고가 되었으나,⁴ PPV 발광층 아래에 hole transport/electron blocking 층의 역할을 하는 고분자 (PVK) 박막의 효과에 대해서는 이때까지 보고된 바가 없다. PVK층을 넣고 PPV의 열변환 온도를 조절함으로써 PPV 단층을 가지는 EL 소자보다 휘도 및 안정성이 증가된 것은 흥미있는 결과로¹⁰ 생각되며 더 상세한 실험을 계획하고 있다.

결론

발광층으로 poly(*p*-phenylene vinylene)를 사용하여 ITO/PPV/Mg 단층구조의 EL 소자와 PPV 발광층에 LiClO₄가 도핑된 ITO/LiClO₄ doped PPV/Mg EL 소자를 제작하였다. 또한 정공 수송 및 전자 방지층으로 poly(*N*-vinylcarbazole)이 도입된 ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조 EL 소자를 제작하여 그 EL 특성을 조사하였으며 중요한 결과는 다음과 같다.

1. PPV precursor를 PPV로 전환시 thermal conversion 온도에 따른 PPV film의 원소분석 결과 thermal conversion 온도가 증가할수록 C, H의 함량이 증가하였으며 sulfur의 함량은 100 PPV에서는 2.50%, 140 PPV에서는 0.26%를 나타내었으나 180 °C 이상에서 열변환하여 얻은 PPV film에서는 거의 관찰되지 않았다.

2. ITO/PPV/Mg 단층구조의 EL 소자에서 PPV의 열변환 온도를 변화시켜가며 제작한 경우 140 °C > 180 °C > 220 °C > 260 °C의 순으로 EL intensity가 증가하였다. 또한 문턱 발광전압은 180 PPV 이상에서는 14 V로 거의 일정하나 140 °C에서 열변환한 경우는 문턱 발광전압이 6 V로 낮아짐을 확인하였다.

3. PPV precursor와 LiClO₄를 혼합한 ITO/LiClO₄ doped PPV/Mg EL 소자에서는 LiClO₄를 도핑하지 않은 EL 소자와 비교하여 문턱 발광전압이 5 V로 감소하였으며 전류밀도가 증가함을 확인하였다.

4. Hole transport/electron blocking 층으로 PVK를 삽입한 ITO/PVK/PPV/Mg 이층구조의 EL 소자에서는 단층구조와 비교하여 EL intensity와 소자의 안정성이 향상되었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, R. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
3. E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polymer*, **36**, 2481 (1995).
4. M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T. M. Miller, and L. J. Rothberg, *Science*, **267**, 1969 (1995).
5. M. Esteghamatian and G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1877 (1994).
6. Q. Pei, G. Tu, C. Zhang, Y. Yang, and A. J. Heeger, *Science*, **269**, 1086 (1995).
7. L. S. Park and K. S. Shin, *Polymer(Korea)* **19**(6), 875 (1995).
8. L. S. Park, S. N. Lee, Y. S. Han, and K. S. Shin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 337 (1996).
9. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, *Polymer*, **28**, 567 (1987).
10. L. S. Park and K. S. Shin, Patent is pending on part of this work (1996).