

## 신규 비공액성 청색발광재료 PPPMA-co-DTPM 공중합체 합성을 통한 백색유기발광소자 제작

### Fabrication of a White Organic Light Emitting Diode By Synthesizing a Novel Non-conjugated Blue Emitting Material PPPMA-co-DTPM Copolymer

조재영<sup>1</sup>, 오환술<sup>1,a</sup>, 김태구<sup>1</sup>, 윤석범<sup>2</sup>

(Jae-Young Cho<sup>1</sup>, Hwan-Sool Oh<sup>1,a</sup>, Tae-Gu Kim<sup>1</sup>, and Seok-Beom Yoon<sup>2</sup>)

#### Abstract

To fabricate a single layer white organic light emitting diode (OLED), a novel non-conjugated blue emitting material PPPMA-co-DTPM copolymer was synthesized containing a perylene moiety unit with hole transporting and blue emitting ability and a triazine moiety unit with electron transporting ability. The devices were fabricated using PPPMA-co-DTPM (PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]) copolymer by varying the doping concentrations of each red, green and blue fluorescent dye, by molecular-dispersing into Toluene solvent with spin coating method. In case of ITO/PPPMA-co-DTPM:TPB(3 mol%):C6(0.04 mol%):NR(0.015 mol%)/Al structure, as they were molecular-dispersing into 30 mg/ml Toluene solvent, nearly-pure white light was obtained both (0.325, 0.339) in the CIE coordinates at 18 V and (0.335, 0.345) at 15 V. The turn-on voltage was 3 V, the light-emitting turn-on voltage was 4 V, and the maximum external quantum efficiency was 0.667 % at 24.5 V. Also, in case of using 40 mg/ml Toluene solvent, the CIE coordinate was (0.345, 0.342) at 20 V.

**Key Words** : White organic light emitting diode, Non-conjugated copolymer, PPMA, DTPM, PPPMA-co-DTPM

#### 1. 서론

유기발광소자(Organic light emitting diode; OLED)는 공액 전도성 고분자재료를 사용한 단일층(single layer) 유기발광소자[1-3]와 저분자재료를 사용한 적층형(multi-layer) 유기발광소자[4,5]로 나눌 수 있으며, 저전압 구동, 자발광, 넓은 시야각, 빠른 응답속도, 유연성 등의 장점을 가지고 있는 평판디스플레이소자이다. 전도성 고분자재료를 사용한 단일층 유기발광소자는 안정성이 뛰어나고 가시광 영역의 모든 색을 구현할 수 있으나 청색

발광 공액 고분자재료의 제한된 종류로 인하여 상대적으로 낮은 휘도, 효율의 문제점, 캐리어(carrier) 주입과 균형의 제한으로 구동전압, 발광 효율이 떨어진다. 이러한 단일층 유기발광소자의 단점을 개선하기 위해 저분자 유기물을 이용한 적층형 유기발광소자에 대한 연구가 진행되어 많은 연구 결과가 발표되고 있으며 이와 같은 적층형 유기발광소자는 사용되는 유기 물질을 바꾸어 캐리어의 주입, 균형과 전달 속도를 효과적으로 제어하여 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다[6,7]. 그러나 적층형 유기발광소자는 일반적으로 각 층이 진공증착법에 의해 제작되며 이 때 저분자 유기물에 대한 열 안정성과 소자의 구동 시 발생하는 열에 의한 소자의 열화가 일어나 저분자 물질의 응집이 발생하며, 또한 반복되는 증착 공정으로 인해 제작 공정이 복잡하다.

최근에는 단일층 내에 전자 및 정공 수송 기능

1. 건국대학교 전자공학부

(서울시 광진구 화양동 1)

2. 공주대학교 광응용과학 전공

a. Corresponding Author : hsoh@konkuk.ac.kr

접수일자 : 2005. 4. 25

1차 심사 : 2005. 5. 17

심사완료 : 2005. 5. 31

을 동시에 부여한 고분자를 사용하여 단일층 유기 발광소자의 제작이 시도되고 있다. 이와 같은 방법을 이용하면 캐리어 수송재료와 발광재료를 단일 용매 내에 녹여 스핀코팅방법으로 소자 제작이 용이하여 제작 공정을 최소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 캐리어의 균형과 전송속도를 제어함으로써 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

따라서, 본 논문은 청색발광 및 정공수송능력을 갖춘 페릴렌기(perylene moiety unit)와 전자수송능력을 갖춘 트리아진기(triazine moiety unit)를 동일 주쇄 내에 도입한 신규 청색발광 비공액성 공중합체(copolymer) 합성을 통하여 전하전송을 제어하고 발광효율을 향상시킨 단색광 유기발광소자 및 단일층 백색유기발광소자를 제작하여 특성을 평가하고자 한다.

## 2. 실험

청색발광 및 정공수송능력을 갖는 페릴렌유니트를 포함하는 N-[p-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide (PPMA) 단량체(monomer) 및 전자수송능력을 갖는 트리아진유니트를 포함하는 [N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine)phenyl methacrylamide] (DTPM) 단량체를 각각 3단계의 반응으로 합성하였고, 이를 그림 1과 그림 2에 나타내었다.

또한, 신규 청색 발광 공중합체 Poly[N-[p-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide-co-N-[p-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazine-2-yl)phenyl]methacrylamide]

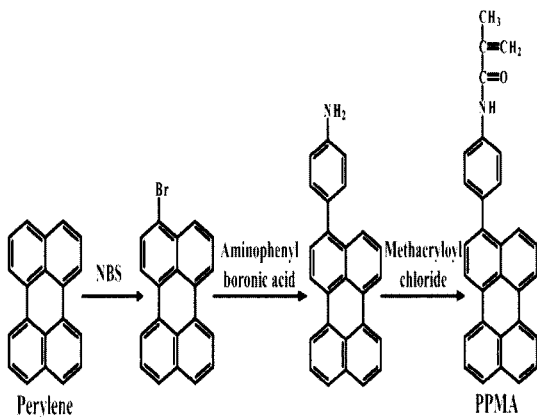


그림 1. PPMA 단량체의 합성 과정.  
Fig. 1. The scheme of synthesizing PPMA monomer.

amide] (PPPMA-co-DTPM)의 합성은 AIBN 개시제로 PPMA 단량체와 DTPM 단량체의 라디칼 중합에 의해 얻을 수 있다. 그림 3은 두 단량체를 7:3의 비율로 생성한 PPPMA[70 wt%]-co-DTPM [30 wt%] 공중합체의 합성 과정이다.

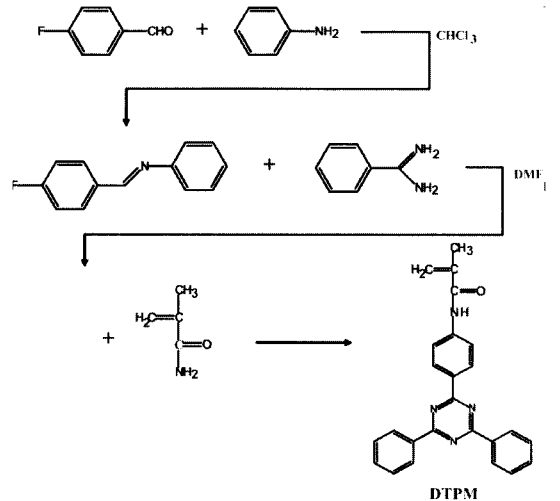


그림 2. DTPM 단량체의 합성 과정.  
Fig. 2. The scheme of synthesizing DTPM monomer.

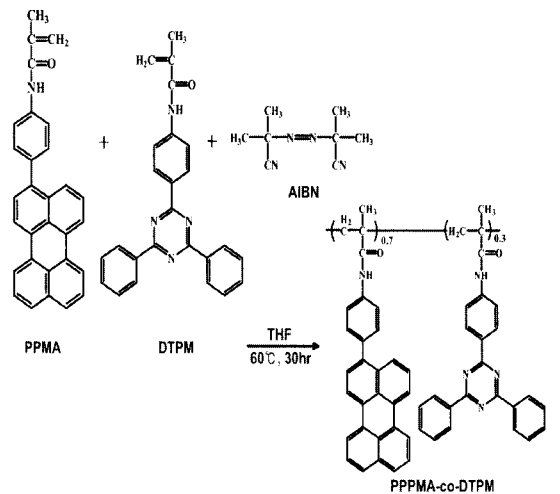


그림 3. PPPMA[70wt%]-co-DTPM[30wt%] 공중합체의 합성 과정.  
Fig. 3. The scheme of synthesizing PPPMA [70wt%]-co-DTPM[30wt%] copolymer.

특성 평가를 위한 소자 제작은 신규 합성한 청색발광 비공액성 PPPMA-co-DTPM 공중합체를 사용하여 각각의 적색, 녹색, 청색 형광색소의 도핑농도 변화를 주어 분자분산 시켜 스프인코팅법으로 단색광 유기발광소자를 제작하였다.

마지막으로, 두 종류의 발광층 구조를 갖는 단일층 백색 유기발광소자를 제작하였다. 첫 번째 소자는 청색계열의 TPB, 녹색계열의 C6, 적색계열의 NileRed 형광색소를 분자분산 시킨 PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]:TPB:C6:NileRed 발광층 구조를 갖는 구조이며, 두 번째 소자는 적색계열의 DCM1 형광색소를 추가적으로 분자분산 시킨 PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]:TPB:C6:NileRed:DCM1 발광층 구조를 갖는 소자이다.

### 3. 결과 및 고찰

신규 합성한 청색발광 비공액성 PPPMA-co-DTPM 공중합체는 클로로포름, 벤젠, 모노클로로포름, THF 등과 같은 일반적인 유기용매에 매우 잘 녹아 스프인코팅법에 의한 박막형성이 용이하였다. PPPMA-co-DTPM 공중합체의 PL 최대발광파장은 460 nm로 나타났으며, EL 최대발광파장은 490 nm 근처로 나타났다. 그림 4는 PPPMA-co-DTPM 공중합체를 사용한 ITO/PPPMA-co-DTPM(500 Å)/Al(600 Å) 구조의 소자의 중량비 변화에 대한 정규화된 EL 스펙트럼이다.

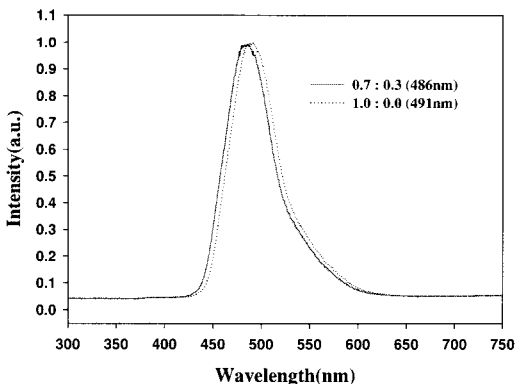


그림 4. PPPMA-co-DTPM 공중합체를 사용한 소자의 정규화된 EL 스펙트럼.

Fig. 4. Normalized EL spectra of the device using PPPMA-co-DTPM copolymer.

신규 합성한 비공액성 PPPMA-co-DTPM (PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]) 공중합체에 적색, 녹색, 청색 계열의 형광색소를 유기용매 클로로포름에 도핑농도(mol%)의 변화를 주어 분자분산 시킴으로써 스프인코팅법에 의한 적색, 녹색, 청색 단색광 유기발광소자를 제작하여 각각의 특성을 평가하였다. 기본 구조는 ITO/PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]:fluorescent dyes(1000 Å)/Al(600 Å)이다. 녹색 계열의 형광색소 C6의 도핑농도가 0.04 mol%일 때 녹색 OLED의 EL 최대발광파장은 15 V의 인가전압에서 513 nm이고, 가장 색순도가 우수한 경우 (0.2048, 0.5102)의 CIE 색좌표를 나타내었다. 동일한 인가전압에서 적색 계열의 형광색소 NileRed의 도핑농도가 0.025 mol%일 때 적색 OLED는 588 nm의 EL 최대발광파장과 (0.562, 0.433)의 CIE 색좌표를 나타내었다. 청색계열의 형광색소 TPB의 도핑농도가 3 mol%일 때 청색 OLED는 490 nm의 EL 최대발광파장과 (0.167, 0.170)의 CIE 색좌표를 나타내었다. 그림 5는 형광색소의 도핑농도변화에 대한 15 V의 인가전압에서 CIE 색좌표의 변화이다.

신규 합성한 PPPMA-co-DTPM(PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]) 공중합체에 각각의 적색, 녹색, 청색 계열의 형광색소를 유기용매 톨루엔에 도핑농도(mol%)의 변화를 주어 분자분산 시킴으로써 두 종류의 발광층 구조를 갖는 백색 유기발광소자를 제작하여 특성을 평가하였다. 첫 번째 발광층 구조는 PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]:TPB(3 mol%):C6(0.04 mol%):NileRed(0.015 mol%)구조이다.

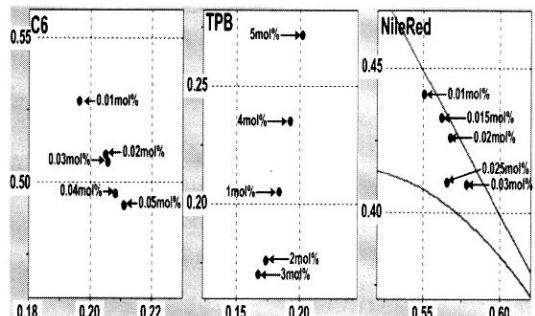


그림 5. 형광색소의 도핑농도 변화에 따른 CIE 색좌표 변화.

Fig. 5. CIE coordinates of devices for various doping concentrations of fluorescent dyes.

그림 6은 30 mg/ml 톨루엔 유기용매에 형광색 소를 분자분산 시켰을 때 인가전압 변화에 따른 EL 스펙트럼이다. 인가전압 변화에 대해 거의 변동이 없는 507 nm와 571 nm의 EL 최대발광과장을 나타내고, 15 V의 인가전압에서 (0.335, 0.345), 18 V의 인가전압에서 (0.325, 0.339)의 CIE 색좌표값으로 순수한 백색광에 근접한 우수한 백색광을 얻었다.

그림 7은 동일 조건에서 40 mg/ml의 톨루엔 유기용매에 분자분산 시켰을 때, 인가전압에 따른

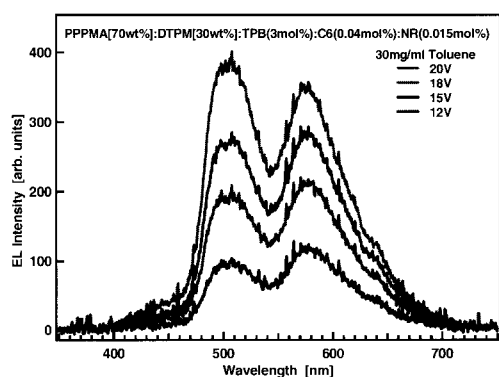


그림 6. 인가전압 변화에 따른 EL 스펙트럼(30 mg/ml 톨루엔).

Fig. 6. EL spectra of devices for various applied voltages(in 30 mg/ml Toluene).

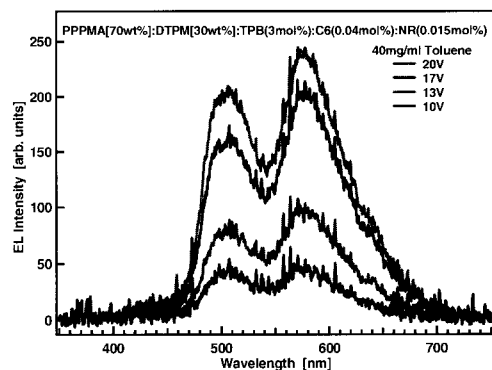


그림 7. 인가전압 변화에 따른 EL 스펙트럼(40 mg/ml 톨루엔).

Fig. 7. EL spectra of devices for various applied voltages(in 40 mg/ml Toluene).

EL 스펙트럼이다. 507 nm와 571 nm의 동일한 EL 최대발광과장을 나타내었고, 20 V의 인가전압에서 (0.345, 0.342)의 CIE 색좌표값으로 청색계열의 조금 부족한 백색광 특성을 얻었다.

그림 8은 유기용매 톨루엔을 각각 25 mg/ml, 30 mg/ml, 40 mg/ml, 50 mg/ml로 희석하였을 때 20 V의 인가전압에 대한 EL 스펙트럼이다. 희석량에 관계없이 507 nm와 571 nm의 EL 최대발광과장을 나타내고 희석 농도가 클수록 EL 강도는 낮아지고, 반대로 희석농도가 작을수록 EL 강도가 증가하는 특성을 보이고 있으며 30 mg/ml일 때 가장 순도가 높은 백색광을 얻었다.

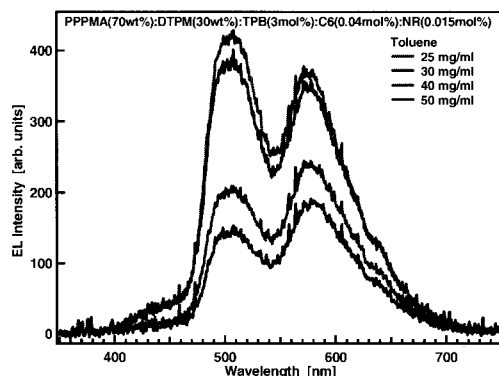


그림 8. 톨루엔의 희석량에 따른 EL 스펙트럼.

Fig. 8. EL spectra of devices for various diluted solution of Toluene.

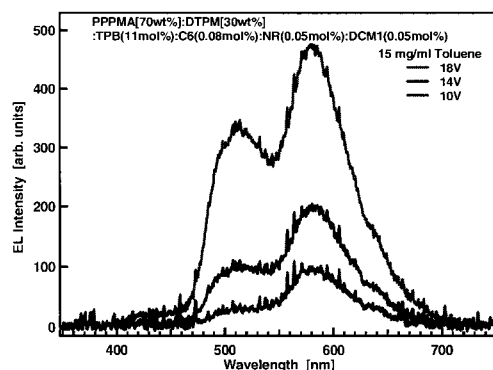


그림 9. 인가전압 변화에 따른 EL 스펙트럼(15 mg/ml 톨루엔).

Fig. 9. EL spectra of devices for various applied voltages(in 15 mg/ml Toluene).

두 번째 발광층 구조는 적색계열의 DCM1 형광 색소를 추가적으로 분자분산 시킨 PPPMA [70 wt%]:DTPM[30 wt%]:TPB(11 mol%):C6(0.08 mol%):NileRed(0.05 mol%):DCM1(0.05 mol%) 구조이다. 그림 9는 15 mg/ml 톨루엔 유기용매에 분자분산 시켰을 때 인가전압 변화에 따른 EL 스펙트럼이다. 513 nm와 571 nm의 EL 최대발광파장과 18 V의 인가전압에서 (0.352, 0.362)의 CIE 색좌표로 청색계열의 다소 부족한 백색광을 얻었다.

그림 10은 발광층 구조 및 유기용매 톨루엔의 희석량에 따른 인가전압 변화에 대한 CIE 색좌표 변화이다. 인가전압이 증가함에 따라 CIE 색좌표 값이 청색계열 방향으로 변화됨을 알 수 있다. 이는 양극재료인 ITO로부터 공급된 정공과 음극재료인 Al로부터 공급된 전자들이 적색계열의 형광 색소 NileRed 또는 DCM1에서 먼저 재결합이 발생하여 발광에 기여를 한 후 포화상태가 됨에 따라 녹색계열의 C6, 청색계열의 TPB 순으로 정공과 전자의 재결합을 통한 발광을 하게 되어 인가전압의 증가는 청색계열 방향으로 CIE 색좌표 변화를 야기한 것으로 사료된다.

그림 11은 PPPMA [70 wt%]:DTPM [30 wt%]:TPB(3 mol%):C6(0.04 mol%):NR(0.015 mol%)의 발광층 구조를 갖는 백색 유기발광소자를 30 mg/ml 톨루엔 유기용매에 분자분산 시킨 경우 전류밀도-전압-광출력 특성이다. 소자의 동작개시전압은 3 V이며, 발광개시전압은 4 V로 낮게 나타났으며 15 V의 인가전압에서 1019 cd/m<sup>2</sup>의 휘도 특성을 보였다.

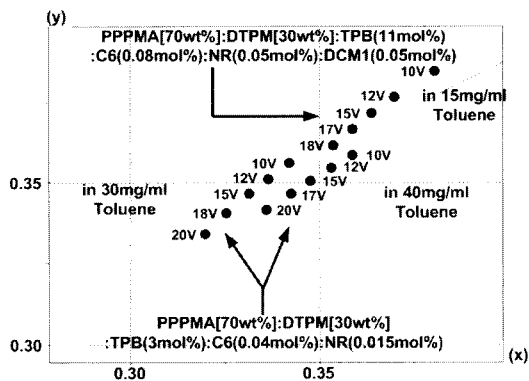


그림 10. 인가전압 변화에 따른 CIE 색좌표 변화.  
Fig. 10. CIE coordinates of devices for various applied voltages.

그림 12는 동일 조건하에서 백색 유기발광소자의 외부양자효율 특성이다. 24.5 V의 인가전압에서 0.667 %의 최대외부양자효율 특성을 얻었고, 100 mA/m<sup>2</sup> 이상의 전류주입에 대하여 0.3 % 이상의 높은 외부양자효율 특성을 나타내고 있다.

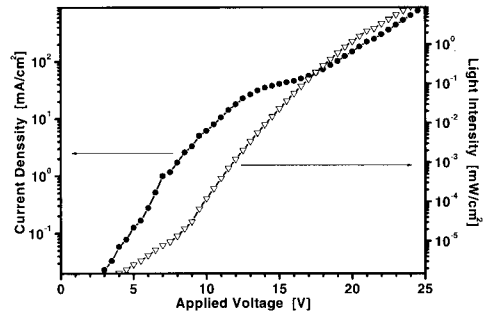


그림 11. 전류밀도-전압-광출력 특성.  
Fig. 11. Current density-voltage-light intensity characteristics of the white OLED.

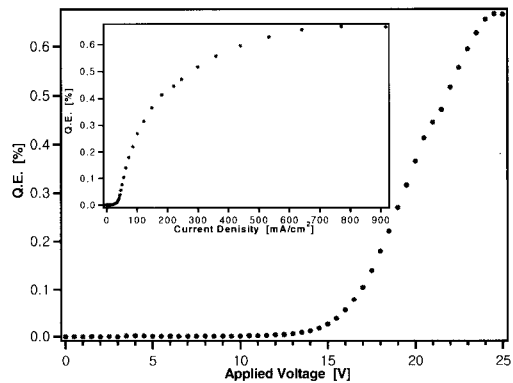


그림 12. 외부양자효율 특성.  
Fig. 12. External quantum efficiency characteristics.

#### 4. 결론

청색발광 특성과 정공수송능력이 우수한 PPMA 단량체와 전자수송능력이 우수한 DTPM 단량체를 각각 3단계의 반응으로 합성하여 전자수송 특성이 개선된 신규 청색발광 비공액성 PPPMA-co-DTPM 공중합체를 PPMA와 DTPM 단량체,

AIBN 개시제를 사용하여 라디칼 중합에 의하여 합성하였다. PPPMA-co-DTPM 공중합체는 일반적인 유기용매에 매우 잘 녹아 스피코팅법에 의한 박막형성이 용이하고 뿐만 아니라 PPPMA의 열적 안정성이 우수하여 높은 내구성의 유기발광소자 제작이 가능하리라 사료된다.

신규 합성한 PPPMA-co-DTPM 공중합체에 적색, 녹색, 청색 계열의 형광색소를 도핑농도(mol%) 변화 및 여러 종류의 유기용매에 분자분산 시켜 단색광 유기발광소자를 제작하여 특성을 평가한 후 공정조건 및 최적의 도핑농도 조건을 확보하여 이를 바탕으로 단일층 백색 유기발광소자를 제작하였다.

PPPMA[70 wt%]:DTPM[30 wt%]:TPB(3 mol%):C6(0.04 mol%):NileRed(0.015 mol%)의 발광층 구조를 갖는 백색 유기발광소자로부터 30 mg/ml 톨루엔 유기용매에 형광색소를 분자분산 시켰을 때 인가전압 변화에 변동이 없는 507 nm와 571 nm의 EL 최대발광파장과 15 V의 인가전압에서 (0.335, 0.345), 18 V의 인가전압에서 (0.325, 0.339)의 CIE 색좌표값으로 순수한 백색광에 근접한 우수한 특성을 얻었다. 이 소자의 동작개시전압은 3 V이고, 발광개시전압은 4 V이며, 거의 모든 전류주입에 대하여 0.3 % 이상의 외부양자효율 특성 및 24.5 V의 인가전압에서 0.667 %의 최대외부양자효율 특성을 얻었다. 위 결과로부터 신규 합성한 비공액성 청색발광재료 PPPMA-co-DTPM 공중합체는 풀컬러 구현을 위한 백색 유기발광소자로의 적용이 가능하리라 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2004년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임.

### 참고 문헌

- [1] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole)", Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 16, p. 2281, 1995.
- [2] X. T. Tao, Y. D. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, "Novel main-chain poly-carbazoled as hole and electron transport materials in polymer light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 14, p. 1921, 1997.
- [3] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott, "Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes", Physical Review B, Vol. 58, No. 20, p. R13411, 1998.
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, No. 9, p. 3610, 1989.
- [6] J. Y. Cho, S. J. Choi, S. B. Yoon, and H. S. Oh, "A study on the luminous properties of the white-light-emitting organic LED with two-wavelength using DPVBi/Alq<sub>3</sub>:Rubrene structure", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 16, No. 7, p. 616, 2003.
- [7] H. S. Oh, Y. Cho, S. J. Choi, M. K. Kang, and S. B. Yoon, "A study on the optical and electrical properties of the white-light-emitting organic LED with two-wavelength using DPVBi/Rubrene structure", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 2, p. 217, 2004.