

Poly(3-hexylthiophene)을 발광층으로 사용한 전계

발광소자의 발광특성

The Emission Properties of Electroluminescent Device Using Poly(3-hexylthiophene) as Emitting Material

김주승*, 구할본*, 조재철**
(Ju-Seung Kim*, Hal-Bon Gu*, Jae-Cheol Cho**)

* 전남대학교 전기공학과, ** 초당대학교 전자공학과
* Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University
** Dept. of Electrical Eng., Chodang University

Abstract

Electroluminescent devices based on conjugated polymer emitting materials have been much attracted due to their possible applications for multicolor flat panel display, since the conjugated polymers have a small band gap and the light emitting obtained at a low driving voltage.

In this paper, we fabricated the single layer EL device using poly(3-hexylthiophene) as emitting material. Electroluminescence(EL) and I-V-L characteristics of indium-tin-oxide[ITO]/P3HT/Al device with a various thickness were investigated. It was demonstrate that the I-V characteristics depend, not the voltage, but the electric-field strength. The current is dependent on the electric field and not on the applied voltage, indicating that the carriers are injected by a tunneling process. In the device, the barrier to hole injection is only 0.5 eV and the barrier to electron injection is 1.5eV.

1. 서 론

정보화 사회에서 사용되는 전기 및 광전자 소자의 급속한 발전에 따라, 이들 소자의 정보 표시소자에 대한 요구 성능도 점차 고도화 되고 있다. 현재까지 무기물 반도체가 광전자 산업의 핵심 소재로 많이 사용되고 있지만 대면적의 표시 소자 제작이 힘들고, 소자제작시 박막형성등의 가공성이 어려운 단점 때문에 점차적으로 공액 유기 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

공액 유기 고분자의 전계발광은 1990년 R. H. Friend 등에 의해 최초로 이중 공액 고분자인 poly(p-phenylene vinylene)[PPV]에서 황색 빛이 방출된다고 보고된 이후 무기물질을 위주로 진행되어 왔던 발광소자에 대한 연구가 유기 고분자를 발광층으로 사용한 유기 전계발광소자로 집중되고 있다.

공액 고분자를 발광소자의 발광층으로 사용하면 스핀코팅법으로 대면적의 균일한 두께의 박막을 쉽게 제작할 수 있고, 분자설계가 용이하여 청색에서 적색에 이르는 가시광 전영역의 발광을 얻을 수 있다. 또한 저분자 재료에 비해 유리 전이온도(T_g)가 높아서 소자의 안정성이 향상되고 빠른 응답속도, 높은 표시품질 등의 장점이 있다[1-3].

Poly(3-alkylthiophene)[P3AT][4]은 대표적인 공액 고분자 중 하나로 polythiophene[PT]에 알킬 측쇄를 도입하여 유기용매에 녹일 수 있어 가공이 용이하게 되었고, 유기 전계발광소자의 고분자 발광재료

로의 응용이 가능하게 되었다.

본 논문에서는 P3AT 중에서 알킬 측쇄를 6 개 도입한 poly(3-hexylthiophene) [P3HT]을 합성하여 흡수 스펙트럼 및 PL 발광 등의 광학적 특성을 측정하였다. 또한 ITO/P3HT/Al 구조의 발광소자를 제작하여, EL 스펙트럼, 전압-전류 특성, 전압-휘도 특성 등을 측정하였다.

2. 실험

본 실험에서 발광층으로 사용한 P3HT 은 $FeCl_3$ 를 산화제로 이용하여, 3-hexylthiophene 단량체로부터 합성하였다.

P3HT 을 클로로포름에 용해시켜서 ITO(indium-tin-oxide) 유리에 스핀코팅법으로 두께 약 80~100nm 의 박막을 제작하여 흡수스펙트럼, PL 그리고 cyclic voltammetry 를 측정하였다.

분광광도계(Hitach U3501)를 이용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다. PL 은 여기파장이 325nm 인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 측정하였으며, 시료크기는 5mm×5mm 였다.

Cyclic voltammetry 측정은 3 전극법으로 ITO 유리 위에 스핀코팅한 P3HT 을 양극, 백금을 음극으로 Ag/AgCl 을 기준전극으로 사용하였다. 전해액은 acetonitrile/2M $LiBF_4$ 를 사용하였고, 주사속도 5mV/sec, 전압범위 0~1.1V vs. Ag/AgCl 로 아르곤 분위기에서 측정하였다.

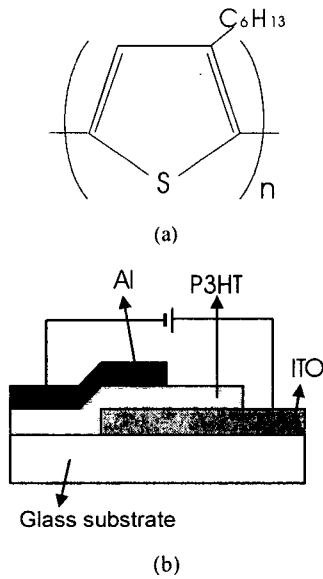


그림 1. P3HT의 분자구조와 발광소자의 구조.
 Fig. 1 Molecular structure of P3HT (a) and structure of EL device (b).

ITO/P3HT/Al 구조의 전계발광소자는 ITO를 투명 전극으로 사용하여 발광층으로 두께 약 40~120nm의 P3HT를 스피코팅하고, 금속전극으로 Al을 약 10^{-4} Torr의 압력에서 진공증착하여 제작하였다. 소자의 전압-전류 특성, 전압-휘도 특성은 상온, 공기 중에서 측정하였다.

실험에서 발광층으로 사용한 P3HT의 분자구조와 ITO/P3HT/Al 발광소자의 구조를 그림 1에 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 300K에서 측정한 P3HT의 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼 그리고 ITO/P3HT/Al 발광소자의 EL 발광을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 최대 피크 파장은 502nm(2.47eV)이고, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 관계에서 구한 P3HT의 광학 에너지 밴드갭은 2.1eV였다.

PL 스펙트럼의 피크는 665nm(1.86eV), 714nm(1.74eV)에서 나타났으며 714nm에서의 피크는 고분자의 격자진동에 의한 포논 에너지의 방출에 의해 나타나는 피크이다[5]. 또한 ITO/P3HT/Al 발광소자의 EL 발광에서는 643nm(1.93eV), 695nm(1.79eV)에서 각각 발광피크가 나타났다. 643nm에서의 피크는 ITO/P3HT/Al 소자의 양쪽 전극으로 주입된 전자와 정공이 고분자 내에서 바이 폴라론 엑시톤을 형성하여 재결합으로 인해 생성되고, 695nm에서의 피크는 분자진동에 의해 영향을 받아 나타나는 피

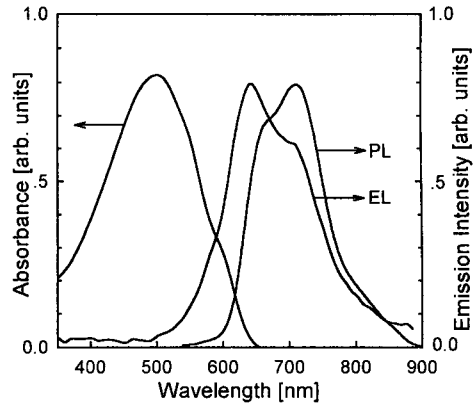


그림 2. P3HT의 흡수스펙트럼, PL 및 ITO/P3HT/Al 소자의 EL 스펙트럼.
 Fig. 2 Optical absorption spectrum of P3HT, PL and EL spectrum of ITO/P3HT/Al device.

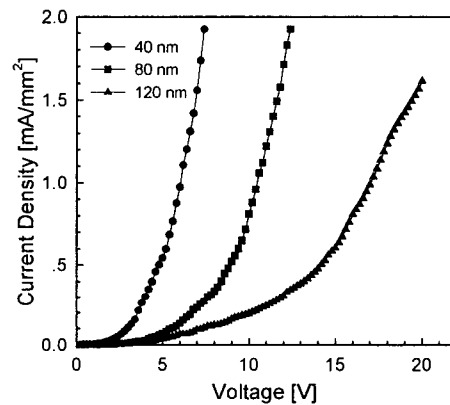


그림 3. ITO/P3HT/Al 소자에서 전압-전류 특성의 발광층 두께 의존성.
 Fig. 3 Thickness dependence of the voltage-current characteristics in an ITO/P3HT/Al device.

크이다.

그림 3에 ITO/P3HT/Al 소자의 전압-전류 특성의 발광층 두께에 따른 의존성을 나타낸다. 발광층 두께가 각각 40, 80, 120nm인 소자 모두 전압이 증가함에 따라 전류는 지수함수적으로 증가함을 알 수 있었다. 고분자 발광층의 두께가 증가하면 소자의 구동전압은 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 기존의 쇼트키 소자나 p-n 접합 소자와 달리 전류-전압 특성이 전계에 의존하는 것을 의미한다. 이처럼 소자의 전압-전류 특성이 전계에 의존하면 캐리어 주입이 tunneling에 의해 영향을 받는다. 각 소자의 전류가 급격히 증가하는 지점의 전압은 각각 1.8V, 3.4V, 4.5V였다.

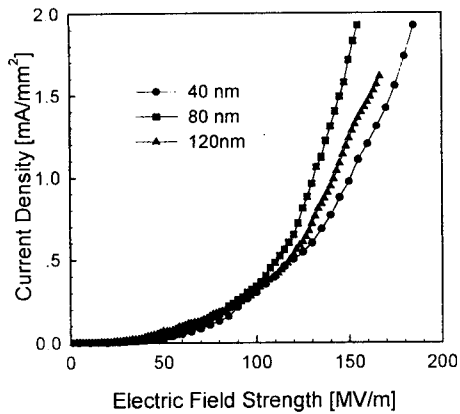


그림 4. ITO/P3HT/Al 소자에서 전계-전류 특성.
Fig. 4 Electric field-current characteristics in an ITO/P3HT/Al device.

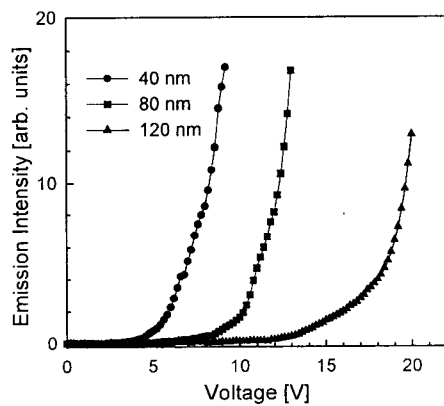


그림 5. ITO/P3HT/Al 소자의 전압-휘도 특성.
Fig. 5 Voltage-luminance characteristics in an ITO/P3HT/Al device.

그림 4에 두께에 따른 ITO/P3HT/Al 소자의 전계-전류 특성을 나타낸다. 두께가 각각 40, 80, 120nm 인 소자의 구동전압은 각기 다르지만, $5 \times 10^7 \text{V/m}$ 이상의 전계가 인가되어야 구동됨을 알 수 있다.

그림 5에 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸다. 전압이 증가할수록 발광강도는 비선형적으로 증가함을 알 수 있다. 각 소자에서 발광이 시작되는 전압은 각각 4V, 7.8V, 12.5V였다.

Bredas 등은 cyclic voltammetry를 통해 측정된 전기화학적 전압을 VEHC(valence effective Hamiltonian calculation)와 전기화학적 측정 실험의 결과를 비교하여 진공준위로 환산하는 수식을 다음과 같이 제안하였다[6].

$$I_p = E_m + 4.4 \text{ (eV)}$$

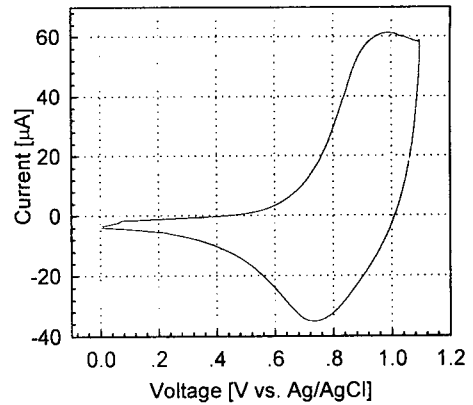


그림 6. P3HT의 cyclic voltammogram.
Fig. 6 Cyclic voltammogram of P3HT.

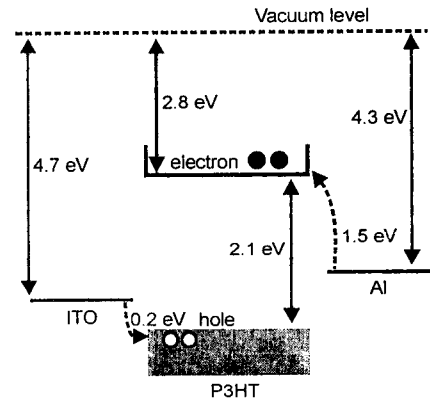


그림 7. ITO/P3HT/Al 소자의 밴드 구조.
Fig. 7 Energy band diagram for the ITO/P3HT/Al device.

여기서 I_p 는 이온화 에너지, E_m 는 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 측정된 산화전류가 흐르기 시작한 지점의 전압을 나타낸다.

그림 6에 P3HT의 cyclic voltammogram을 나타낸다. 전압이 증가하여 가전대 상단으로부터 전자가 빠져나가는 전압, 즉 산화전류가 흐르기 시작하는 전압은 0.5V vs. Ag/AgCl이다. 이것은 P3HT의 이온화 되는 전압이 0.5V vs. Ag/AgCl가 된다는 것을 의미하고, 진공준위의 기준으로 환산하면 P3HT의 이온화 에너지는 4.9eV이다.

ITO/P3HT/Al 소자의 밴드 다이어그램을 그림 7에 나타낸다. ITO와 Al의 일함수는 각각 4.7eV, 4.3eV로 알려져 있다[7]. P3HT에 ITO로부터 정공이 주입되고, Al으로부터 전자가 주입된다. 정공이 주입되는 에너지 장벽은 0.2eV, 전자가 주입되는 에너지 장벽은 1.5eV로 정공이 주입되기 위한 에너지 장벽보다 1.3eV 높다.

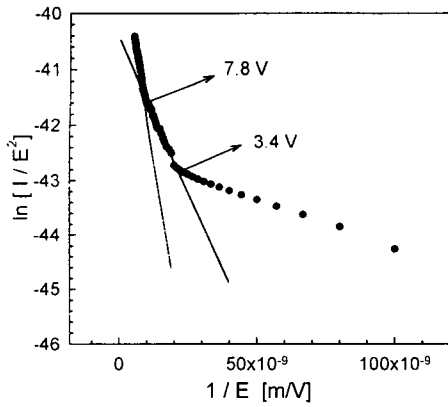


그림 8. ITO/P3HT/Al 소자의 tunneling 특성.
Fig. 8 Fowler-Nordheim plot for a 80nm thick ITO/P3HT/Al device.

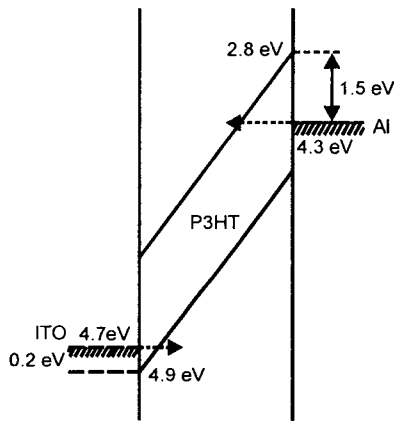


그림 9. ITO/P3HT/Al 소자의 tunneling 메커니즘.
Fig. 9 Tunneling mechanism of ITO/P3HT/Al device.

Tunneling에 의한 전류는 Fowler-Nordheim의 tunneling 이론[7]에 의해서

$$I \propto E^2 \exp(-k/E)$$

로 정의된다. I는 전류, E는 전계, k는 장벽형태에 의존하는 상수이다.

그림 8은 80nm의 발광층 두께를 가진 ITO/P3HT/Al 소자의 $\ln(I/E^2)-1/E$ 의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 $\ln(I/E^2)-1/E$ 의 관계가 직선적으로 나타나 tunneling에 의해 캐리어가 주입됨을 알 수 있으며, 직선의 기울기에 따라 3개의 영역으로 분리할 수 있다. 먼저, 전압이 인가되어 전류가 완만히 상승하는 부분으로 전압이 인가되면 빌크 상태의 고분자내로 전도되는 전류이다. 3.4V에서 전류가 상승하는 부분은 에너지 장벽이 상대적으로 낮

은 ITO/P3HT 경계에서 정공의 주입에 의한 전류이다. 7.8V에서의 전류는 P3HT/Al 경계에서 전자가 주입되면서 전자에 의한 전류가 더해져 나타난다. 7.8V에서 전자가 주입되면서 소자에서 전자와 정공의 재결합으로 발광이 관찰되었다.

ITO/P3HT/Al 소자의 tunneling 모델을 그림 9에 나타낸다.

4. 결 론

본 논문에서는 P3HT를 발광층으로 사용하여 ITO/P3HT/Al 발광소자를 제작하여 발광특성을 연구하였다. 소자의 전압-전류 특성에서 tunneling에 의해 캐리어가 주입되는 것을 알 수 있었으며, 발광은 전자가 주입되기 시작하는 전압에서 관찰되었다. 따라서 음극에 일함수가 작은 금속을 사용하면 전자의 주입을 쉽게 할 수 있어 소자의 구동전압을 낮추고 발광효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] Tatsuo Mori, Seiya Miyake and Teruyoshi Mizutani, "Carrier Transport and Carrier Trap of 8-Hydroxyquinoline", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34, No.8A, p.4120, 1995.
- [2] Lewis. J. Rothberg and Andrew J. Lovinger, "Status of and prospects for organic electroluminescence", J. Mater. Res., Vol.11, No.12, p.3174, 1996.
- [3] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature, Vol.357, No.11, p.477, 1992.
- [4] S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. T. Heeger, and F. Wudl, "Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-alkylthiophenes)", Macromolecules, Vol.20, p.212, 1987.
- [5] 김주승, 구할본, 조재철, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL의 온도의존성", 영호남학술대회, p.55, 1999.
- [6] J. L. Bredas et al., "Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated System : Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole", J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, p.6555, 1983.
- [7] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol.75, No.3, p.1656, 1994.