

LB법에 의해 제작된 poly(3-hexylthiophene)의 발광특성

서부완*, 김주승*, 구활본*, 이경섭**, 박복기***, 박계춘****
 *전남대 전기공학과, **동신대 전기공학과, ***호원대 전기공학과, ****목포대 전기공학과

Emitting properties of poly(3-hexylthiophene) deposited by LB method

Bu-Wan Seo*, Ju-Seung Kim*, Hal-Bon Gu*, Kyung-Sup Lee**, Bok-Gi Park***, Gye-Chun Park***
 *Dept. of Electrical Eng. Chonnam Univ, **Dept. of Electrical & Electronic Eng. Dongshin Univ
 Dept. of Electrical Eng. Howon Univ, *Dept. of Electrical Eng. Mokpo Univ

Abstract - We studied emitting properties of devices fabricated using the spin-coating and Langmuir-Blodgett(LB) technique. The LB technique has the advantage of precise control of the thickness better than spin-coating method. Poly(3-hexylthiophene)[P3HT] LB films used as the emitting layer in light-emitting devices. LB monolayers were deposited 27 layers onto the indium-tin-oxide(ITO) as Y-type films by the vertical dipping method. The thickness is about 80nm. Absorption spectrum of LB films presented that P3HT is regiorandom conformation. Also, current-voltage-luminance characteristics and electroluminescence spectra of light-emitting devices fabricated by LB method is studied. In current-voltage-luminance characteristics, turn-on voltage of P3HT LB film LEDs is higher than that of spin-coating LEDs. But electroluminescence spectrum is similar to the spin-coating LEDs. The orange-red light was clearly visible in a darkened room.

야 한다는 문제점을 가지고 있다.[1] 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위해 LB법이 사용되었다. LB법은 1930년대에 미국 General Electric사의 Langmuir와 Blodgett에 의해 개발된 단분자막 누적법으로부터 시작되었다. 유기 물질인 유기 단분자를 수면에 전개시키면 분자두께의 단분자층이 형성된다. 이것을 1층 또는 다층으로 기판의 표면에 분자를 샌드위치 형태로 누적하는 것을 Langmuir-Blodgett(LB)막이라고 한다. 그리고 그 제작형태에 따라 X type, Y type, Z type 이라고 한다. 그림 1은 LB법에 의한 제작형태를 보여주고 있다. LB법은 두께조절이 가능하며, 다층 제조시에 각 층마다의 구분이 확연하다는 장점 때문에 전기전자소자, 바이오센서 등의 기능성 소자로의 응용이 가능하다고 알려져 왔다.[2] 본 논문에서는 LB법과 spin-coating 법에 의해 각각 제작된 poly(3-hexylthiophene)[P3HT]의 발광특성, 즉 전압-전류-휘도 특성을 살펴보고, 그 특성면에서 어떠한 차이가 있는지를 알아보고자 한다.

1. 서 론

전계발광소자는 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 유기물내에서 만나 전자-정공이 여기자(exciton)를 형성하고 이 여기자의 발광 재결합에 따라 발광하는 전계발광(electroluminescence) 현상을 이용한다.

유기 EL 소자는 낮은 구동전압으로 비교적 큰 휘도를 낼수 있는 장점뿐만 아니라 시야각이 넓고 박막화가 가능하며, 응답속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 이러한 특징 때문에 현재 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 일반적으로, 유기 EL 발광소자는 대량생산과 그 간편함 때문에 spin-coating 법을 이용하여 박막을 만들었다. 하지만 완벽한 구조적 제어나 두께 제어가 불가능하다는 단점뿐만 아니라 다층을 제조할 때 용매를 잘 선택해

2. 본 론

2.1. 실험방법

본 실험에서는 3-hexylthiophene(Aldrich co.)에 FeCl₃를 산화제로 사용하여 5°C에서 24시간 반응시켜 P3HT를 합성하였다.[3]

P3HT를 클로로포름에 용해시켜 스핀코팅법과 LB법으로 각각 박막을 제작한후 30°C에서 1시간 진공건조를 하였고, 분광광도계(Hitaci U-3000)를 이용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다.

LB법에 의한 박막은 P3HT와 arachidic acid[AA]를 60/40 mol%(농도 0.05mg/ml)의 비율로 해서 클로로포름에 용해시켜 제조했다. subphase인 증류수는 Millipore 정제시스템으로 정제되었고, π-A 측정은 Nippon Laser &

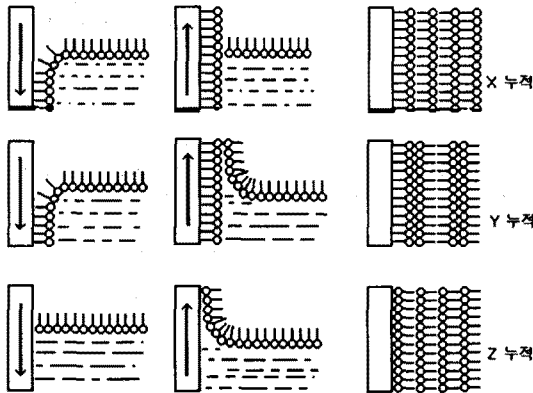


그림 1. LB 박막의 제작 형태

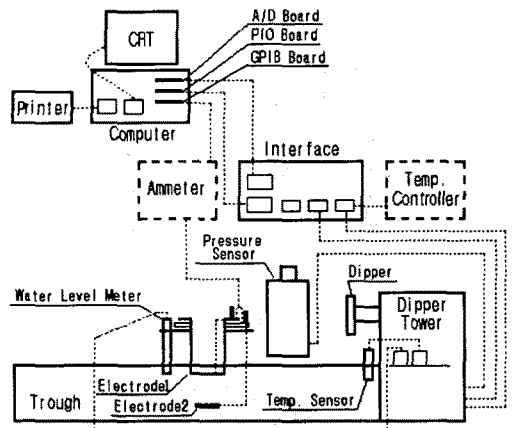


그림 2. LB 제작 장치 구성도

Electronic Lab의 장비로 20°C에서 실시해 표면압력을 결정했다. 그리고 막은 barrier speed - 40mN, dipper speed는 up - 2mN/m, down - 5mN/m의 속도로 했으며, 건조 시간은 top position에서 40분, bottom position에서 30초로 해서 Y type으로 ITO위에 27층 제막하였다. 그리고 단분자층을 기판에 누적하는 방법으로 고체 기판을 수직으로 움직이는 수직 침강법(vertical dipping method)과 수평으로 유지한 기판을 단분자막에 접촉하여 이것을 들어올려 이동시키는 수평 부착법(horiantal lifting method) 등이 있는데 이 중 본 실험에서는 수직 침강법을 이용했다.[4][5]

그림 2는 LB 박막의 제막 장치 구성도를 보여주고 있다.

ITO/P3HT/Al 구조의 전계발광 소자는 ITO(indium-tin oxide: 30Ω/□)를 하부전극으로 사용하였으며, 발광층으로는 P3HT를 LB법으로 제막한 후 30°C에서 1시간 정도 진공건조해서 사용하였다. 금속전극은 Al을 진공도 약 1×10^{-6} 에서 진공 증착하였다.

소자의 전압-전류-휘도 특성, EL 스펙트럼 측정은 상온, 공기 중에서 측정하였다. 전압-전류-휘도 특성은 I-V-L 측정시스템(Keithley 2400, Newport power meter 1830-C)을 이용하여 측정하였고, EL 스펙트럼은 직류전압원(Keithely 230)과 분광복사계(Princeton instrument)를 사용하여 측정하였다

2.2. 결과 및 고찰

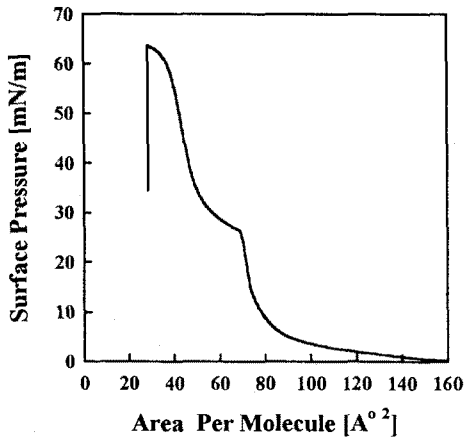


그림 3. 20°C에서의 P3HT-AA의 π -A 등온선도

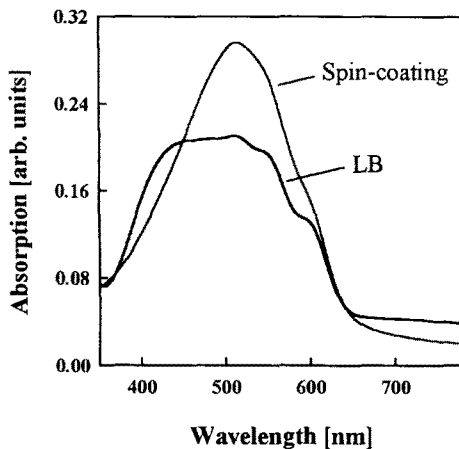


그림 4. P3HT-AA의 흡수 스펙트럼

그림 3은 P3HT-AA의 π -A 측정 결과를 보여주고 있다. 혼합용액을 수면에 균일하게 전개하여 안정화 될 때까지의 5분간 기다린 후 barrier의 속도를 40mN/m으로 압축시켰을 때 분자의 점유 면적당 표면압의 변화 결과를 나타내고 있다. 등온선을 살펴보면 약 25mN/m에서 상전이 가 일어나고 있다. 분자의 점유면적이 점점 줄어들어 따라 표면압이 상승하다 첫 번째 상전이가 일어난 후 일정 표면압을 유지하게 된다. 그 후 다시 상승하여 감소하는데 이때가 막이 붕괴되는 시점이다. 막이 붕괴되었다는 것은 P3HT와 AA의 혼합 단층의 성분이 단층 밖으로 나와 2중층이 형성되었다는 것을 의미한다.[6][7] 따라서 제막조건의 target surface를 25mN/m으로 결정했다.

그림 4는 LB법에 의해 유리기판 위에 제막된 27층 P3HT-AA 박막의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 스펙트럼을 살펴보면 507nm, 545nm, 590nm에서 피크를 보이고 있고, 피크에 해당하는 에너지는 각각 2.45, 2.28, 2.1eV이다. LB법에 의해 제막된 박막의 스펙트럼은 spin-coating 법에 의해 제막된 박막의 스펙트럼보다 broad한 형태를 나타내고 있다. 이처럼 broad한 형태는 regiorandom P3HT에서 볼 수 있는데 만약 regioregular 한 형태였다면 스펙트럼의 형태는 최대 파장이 548nm인 sharp 한 형태를 보인다. 그리고 이처럼 broad하게 보이는 이유는 regiorandom P3HT chain은 짧은 공역 길이를 가지고 있으며, 그 구조가 막대 형태보다는 코일 형태를 더 많이 하고 있기 때문이다.[7]

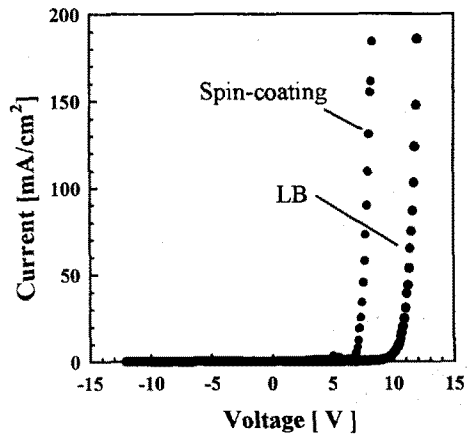


그림 5. ITO/P3HT-LB film/Al 구조의 전압-전류 특성

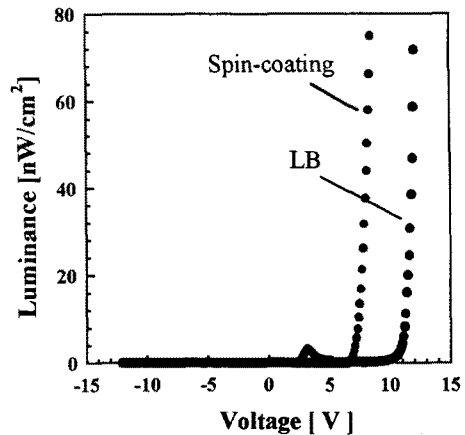


그림 6. ITO/P3HT-LB film/Al 구조의 전압-휘도 특성

3. 결 론

이 논문에서 ITO/P3HT-LB film/Al 발광소자의 발광특성에 대해 연구하였다. 흡수 스펙트럼, 전압-전류-휘도의 특성, EL 등을 측정하였다.

1. 흡수 스펙트럼을 통해서 spin-coating 일 경우 확인되지 않던 regiorandom P3HT의 특성을 볼 수 있었다.
 2. 전압-전류-휘도 특성에서는 spin-coating에 의해 제작된 소자보다 발광이 늦게 된다는 것을 알 수 있었다.
 3. EL 스펙트럼에서는 발광하는 빛이 orange-red 이고, 두 방법에서 별 다른 차이점은 확인할 수 없었다.
- 위의 결과에 의해 제작방법을 LB법 혹은 spin-coating 방법으로 결정하는가에 따라 흡수 스펙트럼, 전압-전류-휘도의 특성에 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] T.Ostergard, J.Paloheimo, A.J.Pal, H.Stubb, "Langmuir-Blodgett light-emitting diodes of poly(3-hexylthiophene): electro-optical characteristics related to structure.", *Synthetic Metals*, 88., pp.171-177 1977.
- [2] A.Miller, C.A.Helm and H.Mohwald, "The Colloidal Nature of Phospholipid Monolayers.", *J. Physique*, 48., pp. 693-701, 1987.
- [3] Ryu-ichi Sugimoto et al, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property.", *Chemistry* 11, pp.635-638, 1986.
- [4] 杉道夫, "LB膜とエレクトロニクス", *膜*, Vol.11, No.3, pp.137-146, 1986.
- [5] 本多健一, "LB膜から分子デバイスへ", *膜*, Vol.11, No.3, pp.147- 157, 1986.
- [6] Masahiro Rikukawa, Masaru Nakogawa, Kyoko Ishida, Hirashi Abe, Kohei Sanui, Naoya Ogata, "Electrical properties of conductive Langmuir-Blodgett films comprised of head-to-tail poly(3-hexylthiophene)", *Thin Solid Films*, 284-285, pp.636-639, 1996.
- [7] Masahiro Rikukawa, Masaru Nakogawa, Kyoko Ishida, Hirashi Abe, Kohei Sanui, Naoyagata, "High conducting Langmuir-Blodgett films comprising head-to-tail poly(3-hexylthiophene).", *Thin Solid Films*, 273, pp.240-244, 1996
- [8] A.J.Pal, T.Ostergard, J.Paloheimo, and H.stubb, "Polymeric light-emitting diodes from molecularly thin poly(3-hexylthiophene) Langmuir-Blodgett films.", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.69, No.8, 1996.
- [9] Guangming Wang, Zuhong Lu, Chunwei Yuan, Yu Wei, "Influence of the surface of Langmuir-Blodgett films on the efficiency of organic electroluminescence", *Thin Solid Films*, 288., pp.334-336, 1996.

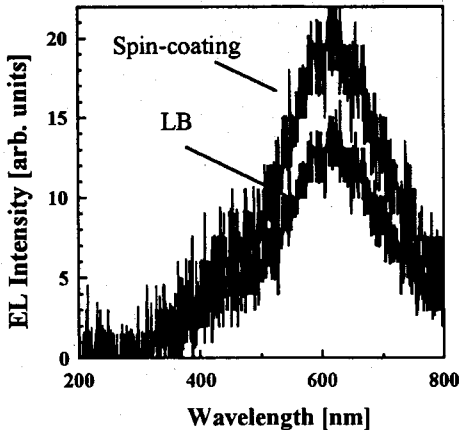


그림 7. ITO/P3HT-LB film/Al 발광소자의 EL 스펙트럼

그림 5는 ITO/P3HT-LB film/Al 구조의 전압-전류 특성을 보여주고 있다. 27층으로 제작된 P3HT-LB film을 발광층으로 하는 소자는 9V에서, spin-coating에 의해 제작된 발광층을 가진 소자는 6V에서 전류가 상승하기 시작했다. 이는 LB법으로 제작한 발광층을 이용한 소자가 spincoating에 의해 제작한 발광층을 이용한 소자보다 더 늦게 발광한다는 사실을 보여주고 있다. 이 이유는 막이 이루어지는 동안에 어떠한 재구성이 일어난다고 보고된 적이 있다. 또 막이 두꺼워져 전극과 P3HT 사이의 장벽 높이가 상승되었기 때문이라고 볼 수 있다.[8] 그림 6을 통해서도 LB법에 의해 제작된 발광층을 이용한 소자가 spin-coating에 의해 제작된 발광층을 가진 소자보다 더 늦게 발광한다는 사실을 확인할 수 있다. 발광이 늦게 되는 데는 제작 조건을 높게 결정 한 것도 하나의 원인이 된다.[9]

그림 7은 ITO/P3HT-LB film/Al 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 발광 피크는 640nm에서 나타났으며 이는 전자와 정공의 재결합에 의해 나타나는 피크이다. 그 피크 위치는 LB LED 또는 spin-coating LED가 서로 동일했다. 하지만 그 강도 면에서는 spin-coating 법을 이용한 소자가 더 컸다. 그리고 이 빛은 암실에서 눈에 확연히 보이는 orange-red 빛이다.