TPD 첨가에 따른 poly(3-alkylthiophene)의 발광특성

Emission Characteristics of Poly(3-alkylthiophene) with TPD Addition

서부완*, 김주승*, 구할본*, 이경섭**, 박복기***, 조재철****
(Bu-Wan Seo*, Ju-Seung Kim*, Hal-Bon Gu*, Kyung-Sup Lee**, Bok-Gi Park***, Jae-Chul Cho****)

Abstract

The organic electroluminescene (EL) device has gathered much interested because of its potential in materials and simple device fabrication. We fabricated EL device which have a mixed single emitting layer containing N,N′-diphenyl-N,N′-(3-methylphenyl)-1,1′-biphenyl-4,4′-diamine [TPD] and poly(3-hexylthiophene) [P3HT]. The molar ratio between P3HT and TPD chaged with 1:1, 3:1, 5:1, 3:2 and 5:2. EL intensity of ITO/P3HT+TPD/Mg:In devices is enhanced by addition of TPD into P3HT. This can be explained that the energy transfer occurs from TPD to P3HT. Recombination probability increases in emitting layer because that TPD as hole transport material plays a role more injection hole and Mg:In (3.7eV) electrode has low work function make easily electron injection. ITO/P3HT+TPD(5:2)/Mg:In devices emit orange-red light at 28V.

Key Words(중요용어) : Organic electroluminescent devices (유기 전계발광소자) , Energy transfer (에너지 전달) , Work function (일함수) , Hole transport layer (정공수송층)

1. 서 론

유기 EL의 특징은 5V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고 제품을 초박형으로 설계할 수 있으며, 자발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점과 발광빛의 균일성, 용이한 패턴형성, 다른 발광소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시 영역에서의 모든 색상의 구현가능, 경량, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 등의 장점[1-2]을 가지고 있는 반면 높은 열에 대한 불안정성과, 전압공급시 줄 열 발생에 의한 분자 재배열 등의 단점을 가지고 있다. 이외에도 짧은 수명 및 효율 면에서의 보완과 소자의 안정성에 대한 것으로, 유기 EL의 경우 대기 중에 있는 수분이나 산소, 빛 등에 매우 민감하여 분해되기 쉽고, 열에 있어서도 내구성이 매우 약하여 소자 수명이 감소하게 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 소자의 불안정성이 소자 수명을 단축시켜 실용화를 막는 요인으로 작용하고 있다. 이 중 소자의 안정성 문제는 박막의 질이나 고분자 금속간 계면 상태(금속종류, 증착 조건 및 표면처리 방법과 관련) 등에 영향을 받으므로 이러한 측면을 고려하여 소자수명을 향상시키려는 연구가 계속 진행되고 있다.

본 논문에서는 고분자 유기 EL소자의 발광층으로 P3HT를 사용하였으며 이는 기존에 사용되었던 poly(p-phenylene), poly(p-phenylenvinylene) 보다 용해하기가 쉬워 응용이 다양하며, 온도, 용매, 압력, 광 등에 따라 색이 변하는 성질을 가지고 있다. 그러나 이 고분자를 단독으로 이용할 경우 발광효율이 떨어지는 단점이 있다. 이 점을 보완하기 위해 정공수송층과 전자 수송층을 첨가하는 방법, 일함수가

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동
Fax: 062-530-1749 E-mail:buwan@hanmail.net)
** 동신대학교 전기전자공학과
*** 호원대학교 전기공학과
**** 초당대학교 전자공학과

낮은 전극을 사용하는 방법, LiF 층을 첨가하는 방법 등이 있다. 이러한 방법 중 본 실험에서는 적색 발광재료인 P3HT와 정공 수송물질인 TPD를 1:1, 3:1, 5:1, 3:2, 5:2의 몰농도비로 혼합하여 소자의 광학적, 전기적 특성을 조사하고 이를 이용하여 발광효율을 상승시키는 연구를 행하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 실험에서 발광층으로 사용한 P3HT는 π-공역 고분자로서 적색발광재료로 사용되고 있다. P3HT는 3-hexylthiophene monomer를 $FeCl_3$ 산화촉매제를 이용하여 0℃에서 24시간 반응시켜 합성하였다[3]. 홀 수송층으로 이용된 TPD(Aldrich co.)는 구입하여 사용하였다.

흡수 스펙트럼은 P3HT와 TPD를 클로로포름 용액에 A(1:1), B(3:1), C(3:2), D(5:1), E(5:2)의 몰농도비(기준:0.02mol/l)로 각각 용해시켜 spin-coating 법으로 박막을 제작한 후 50℃에서 1시간 진공건조 하였으며, 분광광도계(Hitachi U-3000)을 이용하여 측정하였다.

단층구조의 전계발광소자는 ITO를 하부전극으로 사용하였으며, 발광층과 홀 수송층은 P3HT와 TPD 몰농도비에 따른 혼합용액을 500rpm에서 5초, 3000rpm에서 30초 동안 spin-coating로 제막한 후 50℃에서 1시간 진공 건조하여 사용하였다. 그리고 금속전극은 Mg와 In을 10:1의 질량비로 진공도가 1×10^{-6}Torr에서 진공증착하여 형성한 구조형태를 취하였다. 제작한 소자의 발광 면적은 $5\times5mm^2$ 였다. 소자의 전압-전류-휘도 특성, EL 스펙트럼은 상온, 공기중에서 측정하였다. 전압-전류-휘도 특성은 I-V-L 측정시스템 (Keithley 2400, Newport powermeter 1830-C)을 이용하여 측정하였고, EL 스펙트럼은 직류 전압원(Keithley 2400)과 분광복사계(Princeton instrument)를 사용하여 측정하였다. 그림1은 P3HT, TPD의 분자구조와 ITO/P3HT+TPD/Mg:In 발광소자의 구성도를 나타내고 있다.

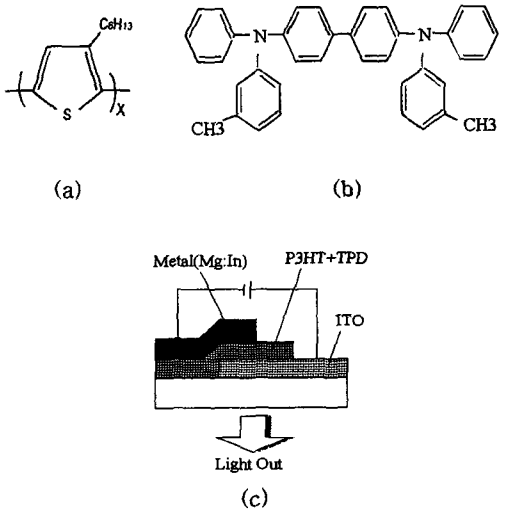

그림 1. 모재료 및 발광재료의 분자구조와 소자구성

Fig. 1. Molecular structures of host material and emitting materials and devices structure: (a) P3HT, (b) TPD, (c) device structure.

2.2 결과 및 고찰

그림 2는 P3HT와 TPD의 몰농도비에 따른 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 360nm에서의 피크는 TPD, 500nm는 P3HT에 의해 최대 피크가 각각 나타났다. 이들을 몰농도비에 따라 혼합해서 측정한 결과 400nm에서 중첩이 됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 밴드갭이 큰 TPD에서 밴드갭이 작은 P3HT로의 에너지 전달 [4]이 일어날 수 있음을 생각할 수 있다.

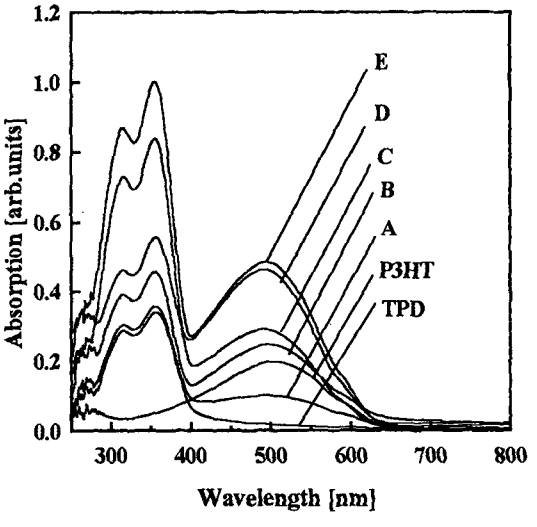

그림 2. 몰농도비에 따라 혼합된 P3HT와 TPD의 UV-Vis 흡수 스펙트럼

Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of mixed P3HT and TPD with molar ratio : A(1:1), B(3:1), C(3:2), D(5:1), E(5:2).

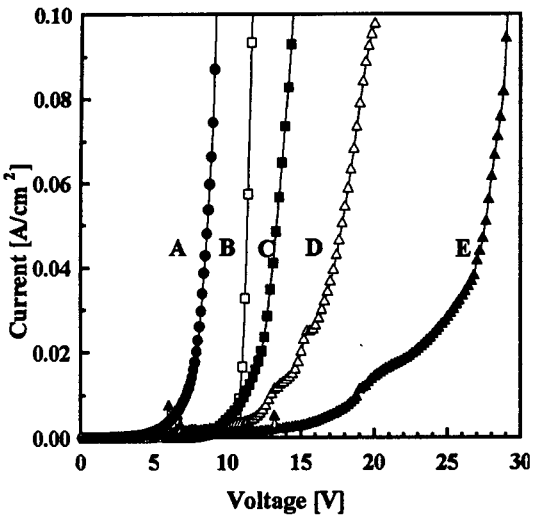

그림 3. ITO/P3HT+TPD/Mg:In 구조에서 각 소자의 전압-전류특성

Fig. 3. Voltage-current characteristics of EL devices in structure of ITO/P3HT+TPD/Mg:In.

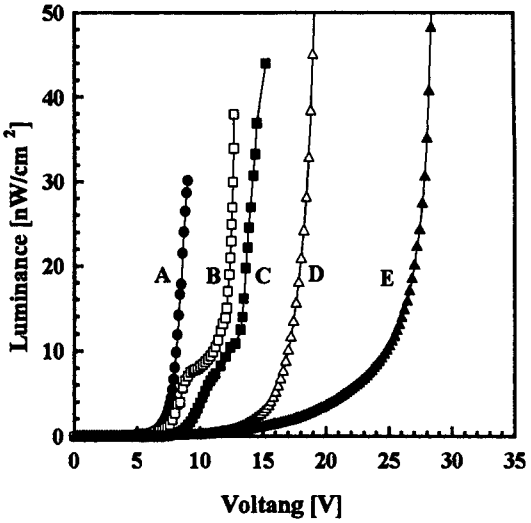

그림 4. ITO/P3HT+TPD/Mg:In 구조에서 각 소자의 전압-발광강도 특성

Fig. 4. Voltage-light power characteristics in structure of ITO/P3HT+TPD/Mg:In.

표 1. 각 EL 소자의 turn-on 전압

Table. 1. Turn-on voltage of EL device.

	A(1:1)	B(3:1)	C(3:2)	D(5:1)	E(5:2)
전압(V)	2	3.8	4	4.3	4.5

표 2. 각 유기 EL소자의 0.1A에서의 전압과 발광 강도

Table. 2. Voltage and light power of EL devices at 0.1A

기준:0.1A	A(1:1)	B(3:1)	C(3:2)	D(5:1)	E(5:2)
전압(V)	9.2	13	14.5	19	29.2
발광강도 (nW)	32	34	38	45	120

그림 3과 4는 ITO/P3HT+TPD/Mg:In 구조의 발광소자를 제작 한 후 전압-전류, 전압-발광강도 특성을 측정하여 나타낸 것이다.

그림 3은 전압-전류 특성을 나타내고 있다. 그림 3과 표 1을 통해 각 EL 소자의 turn-on 전압은 점차 상승함을 알 수 있다. 또한 일정 전류에 도달하기까지 필요한 전압은 몰농도가 점차 증가하는 E쪽으로 갈수록 증가한다. 이것은 기존의 쇼트키 소자나 p-n 접합 소자와 달리 전류-전압 특성이 전계에 의존하는 것을 의미하며 발광층의 두께에 따른 의존성을 보여주고 있다. 그리고 TPD의 몰농도비가 증가함에 따라 전류는 감소되고 전류는 전압이 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가함을 알 수 있다.

그림 4는 전압-발광강도 특성을 나타내고 있다. 전압이 증가할수록 발광강도는 비선형적으로 증가함을 알 수 있다. 각 소자에서 발광이 시작되는 전압은 turn-on 전압과 거의 일치함을 알 수 있다. 이는 일함수가 낮은 전극을 사용하여 전류의 주입과 동시에 발광이 일어나도록 전자의 주입효율이 향상되었음을 의미한다. 그림 3과 4를 통해서 같은 전류에서 발광강도의 크기를 비교하면 TPD의 함유량이 증가함에 따라 더 커짐을 볼 수 있다. 이를 표 2에 정리했다.

표 2는 유기 EL 소자의 0.1A에서의 전압과 발광강도를 나타내고 있다. B(3:1)와 C(3:2), D(5:1)와 E(5:2)를 비교하면 같은 주입전류 하에서 최대발광크기는 TPD의 함량비율이 더 높은 C와 E가 발광강도가 더 큼을 보였다. 이를 통해 TPD가 홀수송의 역할을 하여 보다 많은 정공이 발광층내로 주입되어 재결합 확률을 증가시킴과 동시에 에너지 전달의 역할까지 하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 또 하나 같은 비율의 TPD와 각기 몰농도비가 다른 P3HT를 비교해보면 P3HT의 몰농도비가 증가할수록 점차 발광강도가 커짐을 볼 수 있다. 이는 발광

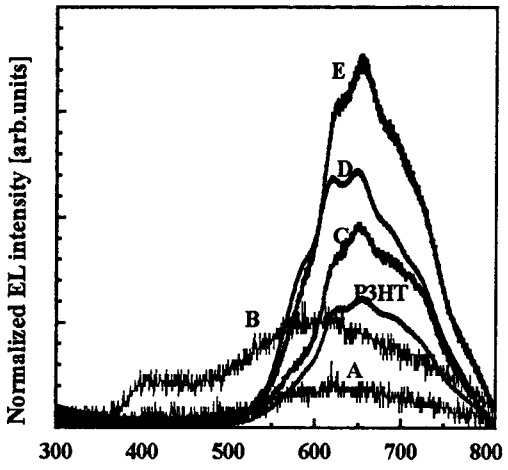

그림 5. ITO/P3HT+TPD/Mg:In 소자의 몰농도비에 따른 EL 스펙트럼

Fig. 5. EL spectra with molar ratio of ITO/ P3HT+TPD/Mg:In devices.

강도가 발광층에 대한 두께의존성을 가지고 있음을 알 수 있다. 발광층이 두꺼워지면 발광층내에서 전하의 이동도가 작아지게 되고 재결합하는 위치가 발광층의 가운데 부근의 근처에서 할 확률이 증가하게 되어 결국 발광강도가 증가하게 된다.

그림 5는 몰농도비에 따른 EL 스펙트럼이다. 제작된 모든 소자의 EL 스펙트럼은 650m에서 최대 발광피크를 나타냈으며 소자에서의 발광색은 적색이었다. 이는 TPD를 첨가하지 않은 P3HT 소자와 같은 위치였다. 그러나 A와 B는 파장이 420nm인 청색 발광을 하고 있음을 보여주고 있다. 즉 청색을 포함하는 적색 발광을 보이고 있다. 이는 TPD가 홀 수송이라는 역할 이외에도 그 자체가 청색발광을 나타내는 물질이기 때문에 나타난 것이다. A, B이외의 것에도 이 청색발광이 보일 것으로 예상되었으나 보이질 않는 것은 적색발광의 발광강도가 청색에 비해 상대적으로 크거나 아니면 완전한 에너지 전달이 일어났기 때문인지는 연구가 더 필요하다.

3. 결 론

이 연구에서 우리는 P3HT의 발광효율을 향상시키기 위해 TPD와 몰농도비를 변화시키면서 그에 따른 전기적, 광학적 특성을 분석하였다. TPD의 몰농도를 변화시킴에 따라 P3HT의 발광효율은 상승함을 확인하였는데 이는 에너지 밴드갭이 큰 TPD에서 에너지 밴드갭이 작은 P3HT로 에너지 전달현상이 나타나게 되고 이로 인해 적색발광의 강도는 증가하게 된 것을 알았다. 또 다른 금속에 비해 일함수가 작은 Mg:In(3.7eV) 금속전극을 사용하여 전자의 주입을 쉽게하고, TPD 같은 정공 수송물질을 첨가하면 정공의 주입이 증가하여 재결합할 확률이 증가하게 되고 결국 발광강도는 증가됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] G. Leising, "Efficient full-colour electroluminescent and stimulated emission with polyphenylenes", Synthetic metals, Vol.91, pp.41-47.1997.

[2] Alan J. Heeger, "Light Emission from Semiconductor Polymers: Light-Emitting Diodes, Light-Emitting Electrochemical Cells, Lasers and White Light for Future.", *Solid* State Comm., Vol.107, no.11, pp.673-679, 1998.

[3] R. SUGIMOTO, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transmission Metal Halides as Catalysts and Their Property", Chemistry Express, no.11, pp.635-638, 1986.

[4] Jeong-Ik Lee, "Energy Transfer in a Blend of Electroluminescent Conjugated Polymers.", Chem. Matre., pp.1925-1929, 1996.