

## Poly(3-hexylthiophene) 발광소자의 금속전극 의존성

### Dependance on Metal Electrode of Poly(3-hexylthiophene) EL Device

서부완\*, 김주승\*, 김형곤\*\*, 이경섭\*\*\*, 구활본\*

(Bu-Wan Seo\*, Ju-Seung Kim\*, Hyung-Gon Kim\*\*, Kyung-Sub Lee\*\*\*, Hal-Bon Gu\*)

#### Abstract

To investigate the effect of metal electrode in electroluminescent[EL] devices, we fabricated EL devices of ITO/P3HT/Al, ITO/P3HT/LiF/Al and ITO/P3HT/Mg:In structure. In current-voltage-light power characteristics, turn-on voltage of EL devices using LiF insulating layer and Mg:In(2.8V) metal electrode is lower than EL device using Al(4.2V). Besides the external quantum efficiency is improved also. The reason is related to carrier mobility and carrier injection, which would affect the hole-electron balance. In the device with Al electrode, holes injected from indium-tin-oxide[ITO] to poly(3-hexylthiophene)[P3HT] might reach the Al electrode without interacting with injected electrons, because the electron injection efficiency was very low for this electrode. Besides oxidation of the Al electrode is likely due to holes reaching the cathode without meeting injected electrons. Another possible reason for the higher EL efficiency may be the insulating layer playing the role of a tunneling barrier for holes to the Al electrode. In all EL devices, the orange-red light was clearly visible in a dark room. Maximum peak wavelength of EL spectrum emitted at 640nm in accordance with photon energy 1.9eV.

**Key Words(중요용어)** : Work function(일함수), Carrier mobility(전하 이동도), Carrier injection(전하 주입), Quantum efficiency(양자 효율), Barrier height(장벽 높이)

#### 1. 서론

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

유기 EL 소자는 낮은 구동전압으로 비교적 큰 휘도를 낼 수 있는 장점뿐만 아니라 시야각이 넓고 박

막화가 가능하며, 응답속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 특히 분자설계가 용이하여 청색에서 적색에 이르는 가시광 전영역의 발광을 얻을 수 있다는 특징 때문에 현재 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1].

발광층으로 이용되는 대부분의 도전성고분자, 예를 들면, polyacetylene[PA], poly(p-phenylene)[PPP], polythiophene[PT], polypyrrole[PPy] 등의 고분자는 열을 가해도, 용매에 담궈도 녹지 않는 불용성 때문에 응용이 어려운 반면에 thiophene ring의 3번 위치에 alkyl side chain을 도입한 poly(3-alkylthiophene) [P3AT]은 side chain이 충분히 길 경우(n>4) 가용성을 가지게 된다. 그러한 가용적인 성질로 인해 보다 넓은 부분에서 응용 가능하게 되었으며

\* 전남대학교 전기공학과

(광주시 북구 용봉동

Fax: 062-530-1749

E-mail : buwan@kebi.com)

\*\* 조선이공대학 전기공학과

\*\*\* 동신대학교 전기전자공학과

thermochromism, solvatochromism 같은 특징 때문에 더욱 더 많은 관심을 받게 되었다. 그 중 hexyl(n=6) chain을 가진 poly(3-hexylthiophene) [P3HT], octyl(n=8) chain을 가진 poly(3-octylthiophene) [P3OT]은 광학적, 자기적 실험에서 광범위하게 연구 되어 왔다[2].

본 논문에서는 P3HT를 발광층으로 이용하여 EL 소자를 제작하여 보았다. 이때 주입되는 전자에 대한 상부 전극의 효과를 알아보기 위해 낮은 일함수를 갖는 Mg:In(Mg:3.7eV)전극과 비교적 높은 일함수를 가짐에도 불구하고 부식에 대한 안정성 및 공정이 간단하여 전자주입 전극으로 널리 사용되는 Al(4.3eV) 금속전극[3]을 증착, 그리고 Al 전극을 증착하기에 앞서 절연층인 LiF 층을 형성하는 방법등을 이용하여 상부전극을 제작하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 발광층으로 사용한 P3HT는  $\pi$ -공역 고분자로서 적색발광재료로 사용되고 있다. P3HT는 3-hexylthiophene monomer를  $FeCl_3$  산화촉매제를 이용하여 0°C.에서 24시간 반응시켜 합성하였다.

단층 구조의 전계발광 소자는 ITO를 하부전극으로 사용하였으며, 발광층으로는 P3HT(0.01mg/ml)를

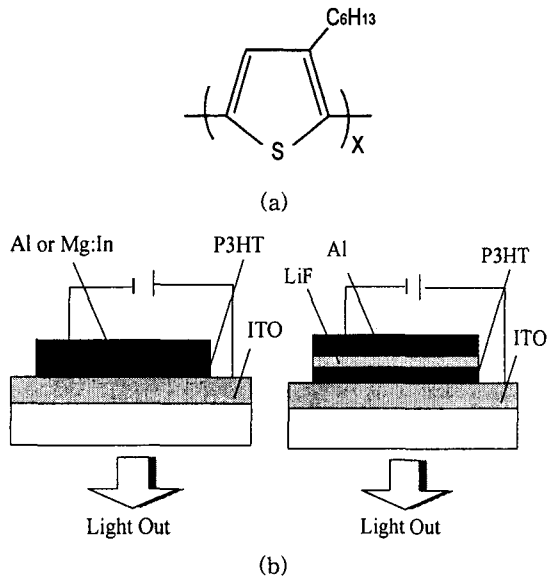


그림 1. P3HT의 분자구조(a)와 발광소자의 구조(b).  
Fig. 1. Molecular structure of P3HT(a) and structure of EL device(b).

spin-coating법으로 제작한 후 50°C에서 1시간정도 진공 건조하여 사용하였다. 상부전극인 금속전극은 Al, LiF/Al, Mg:In(10:1)을 이용하여 진공도가  $1 \times 10^{-6}$  Torr에서 열증착하여 제작하였다. 모든 전극의 두께는 200nm, LiF층의 두께는 약 5nm로 하였다. 제작한 소자의 발광 면적은  $5 \times 5 \text{mm}^2$ 였다.

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

그림 1은 실험에서 발광층으로 사용한 P3HT의 분자 구조와 ITO/P3HT/(Al 또는 Mg:In), ITO/P3HT/LiF/Al 구조의 발광소자를 나타낸다. Mg를 직접 사용하지 않고 합금 형태로 사용한 것은 Mg가 공기중에서 빠른 산화를 보이므로 이것을 막아주기 위해서이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 P3HT 박막의 흡수 스펙트럼과 포톤에너지를 그래프로 나타내고 있다. 흡수 스펙트럼의 피크 위치를 살펴보면 507nm, 545nm, 590nm에서 각

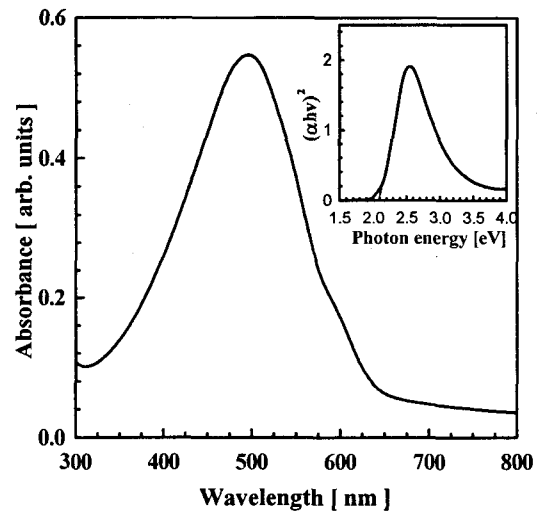


그림 2. P3HT 박막의 흡수 스펙트럼과 포톤에너지.  
Fig. 2. Absorption spectrum of P3HT thin film.  
Inset: Photon energy of P3HT.

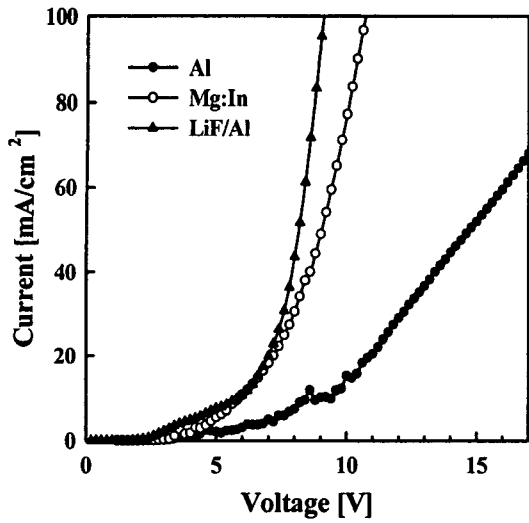


그림 3. 각 발광소자의 전압-전류 특성.  
Fig. 3. Current-voltage characteristics of EL devices with Al, LiF/Al and Mg:In

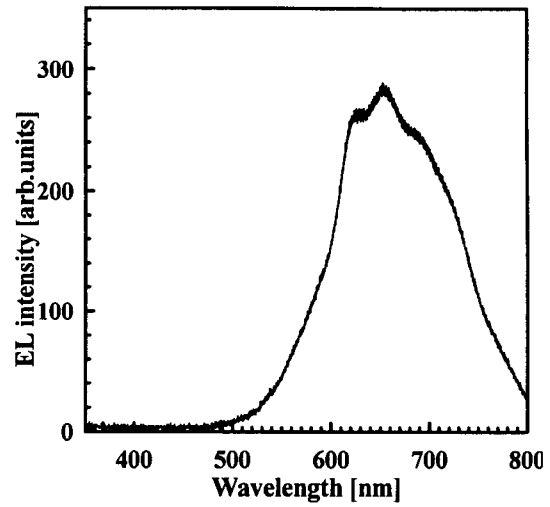


그림 5. 발광 소자의 EL spectrum.  
Fig. 5. EL spectrum of emitting devices.

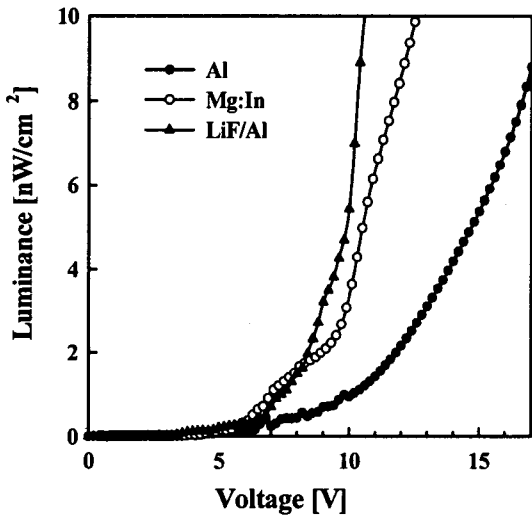


그림 4. 각 발광소자의 전압-휘도 특성.  
Fig. 4. Voltage-luminance characteristics of EL devices with Al, LiF/Al and Mg:In

각 피크를 보이고 있다. 이들 피크에 해당하는 포톤 에너지는 각각 2.45, 2.28, 2.1eV이다. 그리고  $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$  관계로 구한 P3HT 광학에너지 밴드갭은 2.1eV 임을 내부의 그래프를 통해 알 수 있다.

그림 3과 4는 P3HT의 농도(0.01mg/ml)를 일정하게 하여 제작한 박막에, Mg:In, Al, LiF/Al을 상부전극으로 사용하여 제작한 EL 소자의 전압에 대한 전류와 휘도를 각각 나타낸 그래프이다.

그림 3을 살펴보면 Mg:In 전극 발광 소자와 LiF/Al 발광 소자는 거의 같은 2.8V에서 turn on 되나, Al을 이용한 발광소자는 이보다 높은 4.2V에서 turn on 됨을 알 수 있다. 이것은 상부 전극의 일함수가 감소하게 되면 P3HT의 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)준위와 상부 전극의 페르미에너지 사이의 전위 장벽의 높이(bending offset)가 감소하여 전자가 전도되거나 터널링 될 확률이 높아져 그 만큼 turn on 되는 전압이 낮아진다고 설명할 수 있다.[4] 이처럼 보통 유기물내의 다수 캐리어는 전자보다 이동도(mobility)가 빠른 정공이 된다. 따라서 전자와 정공의 재결합으로 인한 빛을 이용하는 EL 소자는 전자의 주입을 얼마나 잘 해주느냐가 이동도가 빠른 정공과의 재결합을 위한 관건이 된다. 그러므로 효과적인 발광을 위해서는 전자의 주입을 좋게 해 주어야 하는데, 그러하기 위해서 낮은 일함수의 금속을 사용하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있다. 게다가 절연층인 LiF층은 Al로부터 P3HT로의 전자주입을 위하여 장벽 높이를 줄이는 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 그림 4 또한 이 사실을 보여주고 있다.

그림 5는 P3HT 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타내고

있다. EL 강도는 전압이 증가함에 따라 더욱 커짐을 볼 수 있는데 이는 앞서 그림 3과 4를 통해 알 수 있는 사실이다. 소자의 발광 피크는 포톤 에너지 1.9eV에 일치하는 640nm에서 나타났으며 이는 전자와 정공의 재결합에 의해 나타나는 피크이다. 소자는 dark room에서 red-orange 빛을 나타낸다.

#### 4. 결 론

P3HT 발광소자의 전극의존성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) Mg:In과 LiF층을 이용한 발광소자는 Al만을 단독으로 이용하였을 때보다 낮은 turn-on 전압과 높은 발광강도를 보인다. 이는 낮은 일함수(Mg:3.7eV)를 사용함으로써 LUMO 준위와 상부 전극의 페르미 에너지 사이의 전위장벽의 높이를 낮춰 전자의 주입을 증가시켰으며, 절연층인 LiF층을 Al 전극에 앞서 형성하여 장벽 높이(barrier height)를 낮추는 역할을 하고 있기 때문이다. 이들 세가지 중 LiF층을 이용한 EL 소자의 특성이 가장 우수하였다.
- 2) 모든 소자의 발광 피크는 포톤 에너지 1.9eV에 일치하는 640nm에서 나타났으며, dark room에서 확실히 보이는 red-orange 빛을 나타낸다.

#### 참고 문헌

- [1]. Lewis. J. Rothberg and Andrew J. Lovinger, "Status of and prospects for organic electroluminescence", J. Mater. Res., Vol.11, No.12, pp.3174, 1996.
- [2]. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A.T.Heeger, and F.Wudl, "Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-alkylthiophenen)", Macromolecules, Vol. 20, pp.212, 1987.
- [3]. Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, "A Lithium Carboxylate Ultrathin Film on an Aluminum Cathode for Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp.L1348-L1350, 1999.
- [4]. L. D. Parker, "Carrier tunneling device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys. Vol. 75, pp. 1656-1667, 1994.