

## 열처리한 poly(3-hexylthiophene)의 발광특성

### Emitting Properties in Poly(3-hexylthiophene) by Heat treatment

김대중, 김주승, 구할본

(Dae-Jung Kim, Ju-Seung Kim, Hal-Bon Gu)

#### Abstract

To improve structural properties and induce higher conductivity, we have annealed emitting layer. The temperature condition was investigated by various experiment. To observe the surface morphology of emitting layer, measured the AFM and the X-ray diffraction pattern of P3HT film is shown. It is move to slightly low angles and diffraction peaks also become much sharper. After annealing of emitting layer, EL intensity and Voltage-current-luminance curve is better as compared with untreated. But PL intensity was decreased. It is known that by emission principal. After annealing of emitting layer, EL devices enhances the interface adhesion between the emissive polymer and Indium-tin-oxide electrode, which takes a critical role to improve the emitting properties of EL devices.

**Key Words** : Conductivity, Morphology, AFM (Atomic Force Microscope), Photoluminescence

#### 1. 서론

디스플레이 기술의 빠른 진보에 직면하여, 판매 시장에서의 전색 평판 디스플레이 패널에 대한 잠재적인 막대한 수요에 의해 EL 기술은 경쟁적으로 발전하고 있다. 이러한 유기 EL에 대한 관심은 최근 몇 년간 유기 EL의 발전을 촉진시켰다[1,2]. 이로 인해 수많은 관심과 폭 넓은 흥미 있는 연구활동이 이루어져 왔으며, 최근에는 몇몇 시제품이 생산될 정도로 그 연구와 기술이 상업화의 단계에까지 이르렀다. 그러나 현재까지 개발된 유기 전계 발광소자의 경우, 가장 취약한 부분이 적색 발광 유기물이다. 적색 발광 재료는 본질적으로 낮은 발광효율로 인하여 적색 발광층의 두께를 다른 것에 비하여 3배 이상으로 하여야 하고, 전기장에 의한 분해 현상이 일어나서 불량 발생의 원인이 되고 있다. 따라서 발광효율이 높은 적색 발광 물질의

개발이 세계적으로 요구되어지고 있다.

본 논문에서는 적색 발광 물질인 P3HT를 열처리하여 소자를 제작, EL 소자의 발광 특성에 관하여 연구하였다. 실험온도는 다양한 실험을 통하여 최적의 온도로 100℃ 서운서냉 하였다[3]. 이러한 온도에서 발광층을 열처리함으로써 발광층의 특성 변화, 열처리소자와 비열처리 소자의 전기적·광학적 특성을 비교였으며, P3HT를 발광층으로한 전계 발광 소자의 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험

본 실험에 사용된 발광재료는 Poly(3-alkylthiophene)[P3AT]중 알킬 측쇄를 6개 도입한 Poly(3-hexylthiophene)으로 3-hexylthiophene (Aldrich co.)에 FeCl<sub>3</sub>를 산화제로 사용하여 -5℃에서 24시간 반응시켜 합성하였다[4]. P3HT 0.01g을 클로로포름 1ml에 용해시켜 스핀코팅법으로 약 500Å의 박막을 제작하였다. 박막의 표면 특성을 알아보기 위

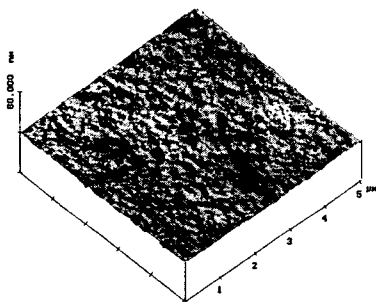
---

전남대학교 전기공학과  
(광주 광역시 용봉동 300번지,  
Fax: 062-530-0077  
E-mail : xykim75@hanmail.net)

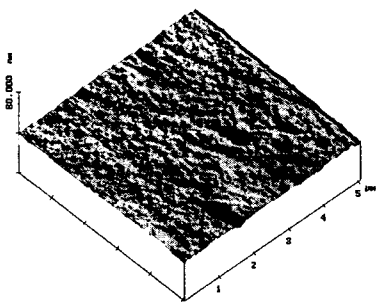
해 Multimode Atomic Force Microscope (Digital Instruments)를 이용하여 AFM을 측정하였다.

XRD 측정은 박막 두께를 20-30 $\mu\text{m}$ 로 하여  $2\theta$ 가  $3^\circ$ 에서  $15^\circ$  사이에서 파장  $\lambda$ 는 1.5418 $\text{\AA}$ 의 Cu K $\alpha$ 를 사용한 RIGAKU. DMAX/2000 X-ray Diffractometer를 사용하였다. 분광광도계(Hitach U-3000)을 이용하여 흡수스펙트럼을 측정하였고, 여기 파장이 325nm인 He-Cd레이저를 여기광원으로 사용하여 진공중에서 PL을 측정하였다.

실험 소자는 ITO/P3HT/LiF/Al 구조로 하여 상부전극은  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공도에서 LiF(14 $\text{\AA}$ )/Al(1500 $\text{\AA}$ )을 진공 증착하였다. 제작한 소자의 전기적·광학적 특성을 알아보기 위해 전압-전류 측정장치(Keithely2400)와 와트미터(Newport Power meter 1830-C)로 구성된 측정장치를 이용하여 상온에서 전류-전압-휘도를 측정하였다. EL 스펙트럼은 복사계(Princeton Instrument)와 직류전압원(Keithely 230)을 이용하여 측정하였다.



(a)



(b)

그림 1. 비열처리소자(a)와 100 $^\circ\text{C}$  열처리 소자의 코팅 막의 AFM 3-D 이미지.

Fig. 1. AFM 3-D images of coating layers (a) untreated (b) 100 $^\circ\text{C}$  annealed.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 P3HT 박막의 열처리에 따른 결정화를 알아보기 위하여 박막 표면을 나타낸 것이다. 그림 1의 (b)에서 열처리 후 시편에 그레인(grain)이 커짐을 알 수 있었다. 이것은 열처리 온도에 따라 고분자 물질이 자기 정렬 (self assembly)을 할 수 있음을 의미한다. 또한 그레인의 크기가 크다는 것은 다결정화를 의미하며, 일반적으로 전기적 특성은 그레인 크기가 클수록 우수하다. 박막 표면의 거칠기는 비열처리 막의 경우 0.815nm( $R_{\text{rms}}$ ), 열처리한 막은 0.439nm( $R_{\text{rms}}$ )로 약 1.9배의 표면 변화를 보였다.

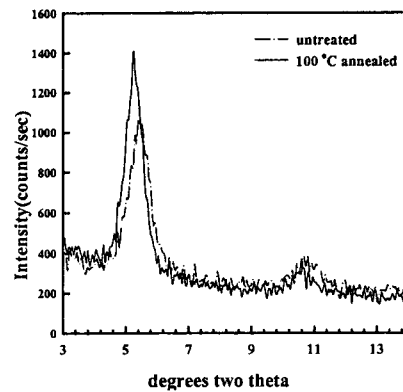


그림 2. 비열처리와 100 $^\circ\text{C}$  열처리 P3HT막의 XRD. Fig. 2 X-ray diffraction pattern of untreated and 100 $^\circ\text{C}$  annealed P3HT films.

표 1. P3HT의 100 $^\circ\text{C}$  열처리와 비열처리 XRD 데이터 Table 1. X-ray diffraction data for untreated and 100 $^\circ\text{C}$  annealed P3HT film

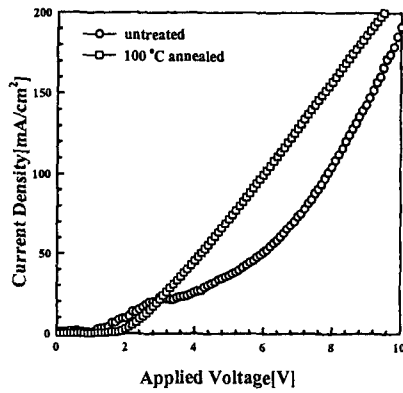
Peak( $2\theta$ )		d( $\text{\AA}$ )		D( $\text{\AA}$ )	
Before	After	Before	After	Before	After
5.40	5.25	16.36	16.83	102.67 $\text{\AA}$	152.17 $\text{\AA}$
10.8	10.6	8.19	8.36		

그림 2는 P3HT의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 비열처리 막의  $2\theta$ 가  $5.40^\circ$ ,  $10.8^\circ$ 에서 박막의 결정이 나타났지만, 100 $^\circ\text{C}$  열처리 후  $2\theta$ 는  $5.25^\circ$ ,  $10.6^\circ$ 의 낮은 각도로 이동된 박막 결정이 관찰되었다. 결정

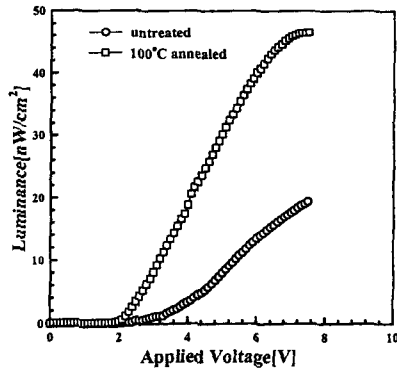
크기는 Scherrer식 (1)에 의해 계산되어 진다[5].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서,  $\lambda$ 는 방사 파장(1.5418Å),  $\beta$ 는 FWHM이다. 표1은 결정의 크기와 결정간의 거리 대한 값을 정리하였다. 열처리 후, 결정의 크기가 커졌으며, 결정간 거리 또한 넓어졌음을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 3. P3HT의 100°C 열처리소자와 비열처리 소자의 전압-전류-휘도 특성.

Fig. 3. Voltage-current-luminance characteristics of EL devices at 100°C annealed and untreated P3HT films.

그림 3은 발광층의 비열처리 소자와 100°C 열처리 소자의 전압-전류-휘도 특성 관계를 나타내었다. 소자의 턴-온 전압은 비열처리 소자가 1.5V에서, 100°C 열처리 소자의 턴-온 전압은 2V에서 나타났다지만, 초기 발광은 모두 2V에서 시작되었다. 비열처리 소자의 경우 1.5V에서 전자 주입은 되지

만, 정공 주입이 되지 않다가 2V에서 주입되기 시작하여 발광이 시작된다. 그러나 열처리 소자의 경우 턴-온 전압과 초기 발광이 2V에서 일어나는데, 이는 발광층 열처리가 ITO 전극과 발광층 사이의 계면 저항을 감소시켜 발광층 내로 정공 주입을 원활하도록 하였기 때문이다. 또한 그림 3을 통해 전류와 휘도는 전압에 의존하고 휘도는 전류에 의존함을 알 수 있다.

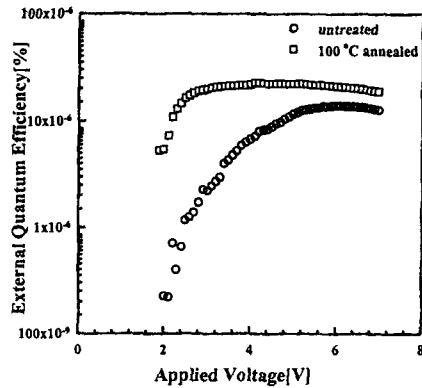


그림 4. 100°C 열처리한 소자와 비열처리소자의 외부양자 효율.

Fig. 4. External quantum efficiency of untreated and 100°C annealed devices.

그림 4는 100°C 열처리 소자와 비열처리 소자에 대한 외부양자효율을 비교하였다. EL의 성능을 평가하는 요소 중 하나가 효율이다. 여기서 효율은 제작된 소자에 전기적 에너지를 공급해 주었을 때 광 에너지로 변환해 주는 정도를 말한다. 발광이 시작되는 2V에서 100°C 열처리 소자의 외부양자효율이  $5.3028 \times 10^{-6}\%$ 이고, 비열처리 소자의 경우  $2.2498 \times 10^{-7}\%$ 로 약 10배 외부 양자 효율이 향상되었음을 알 수 있었다.

그림 5는 P3HT 발광소자의 EL 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 100°C 열처리 후 소자는 9V에서 비 열처리 소자 보다 약 60% EL 강도가 상승하였다. EL과 PL 곡선 모두 630-760nm 영역에서 발광 피크가 나타났다. 이는 P3HT 고분자내의 전자와 정공의 재결합에 의해 나타나는 피크이다. 그러나 EL 스펙트럼과 달리 PL 스펙트럼 강도는 비열처리 막에서 더 높은 강도를 갖는데, 이는 발광원리에서 그 원인을 찾을 수 있다.

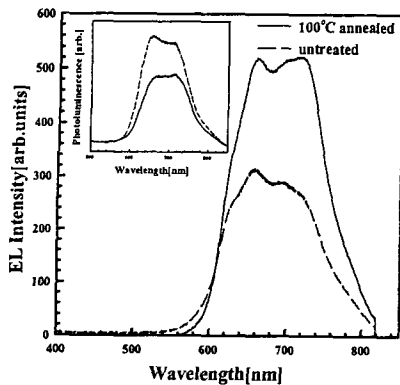


그림 5. 비열처리소자와 열처리 소자의 EL과 PL스펙트럼.

Fig. 5. EL and PL spectra of devices at 100°C annealed and untreated.

EL은 전계에 의해 발광하는데 비해, PL은 광 에너지를 시편에 조사하여 전자를 여기시켜 다시 여기된 전자가 재결합을 일으키며 빛을 발산하는 과정을 갖는다는 것이다. 때문에 열처리를 하게 되면, P3HT 박막의 내부에 잔존하던 수분이나 용매가 증발하여 박막이 얇아지고, 고분자의 주쇄간 거리가 짧아져 상호작용으로 인해 전자가 여기되는 확률이 적어지기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 발광층 열처리하여 소자를 제작하여 소자의 발광 특성에 대하여 알아보았다. 이러한 발광층 열처리 소자를 통해 비열처리 소자와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리 후, 박막표면 관찰과 XRD 결과로부터 고분자의 그래인이 커졌다는 것과 다결정화를 이루고 있음을 알 수 있었다.
2. 전류-전압-휘도 특성으로부터 ITO와 발광층 사이의 계면저항 감소로 전자와 정공이 원활한 여기자를 형성하고 있음을 알 수 있었다.
3. EL 과 PL 스펙트럼에서 발광 영역 통해 적색발광을 하고 있음을 확인할 수 있었고, 열처리 소자와 비열처리 소자의 EL과 PL의 발광 현상을 알 수 있었다. 또한 최적의 발광층 열처리 온도는 발광 소자의 외부 양자효율을 증가시킨다는 것을 알 수 있었다.

발광층의 최적의 열처리 온도는 박막의 수분이나 용매를 증발시킴과 동시에 전극과 계면간의 저항을 감소시켜 줌으로써 정공 주입을 향상시켜 전계 발광 소자의 특성을 향상시켜 준다는 것을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys Lett.* 51, pp. 913-914, 1987.
- [2] Chihaya Adachi, Tetsuo Tsutsui, and Shogo Saito, "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55 No. 15, 1989.
- [3] 김대중, 김주승, 구할본, " Poly(3-hexylthiophene) 발광 소자의 발광층 열처리를 통한 발광 특성 향상", 한국전기전자재료학회 광주전남지구 추계학술 대회, pp. 14-17, 2001.
- [4] S. Hotta, S. Rughocoputh, A.J. Heeger and F. Wudl, " Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthiophene)" , *Macromolecules*, Vol. 20, pp. 212-215, 1987.
- [5] S. Marchant and P. J. S. Foot, "Annealing behaviour of conductive poly(3-hexylthiophene) films", *Polymer*, Vol. 38, No.7, pp. 1749-1751, 1997.