

TPD와 P3HT의 블렌드한 다층막 EL 소자의 전기-광학적 특성

김대중*, 구할본*, 김형곤**, 박계춘***
전남대학교*, 조선이공대학**, 목포대학교***

The Electro-optical Properties of Multilayer EL devices by blending TPD with P3HT as Emitting layer

Dae-Jung Kim*, Hal-Bon Gu*, Hyung-Kon Kim**, Gye Choon-Park***
ChonNam University*, ChoSun-College of Science & Technology**, MokPo National University***

Abstract

High performance organic electroluminescence(EL) devices which are composed of organic thin multilayer films are fabricated. The basic structure is ITO/Emitting layer/LiF/Al in which have a blended emitting layer. The emitting layer is consisted of a host material(N,N'-diphenyl-N,N'(3-methyl phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)(TPD)) and a guest emitting material(poly(3-hexylthiophene)(P3HT)). We think that the energy transfer in blending layer occurred from TPD to P3HT. Red emitting multilayer EL devices were fabricated using tris(8-hydroxyquinolate) aluminum(Alq₃) as electron transport material. The device structure of ITO/blending layer(TPD+P3HT)/Alq₃/LiF/Al was employed. In the Voltage-current-luminance characteristics of multilayer device, the device turn on at the 2V and the luminance of 10 μW/cm² obtain at 10V. Red emission peak at 640nm was observed with this device structure. We have presented evidence that the excitation energy migration between a polymeric host and guest has to be explained. And by using multilayer, the red light emitting EL device enhances not only Voltage-current-luminance characteristic but also stability of device.

Key Words : Energy transfer, Multilayer EL device, TPD, Alq₃

1. 서론

고도의 정보화 시대를 맞이하여, 이에 대비한 새로운 미래형 디스플레이 소자의 연구 개발은 무엇보다 중요시되고 있다. 특히, 통신 및 컴퓨터에 관련된 반도체와 디스플레이등의 소재 개발과 관련된 기술이 관건이 되고 있으며, 이에 현재 상용되고 있는 여러 디스플레이 소자들의 성능을 보강하고, 천연색 표시 소자로서의 응용면에서 주목받고 있는 소자중의 하나가 Organic EL 이다[1]. 유기물로 제작된 EL 소자는 유기물의 합성 방법이 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나므로 전색화가 가능하다. 그러나 유기물을 이용한 발광 소자는 기계적 강도가 낮고, 열에 의해 결정화가 일어나는 단점이 있어 이를 보완하기 위해 고분자를 이용하게 되었다. 고분자 소재는 분자 집합체의 총 무게

인 분자량은 저분자 소재에 비해 통상 만 배 이상 높다. 따라서 고분자 소재는 저분자 소재에 비하여 열적 안정성이 높으며, 기계적 강도가 좋다.

본 연구에서는 유기 전계 발광 소자의 발광 특성을 향상시키기 위해 정공 수송 물질인 TPD와 적색 발광 재료인 P3HT를 블렌드 하여 블렌드 비율에 따른 소자를 제작하였다. 또한, 적색 발광 소자의 발광 특성과 안정성을 향상시키기 위하여 다층막 EL 소자를 제작하여 전기-광학적 특성에 대하여 분석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 TPD, Alq₃ 및 P3HT 이다. TPD와 Alq₃는 구입(TCI.co)하여 사용하였고, P3HT는 3-hexylthiophene(Aldrich co.)에 FeCl₃를

산화제로 사용하여 -5°C에서 24시간 반응시켜 합성·정제하였다[2]. 합성한 P3HT와 TPD는 클로로포름에 전체 농도 1.36wt%로 약 7시간 교반 시켰다. 블렌드 비율은 TPD의 질량을 1에서 30%, 50%로 증가시켰고, P3HT는 반대로 1에서 30%, 50%로 감소시켜 블렌드 하였다. ITO 기판에 스펀 코팅법으로 발광층을 형성하여 분광광도계(Hitach U3000)을 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. ITO/blending layer/Alq₃/LiF/Al 구조의 다층막 전계 발광 소자에서 음극 전극과 발광층 사이에 전자 수송층으로 Alq₃ 5nm를 1×10⁻⁶torr에서 진공 증착한 후 LiF/Al을 동시 증착하였다. 소자의 전기-광학적 특성을 측정하기 위하여 전류-전압 측정 장치(Keithly 2400)와 와트미터(Newport power meter 1830-C)로 구성된 장치를 이용하여 I-V-L을 측정하였다. 그리고 복사계(Princeton instrument)와 직류 전압원(Keithly 230)을 이용하여 EL 스펙트럼을 측정하였다. 그림 1에 실험에 사용한 시료의 분자 구조와 소자 구조를 나타내었다.

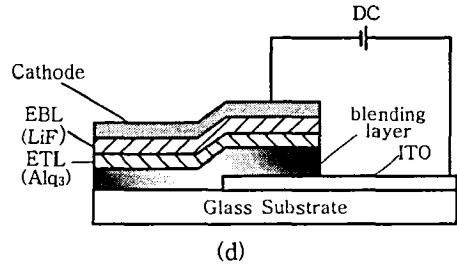
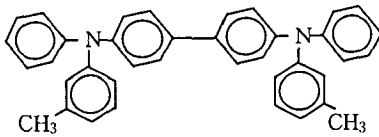
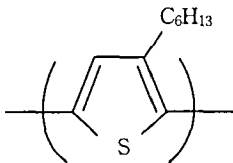


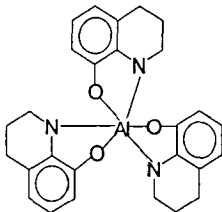
그림 1. 시료의 분자구조 (a)TPD (b)P3HT (c)Alq₃ 및 다층막 EL 소자 구조(d).
 Fig. 1. The chemical structure of used materials: (a)TPD (b)P3HT (c)Alq₃ and the structure of Multilayer EL device.



(a)



(b)



(c)

3. 결과 및 고찰

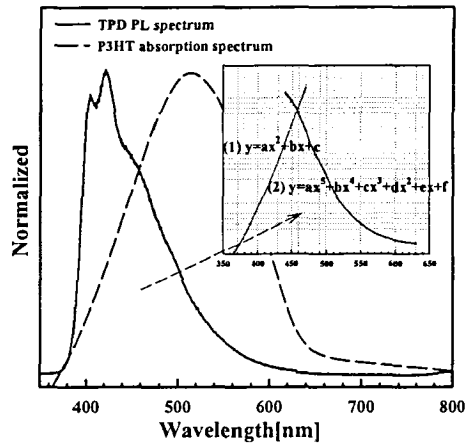


그림 2. P3HT의 흡수스펙트럼과 TPD의 PL 스펙트럼
 Fig. 2. PL emission spectrum of TPD and Absorption spectrum of P3HT

그림 2는 TPD의 PL 스펙트럼과 P3HT의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 측정된 TPD(호스트)의 PL 스펙트럼은 365nm에서 630nm에 이른다. 그리고 P3HT(게스트)의 흡수스펙트럼은 365nm에서 650nm로, 두 스펙트럼은 강한 overlap을 갖는데, 이는 Förster 에너지 전달에 참여한다고 할 수 있다[3,4]. TPD PL 스펙트럼과 P3HT 흡수 스펙트럼의 중첩 면적을 계산한 결과 약 1.05×10¹⁰nm²임을 알 수 있었다. 여기자 에너지 전달 과정은 여기자

주계(호스트)의 형광 스펙트럼과 받게(게스트)의 흡수 스펙트럼이 많이 겹칠수록 잘 일어난다고 볼 수 있다.

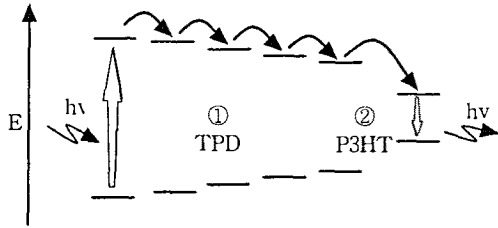


그림 3. 에너지 전달 메커니즘.

Fig. 3. The schematic of the EEM process:
①excitation energy migration in the host. ②transfer from host to guest.

TPD와 P3HT의 블렌드막을 발광층으로 형성하였을 때, 정공 수송 물질인 TPD에서 P3HT로의 에너지 전달이 이루어진다는 것을 예측할 수 있다. 즉, 주계(TPD)에서 생성된 여기자가 받게(P3HT)로 효과적으로 전달될 확률이 커진다는 것이다. 그림 3은 Förster 에너지 전달 메커니즘을 간단하게 도식한 것이다. 이 과정은 최소한 두 단계를 거치는데, 먼저 호스트 분자내의 확산과 호스트에서 게스트로의 에너지 전달이 그것이다.

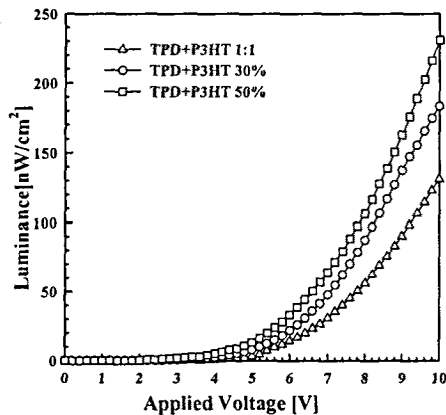
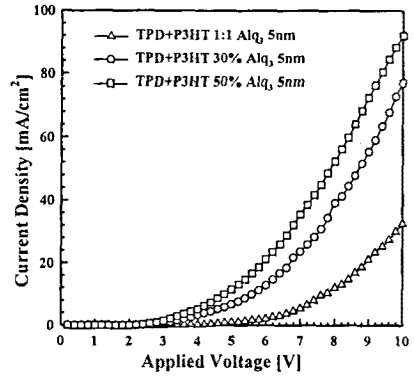


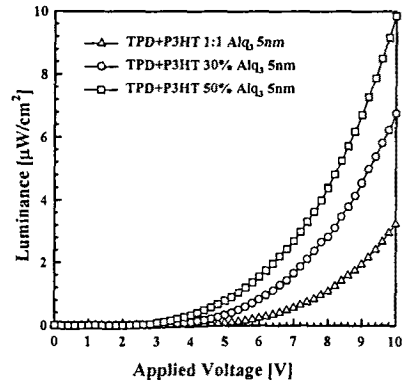
그림 4. TPD와 P3HT 블렌드 EL 소자의 전압-휘도 특성

Fig. 4. Voltage-luminance characteristics of EL devices from TPD and P3HT blend films
그림 5는 블렌드 소자의 전압-휘도 관계를 나타

낸 것이다. 초기발광 전압은 정공 수송 물질의 블렌드 비율이 증가함에 따라 4.8V, 3.5V, 3V로 감소함을 볼 수 있었다. 10V에서 블렌드 소자의 발광 강도는 131, 183, 230nW/cm²로 증가함을 볼 수 있었다. 즉, 정공 수송 물질의 양을 증가시킬수록 초기 발광 전압은 감소하고, 발광 강도는 비례적으로 증가한다는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 5. TPD와 P3HT 블렌드 EL 소자의 전압-전류(a), 전압-휘도 특성(b)

Fig. 5. Voltage-current(a) and Voltage-luminance (b) characteristics of EL devices from TPD and P3HT blend films

그림 5는 ITO/blending layer(TPD+P3HT)/Alq₃(5nm)/LiF/Al 구조의 다층막 EL 소자를 제작하여 측정된 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 것이다. 발광층의 정공 수송 물질의 증가함에 따라 전압-전류 관계에서 턴-온 전압은 4, 2.4, 2V였고, 전압-휘

도 관계에서 초기 발광 전압은 4.8, 3.5, 2.8V로 감소함을 확인 할 수 있었다. 10V에서 최대 발광 강도는 $3.2, 6.7, 10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 전자 수송층을 삽입하지 않은 소자(그림 4)에 비해 빛의 밝기가 수십에서 100배정도 크게 향상되었다. 유기 EL 소자의 휘도 및 발광 효율과 관련하여 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 낮거나 또는 계면에서의 손실로 인하여 여기자 생성 효율이 낮아진다고 알려져 있다. 따라서 버퍼층과 발광층 사이에 전자 수송 물질인 Alq_3 5nm를 형성하여 음극에서 주입되는 전자를 발광층으로 전달을 용이하게 함과 동시에 양극에서 발생하는 정공을 발광층에 가둬 줌으로서 발광층에서 전자와 정공의 결합을 원활히 하여 소자의 발광 강도를 증가시킬 수 있었다.

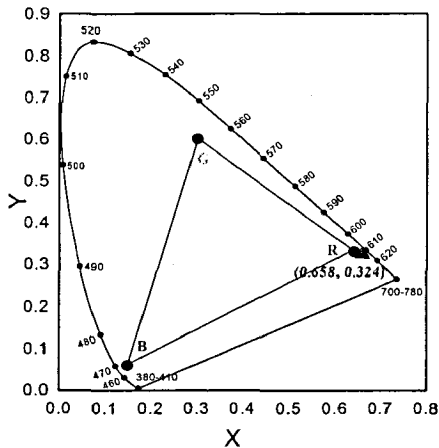


그림 6. 제작한 소자의 색좌표
 Fig. 6. Color coordinate of ITO/TPD 50% ↑ + P3HT 50% ↓ / Alq_3 5nm/LiF/Al EL device

그림 6은 ITO/TPD 50% ↑ + P3HT 50% ↓ / Alq_3 5nm/LiF/Al 구조로 제작한 소자의 CIE 색좌표를 측정된 것이다. 측정된 결과 $X=0.658, Y=0.324$ 로 CRT에서 표준으로 사용하고 있는 $X=0.64, Y=0.33$ 의 적색 좌표와 거의 근접한 값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 적색 발광 재료인 P3HT와 정공 수송물질인 TPD를 블렌드하여 발광층을 형성하여

블렌드 비율에 따른 소자를 제작하였다. 또한 발광 소자의 발광 특성을 향상시키기 위하여 전자 수송층을 삽입하여 다층막 EL 소자를 제작하였으며, 제작한 소자의 특성을 평가한 결과 다음과 같다.

1. TPD의 PL 스펙트럼과 P3HT의 흡수 스펙트럼을 중첩한 결과 강한 overlap을 갖는다는 것을 알 수 있었으며, TPD가 P3HT로의 여기자 에너지 전달에 참여함을 알 수 있었다.
2. 블렌드 비율에 따른 소자를 제작하여 발광 강도를 측정된 결과 정공 수송 물질의 질량이 증가할수록 여기자 에너지 전달이 활발히 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.
3. 제작된 소자중 ITO/TPD 50% ↑ + P3HT 50% ↓ / Alq_3 5nm/LiF/Al 구조로 제작한 소자가 10V에서 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 발광 강도뿐만 아니라 소자의 안정성에서 우수하다는 것을 확인할 수 있었고, $X=0.658, Y=0.324$ 로 CRT에서 표준으로 사용하는 적색 좌표와 거의 유사한 값을 나타내는 적색 발광함을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Ahigeki NaKa, Kazuhisa Shinno, Hiroyuki OkaDa, Hiroyoshi OnnaGaWa and Kazuo MiYaShiTa "Organic Electroluminescent Devices Using a Mixed Single Layer", Jpn.J. Appl. Phys. Vol.33, L1772-L1774, 1994
- [2] Ryu-ichi SUGIMOTO et al, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property", Chemistry Express, No.11, pp.635-638, 1986.
- [3] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, "Red-light-emitting diodes via efficient energy transfer from poly(9,9-dioctylfluorene) to tetraphenylporphyrin", Synthetic Metals 111, pp.203-206, 2000.
- [4] 김대중, 구할본 et al, "P3HT와 PVK 블렌드막에서의 전계 발광 특성", 한국전기전자재료학회 학술대회, pp.972-975, 2002.