

PECCP LB 박막을 이용한 유기 전기 발광 소자의 제작과 전도 기구 특성

이호식, 신훈규*, 권영수*, 이원재**, 이성일***, 박종욱****, 김태완*****
홍익대학교, 동아대학교 전기공학과*, 경원전문대 전자정보과**, 충주대학교 소방안전과***,
카톨릭대학교 화학과****, 홍익대학교 물리학과*****

Conduction mechanism and fabrication properties of OLEDs using PECCP LB films

Hosik Lee, Hoonkyu Shin*, Youngsoo Kwon*, Wonjae Lee**, Sungil Lee***, Jongwook Park****, Taewan Kim*****
Hong-ik Univ.*****, Dong-a Univ.*, Gyeongwon College**, Chungju National Univ.***, Catholic Univ.****

Abstract

최근에 각광을 받고 있는 전기 발광 소자를 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하여 제작하였다. 사용 시료는 본 연구팀에서 합성을 하였으며, 시료는 PECCP[poly(3,6-N-2-ethylhexyl carbazolyl cyanoterephthalidene)]이며, 이 물질은 반복되는 주쇄에서 강한 전자 주게 그룹과 강한 전자 받게 그룹을 가지고 있다. PECCP 발광층을 제작하는 데는 Langmuir-Blodgett(LB)법을 사용하였으며, 누적 층수에 의해 금속/고분자 계면의 특성을 조사하였다. 소자의 구조는 ITO/PECCP LB/Al과 ITO/PECCP LB/Alq₃/Al이며, ITO와 Alq₃ 사이에 발광층으로써 PECCP LB막을 도입하였다. 여기서 Alq₃는 전자 전달 층으로 사용되었다. PECCP LB막의 UV/visible 흡수 피크는 약 410nm에서, PL 피크는 약 536nm에서, 그리고 EL 피크도 역시 약 536nm에서 관찰되었다. 또한 Alq₃를 도입한 구조에서의 EL 피크 측정 결과 다양한 발광 피크가 관측되었으며, Fowler-Nordheim 분석법을 이용하여 금속의 유기 막에 대한 일함수 값을 계산하였으며, 금속의 유기 막에 대한 일함수 값은 0.18 ~ 0.26 eV이 계산되었다.

Key Words : Langmuir-Blodgett, PECCP, OLED, Fowler-Nodheim

1. 서 론

반도체 소자의 발명으로 인하여 발전을 거듭한 현대 산업은 최근 초소형화, 고집적화에 노력을 집중하고 있으며, 또한 이를 위한 연구가 계속되고 있다. 이의 한가지 방법이 유기 분자 전자 소자의 개발이다. 따라서 유기 분자를 이용한 분자 소자의 제작과 제작한 분자 소자의 물성 평가는 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재 유기 분자를 이용한 분자 소자 제작 방법의 하나로서 분자 제어와 두께 제어가 간단하고 또한 분자 배향 등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있다. LB법이란 수면 상에 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분자막을 한 층씩 누적하는 방법이다. 유기 박막을 제작하는 방법에는 PVD법, CVD법, self-assembly, spin-coating, 전해

중합법, Langmuir-Blodgett(LB)법 등 여러 가지의 방법이 있다^{1) 2)}.

그 중 본 연구에서는 A급의 두께 조절이 가능한 LB법을 사용하였다. 특히 LB법을 사용함으로써 박막의 두께를 변화시키면서 금속/유기물(metal/organic film) 계면에 대한 특성을 연구하는 것이 가능해 졌다^{3) 4)}.

본 연구에 사용한 PECCP[poly(3,6-N-2-ethylhexyl carbazolylcyanoterephthalidene)] 시료는 본 연구팀에서 직접 유기 전기 발광 소자에 응용하고자 합성을 하였다. 따라서 이의 시료를 이용하여 Langmuir-Blodgett(LB) 초박막의 제작 가능성과 박막의 기초적인 물성들을 연구하고, 또한 LB법을 이용한 OLEDs의 응용 가능성을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1 성막 물질의 구조

그림 1은 본 실험에서 사용한 시료의 구조이다. 합성된 성막 물질은 주개(donor)와 받개(acceptor)를 동시에 갖고 있으며, C₃₂H₂₉의 ethylhexyl를 소수기로 갖고 있다. 분자량은 455.6이며, 용매는 클로르포름을 사용하였다.

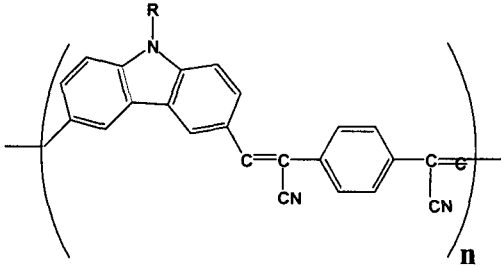


그림 1. PECCP의 분자 구조.

2.2 표면압-면적 등온선(π -A isotherms)

위의 성막 물질을 LB막으로 누적하기 위하여, 먼저 수면 상에서의 표면압-면적 관계를 압축 속력에 따라서 측정하였다. 표면압-면적(π -A)의 측정은 NIMA 610(Kuhn type) 누적 장치를 이용하였다. 분산 용매는 클로르포름을 사용하였으며, 몰농도는 10⁻³ mol/l, 압축속력은 50, 100, 150, 200 cm²/min로 하였다. 그림 2는 위의 조건에 따라 측정한 PECCP의 π -A isotherms이다. 한 분자당 극한 면적은 약 80Å²으로 관측되었으며, 적정 누적 표면압은 약 10mN/m로 관측되었다.

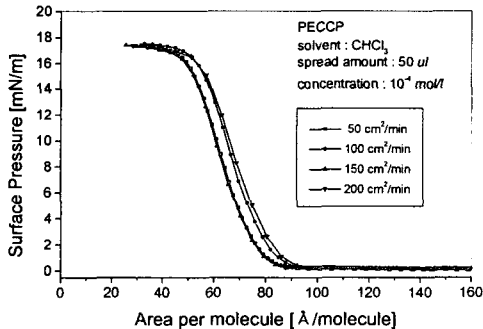
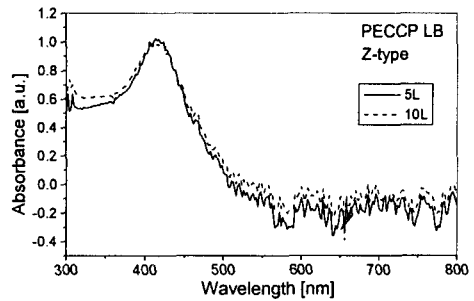


그림 2. PECCP의 압축 속력에 따른 π -A isotherms.

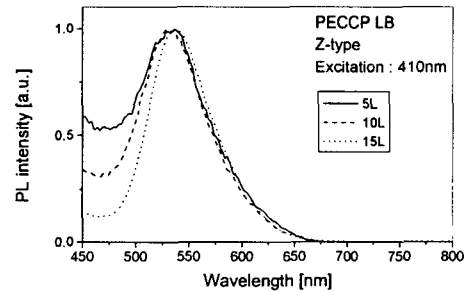
3. 결과 및 검토

3.1 LB막의 UV/visible 및 PL 스펙트럼 측정

분자내의 전자 전이를 알아보기 위해서 물질에 대한 UV/vis. 스펙트럼을 HP 8452A를 이용하여 측정하였으며, PL 스펙트럼은 Perkin Elmer Limited LS50B를 이용하여 측정하였다. 그림 3은 성막 물질에 대한 UV/visible 흡광도와 PL 스펙트럼을 측정 한 그림이다. 흡수 파장은 5층과 10층의 LB 박막의 경우 약 410nm의 파장에서 보이고 있으며, PL 스펙트럼은 5층과 10층의 LB막에서는 약 528nm에서, 그리고 15층의 LB막에서는 약 538nm에서 관측이 되었다.



(a) PECCP LB막의 UV/Visible 흡광도.



(b) PECCP의 PL 스펙트럼.

그림 3. PECCP LB막의 UV/visible 흡광도와 PL 스펙트럼.

3.2 LB막의 전류-전압 특성

그림 4는 누적된 박막의 전류-전압(I - V) 측정을 위한 소자의 구조를 나타낸 것이다. 먼저 ITO-Glass 위에 LB막을 Z-type으로 누적한 후 그 위에 상부 전극으로 Al을 진공 증착하였다. 전류-전압 관계는 Keithley 236 source-measurement unit를 이용하여 측정하였다.

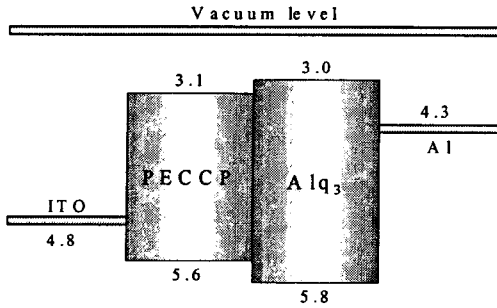


그림 4. 전기 발광 다이오드의 에너지 레벨.

그림 5는 PECCP LB막의 전류-전압 특성을 나타낸 그림이다. 이 소자의 구동 전압은 약 8V이며, spin-coating법으로 제작한 전기 발광 소자에서의 구동 전압인 13V보다 낮은 곳에서부터 발광이 시작되고 있음을 알 수 있다.

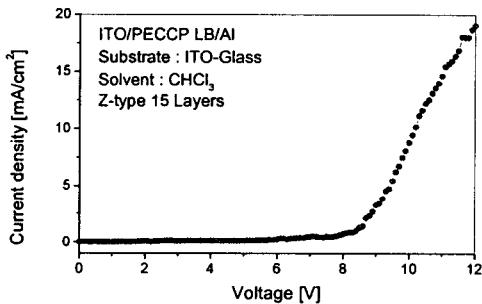


그림 5. PECCP LB막의 전류-전압 특성 곡선.

그림 6은 PECCP LB 박막을 발광층으로 사용한 EL 다이오드의 발광 특성을 확인하기 위하여 EL 스펙트럼을 측정한 그림이다. 측정 결과 약 530nm의 파장에서 발광 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PL 스펙트럼에서의 결과와 비교적 일치한다.

이는 본 연구에 사용한 PECCP 물질을 LB법으로 발광 소자를 제작하여도 발광이 잘 되며, 발광 파장에도 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. 휘도를 측정한 결과 수 cd/cm^2 정도의 약한 발광을 보이고 있다.

따라서 본 연구에서 사용한 PECCP 물질을 발광층이 아닌 정공 전달층으로 사용하여 실험을 하였으며, 전자 전달 물질이며 발광층으로는 Alq_3 (tris 8-hydroxyquinolate aluminum)를 사용하였다.

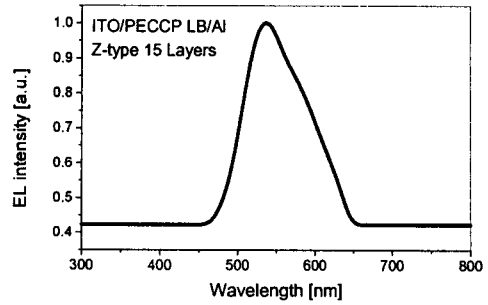


그림 6. PECCP EL 다이오드의 EL 스펙트럼.

PECCP 물질을 정공 전달층으로 하여 LB법으로 막을 제작하였으며, 발광층인 Alq_3 는 진공 증착법으로 막을 형성하였다.

그림 7은 PECCP LB막에 Alq_3 를 적용한 발광 소자의 전류-전압 특성을 측정한 그림이다. PECCP LB막을 Z-type으로 각각 5, 7, 9, 11층을 누적한 후 그 위에 40nm의 두께로 Alq_3 를 진공 증착하였다. 소자에서의 발광은 약 6V에서 시작되었고, PECCP LB막의 층수가 증가할 수록 전류가 적게 흐르는 것은 전기 발광 소자의 저항이 증가하면서 Ohm의 법칙에 따르는 것임을 알 수 있다. 발광 소자에서의 휘도를 측정한 결과 수백 cd/m^2 의 빛이 관측되었다.

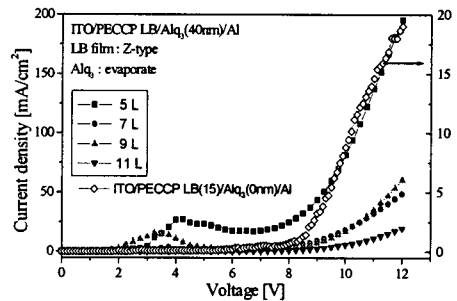


그림 7. ITO/PECCP LB/ Alq_3 /Al 구조에서의 전류-전압 특성.

그림 8은 그림 4-21은 PECCP LB 박막에 Alq_3 를 진공 증착법으로 적용한 소자의 EL 특성 그림이다. 측정 결과 ITO/ Alq_3 /Al의 소자에서의 EL 피크는 약 510nm의 발광 특성을 보이고 있으며, PECCP LB막에 Alq_3 를 적용한 경우 PECCP LB막이 5층인 경우는 507nm, 7층인 경우는 505nm, 9층인 경우는 503nm, 11층인 경우는 490nm가 측정되었다. 이는

PECCP LB막과 Alq₃ 사이에서 PECCP LB막이 정공 전달 물질로 작용하면서 PECCP LB막의 두께에 따른 정공 전달의 제한과 빛의 interference 효과로 추정된다. 또한 이는 PECCP 성막 물질이 n-type과 p-type이 동시에 존재하는 bipolar 물질로서 전자 전달의 기능보다 정공 전달 기능이 더 우세한 것으로 확인되었다. 그리고, LB법을 적용하여 전기 발광 소자의 발광 영역도 조절할 수 있음을 알 수 있으며, LB법을 적용하여, 전기 발광 소자의 전기 전도 메카니즘을 연구하는데 도움이 되리라 생각된다.

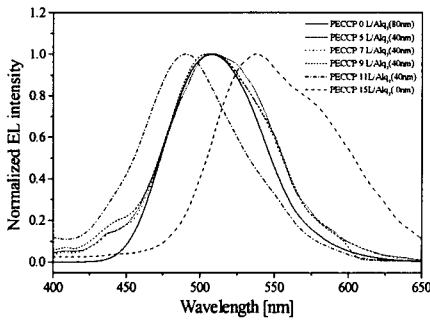


그림 8. ITO/PECCP LB/Alq₃/Al 구조의 EL 다이오드의 EL 스펙트럼.

그림 9는 곡선의 기울기를 구하고, 그 값을 이용하여 금속의 유기 막에 대한 일함수 값을 구한 것이다. 금속의 유기 막에 대한 일함수 값은 0.18 ~ 0.26 eV이 계산되었다. 이를 그림 10에 나타내었다. 이와 같은 값은 금속과 유기 막의 계면에서 소자에 전계가 인가되었을 때의 에너지 백의 차이의 변화를 보여주는 것이다.

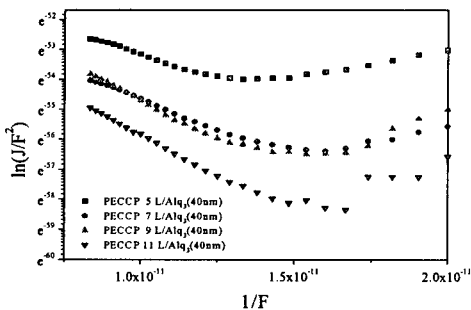


그림 9. ITO/PECCP LB/Alq₃/Al 구조에서의 FN plotting.

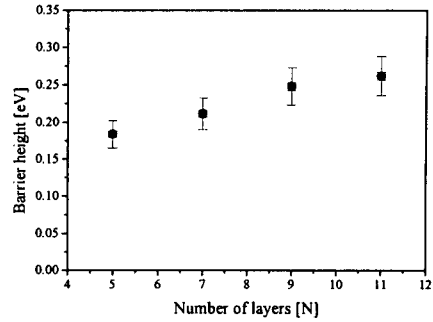


그림 10. FN plotting에서의 금속에서의 유기막에 대한 일함수.

4. 결론

본 실험에서는 유기 전기 발광 다이오드에 LB 법을 이용하여 소자를 제작하고, 이의 전기 발광 특성을 측정 한 결과,

1. LB막으로의 막 누적이 가능하였으며, 적정표면 압은 10mN/m로 나타났다.
2. LB막의 UV/visible 흡수 스펙트럼에서 피크는 약 410nm 이었으며, 발광 특성을 확인 한 결과 약 530nm에서 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼피크가 관측되었다.
3. Alq₃를 도입한 구조에서의 EL 피크 측정 결과 다양한 발광 피크가 관측되었으며, Fowler - Nordheim 분석법을 이용하여 금속의 유기 막에 대한 일함수 값을 계산하였으며, 금속의 유기 막에 대한 일함수 값은 0.18 ~ 0.26 eV이 계산되었다.

참고 문헌

1. A. Ulman, An introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, pp. 101-102, 1991.
2. C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987.
3. A. Chowdhury, J. Chowdhury, P. Pal and A. J. Pal, Solid State Commun., 107, 12, pp. 725-729, 1998.