

유기전기발광물질들(BCP, PEDOT, TAZ, TPD)의 전기화학적·분광학적 특성분석

최 돈 수*, 배 정 효*, 김 대 경*, 이 재 덕*, 김 무 영*
한국전기연구원, 경희대학교

A Study on the Electrochemical and Spectroscopic Property Analysis of Organic Eeetroluminescence Materials(BCP, PEDOT, TAZ, TPD)

Choi Don-Soo*, Bae Jeong Hyo*, Kim Dae-Kyeong*, Lee Jae-Duck*, Kim Mu-Young*
Korea Electrotechnology Research Institute*, Kyunghee University**

Abstract - BCP의 이온화에너지 (Ionization Potential; IP)는 5.72eV와 전자친화도 (Electron Affinity; EA)는 2.85eV이며, PEDOT의 IP=5.74eV와 EA=3.35eV이고, TAZ의 IP=6.45eV와 EA=2.77eV, TPD는 IP=5.75eV와 EA=2.58eV를 나타내었다. 그리고 BCP와 TAZ는 산화전위의 시작점과 증가곡선의 전위 변곡점과의 차이(정공층 갭)와 환원전위의 시작점과 변곡점의 차이(전자층 갭)가 서로 비슷하였으며, PEDOT과 TPD의 경우 정공층의 갭이 전자층의 갭보다 크게 나타났다.

1. 서 론

유기전기발광은 일반적으로 ITO/HTL/EL/ETL/LiAl의 구동구조를 갖는다. 이때 HTL(Hole Transport Layer)는 정공을 잘 전달하는 물질(TPD, PVK BCP 등)들을 사용하며, ETL(Electron Transport Layer)는 전자를 잘 전달하는 물질(AIq3, TAZ, PBD 등)들을 사용한다. 또한 유기물은 밴드갭(Eg)을 가지므로 정공이 놓이는 에너지 준위(이온화에너지; IP)와 전자가 놓이는 에너지 준위(전자친화도; EA)를 알아야 반도체로써 응용할 수 있다. 본 연구는 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry; CV)와 일정전류전위차분석법(Constant current potentiometry; CCP) 및 UV/PL 분광기를 이용한 TAZ [1,2,4-triazole], PEDOT [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)], BCP [2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline], TPD [N,N'-diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine]의 특성을 분석하였다.

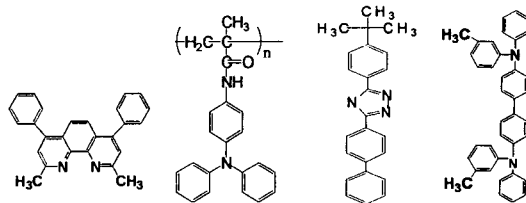


Fig. 1 Structures of BCP, PEDOT, TAZ, TPD

Fig. 1은 BCP, PEDOT, TAZ, TPD의 구조식으로 유기 전기발광 디스플레이에서 가장 많이 이용되는 물질이다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 실험방법

실험에 사용된 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry ; CV)와 일정전류전위차법(Constant Current Potentiometry ; CCP)는 실험실에서 직접 제작하였으며, 분석장치의 전체적인 제어와 데이터의 수집 및 분석은 586-PC를 이용하였고, C++로 작성된 프로그램에 의하여 CV와 CCP를 제어하였다. 실험에 사용된 분석장치의 구성은 크게 4 부분이다. 기기 장치의 제어와 데이터 처리를 위

한 컴퓨터, 실험장치와 컴퓨터를 연결시켜 주고 필요한 제어신호를 발생시키는 digital 회로부분, 전극에 필요한 전위를 공급하여 주는 일정 전위기와 일정 전류기 그리고 시료의 전기화학 반응이 일어나는 전극부분으로 구성되어 있다.

실험방법에 이용한 WE는 산화반응의 측정으로 ITO 전극과 환원반응의 측정으로 Al 전극을 사용하였으며, 시료는 유기 분자 선 축적 (Organic Molecular Beam Deposition; OMBD)법을 이용하여 ITO 전극과 Al 전극에 500Å의 두께로 증착 시킨 후, 용존 산소를 제거한 전기화학 셀 (RE, CE, 유기용매, 전해질)에 담가 분석하였다. 이때 막으로 된 WE의 크기는 3cm×1cm이었다. 그리고 지지전해질은 0.1M Bu4NClO4를 이용하였으며, 유기용매는 acetonitrile과 DMF를 사용하였다. Ag/Ag⁺ (0.1M AgNO3) 전극의 SCE (포화칼로멜전극)에 대한 전위 환산은 표준물질 1×10⁻³M ferrocene을 사용하였다. CV의 전위 주사속도 (scan rate)는 150mV/s ~ 100mV/s로 하였으며, CCP의 일정 전류량 세기는 100mA ~ 10mA를 사용하였다.

전기화학적 실험방법은 3단계로 이루어졌다. 첫째, 시료의 측정단계로 시료를 WE에 필름으로 제작한 후, 전기화학 셀 (전해질, RE, CE)에 담가 분석하는 단계. 둘째, 표준물질 (ferrocene)을 이용한 Ag/Ag⁺ 전극의 SCE 전극에 대한 전위로 환산하는 단계. 셋째, 전기화학 전위에 상수 4.8을 더함으로 진공레벨(vacuum level)에 대한 IP와 EA 값으로 변환하는 단계이다[1-8].

UV/visible 흡수분광기는 Hewlett Packard 8425A spectrometer를 사용하였으며, 광발광 (PL) 분광기는 Perkin Elmer LS50B를 사용하였다.

2.2 결과 및 고찰

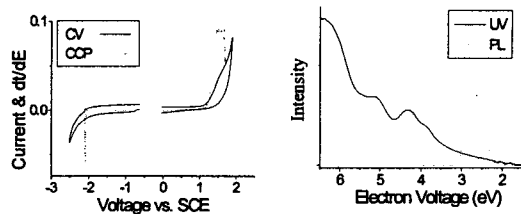


Fig. 2 CV, CCP and UV/PL Spectrum of BCP

Fig. 2 BCP의 PL에 해당하는 UV의 edge는 3.01eV이었으며, 전기화학적 산화·환원전위는 +0.92V (IP=5.72eV)와 -2.09V(EA=2.85eV)이므로 그 전위차는 3.01eV로 분광학적 데이터와 일치하였다. 그리고 산화전위의 시작점 +0.92V와 변곡점 +1.24V의 차이는 0.32V이었으며, 환원전위 시작점 -2.09V와 변곡점 -2.38V의 차이는 0.29V로 정공층의 갭과 전자층의 갭이 비슷하게 나타났다.

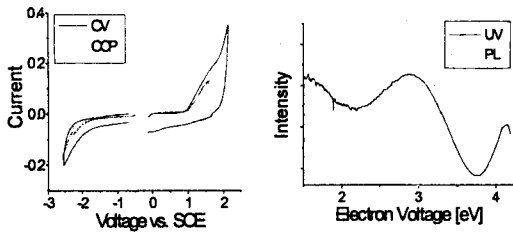


Fig. 3 CV, CCP and UV/PL Spectrum of PEDOT

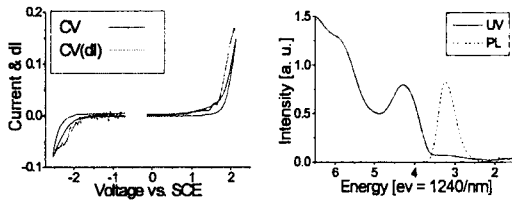


Fig. 4 CV and UV/PL Spectrum of TAZ

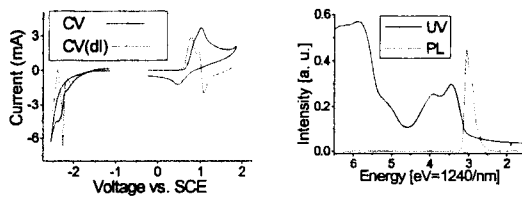


Fig. 5 CV and UV/PL Spectrum of TPD

Table 1 The Electrochemical Data of OEL Materials

	Ox/Red Current onset (Voltage)	Ox/Red decreased current (Voltage)	Electro. UV edge (eV)	Electro. UV max (eV)
BCP	+0.51/-1.77	+0.80/-1.95	2.28	2.75
	+0.69/-1.83	+1.05/-2.07	2.52	3.12
	+0.82/-1.98	+1.19/-2.28	2.80	3.47
	+0.92/-2.09	+1.24/-2.38	3.01	3.62
	+1.13/-2.18	+1.39/-2.57	3.31	3.96
PEDOT	+0.79/-1.25	+0.92/-1.49	2.04	2.41
	+0.94/-1.45	+1.27/-1.64	2.39	2.91
	+1.54/-1.63	-	3.17	-
TAZ	+0.94/-1.64	-	2.58	-
	+1.25/-1.85	+1.68/-2.06	3.10	3.74
	+1.65/-2.03	+1.93/-2.34	3.68	4.27
TPD	+0.51/-1.66	+0.68/-1.91	2.17	2.59
	+0.62/-1.74	+0.77/-2.09	2.36	2.86
	+0.68/-1.85	+0.95/-2.27	2.53	3.22
	+0.71/-2.19	+1.83/-2.50	2.80	3.22
	+0.95/-2.22	-	3.17	4.33

(Table 1의 설명; Ox/Red Current onset은 산화·환원

반응이 시작하는 시작전위를 말한다. Ox/Red decreased current는 시작전위가 증가하다가 감소하는 지점의 전위를 말한다. Electro. UV edge는 Ox/Red Current onset의 산화전위와 환원전위의 차를 말한다. Electro. UV max는 Ox/Red decreased current의 산화전위와 환원전위의 차를 말한다.)

Fig. 3 PEDOT의 PL에 해당되는 UV의 edge는 1240/500nm=2.48eV 근처에서 밴드갭이 나타났다. 그리고 전기화학적 산화·환원전위는 +0.94V(IP 5.74eV)와 -1.45V(EA 3.35eV)에서 나타났으므로 전기화학적 밴드갭은 2.39eV 이다. 그리고 이 전위의 산화전위 시작점 +0.94V와 변곡점 +1.27V의 차이는 0.33V이었으며, 환원전위 시작점 -1.45V와 변곡점 -1.64의 차이는 0.19V로 정공층의 갭이 전자층의 갭보다 크게 나타났다.

Fig. 4 TAZ의 PL에 해당되는 UV의 edge는 3.60eV 근처에서 밴드갭이 나타났으며, 전기화학적 산화·환원전위는 +1.65V(IP 6.45eV)와 -2.03V(EA 2.77eV)이므로 전기화학적 밴드갭은 3.68eV이었다. 그리고 이 전위의 산화전위 시작점 +1.65V와 변곡점 +1.93V의 차이는 0.28V이었으며, 환원전위 시작점 -2.03V와 변곡점 -2.34의 차이는 0.31V이므로 정공층 갭과 전자층 갭이 서로 비슷하였다.

Fig. 5 TPD의 PL에 해당되는 UV의 edge는 3.20eV 근처에서 나타났다. 전기화학적 산화·환원전위는 +0.95V(IP 5.75eV)와 -2.22V(EA 2.58eV)이었다. 그리고 이 전위의 산화전위 시작점 +0.95V와 변곡점 +1.83V의 차이는 0.88V이었으며, 환원전위 시작점 -2.22V와 변곡점 -2.50의 차이는 0.28V이므로 정공층 갭이 전자층 갭보다 크게 나타났다.

3. 결 론

따라서 BCP의 IP는 5.72eV와 EA는 2.85eV이며, PEDOT의 IP 5.74eV와 EA 3.35eV이고, TAZ의 IP 6.45eV와 EA 2.77eV, TPD는 IP 5.75eV와 EA 2.58eV으로 나타났다. Table 1을 보면, BCP와 TAZ는 산화전위의 시작점과 증가곡선의 전위 변곡점과의 차이(정공층 갭)과 환원전위의 시작점과 변곡점의 차이(전자층 갭)이 비슷하였으며, PEDOT과 TPD의 경우 정공층의 갭이 전자층의 갭보다 크게 나타났다. 따라서 PEDOT과 TPD가 홀전달층(HTL) 또는 홀주입층(HIL)에 적합함을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. S. Choi, Y. K. Kim, J. W. Lee, "Development of Electrode for Organic EL Materials by Cyclic Voltammetry" Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol.349, pp.399-403 (2000).
- [2] J. W. Lee, Y. K. Kim, B. C. Sohn, D. S. Choi, Y. K. Ha, "Mixing Effect on the Electroluminescent Properties of Co Deposited Thin Films of BeBq₂ and BeMq₂", Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol.349, pp.413-416 (2000).
- [3] Pyo S. W., Lee H. S., Kim J. S., Choi D. S., Kim Y. K, "Red Color Enhancement of White Light Emitting Diode by Doping Alq₃ Layer with DCM", Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol.349, pp.417-421 (2000).
- [4] Lee KY. Kim YK. Kwon OK. Lee JW. Shin DM. Kim DY. Sohn BC. Choi DS, "Thickness effects of conducting polymer as an ITO replacement on electroluminescent devices", Thin Solid Films, Vol.363 N.1-2, 225-228 (2000).
- [5] Young Kwan Kim, Sang Woo Pyo, Don Soo Choi, Hyun Sue Hue, Seung Hee Lee, Yun Kyoung Ha, Han Sung Lee, Jung Soo Kim, and Woo Young Kim, "Chlorine effect on electroluminescence of Tb complexes", Synthetic Metals, V.111 112, 113 117, 2000

- [6] Yun-Hi Kim, Jun-Hwan Ahn, Dong-Cheol Shin, Jin-Hak Kim, Young-Wook Park, Don-Soo Choi, Young-Kwan Kim, Soon-Ki Kwon, "Synthesis and Characterization of New Poly(terphenylene vinylene) Derivative as Blue Emitting Material", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 22, No. 11, p1181-1182 (2001).
- [7] Sohn BH, Kim K, Choi DS, Kim YK, Jeoung SC, Jin JI, "Synthesis and luminescence properties of poly[2-(9,9-dihexylfluorene-2-yl)-1,4-phenylene vinylene] and its copolymers containing 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene units", Macromolecules, 35, 2876-2881(2002)
- [8] D. S. Choi, T. W. Kim, I. C. Oh, L. H. Kim, B. H. Baek, Kwang-Yolkay, C. H. Kim, "Study on the electrochemical properties of PFVYCFV, PFVDPV and PFVTPV", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 405, pp. 153 - 159, (2003)