

P3HT와 PVK 블렌드 막에서의 전계 발광 특성

Electroluminescence Properties from Blend films of poly(3-hexylthiophene) and poly(N-vinylcarbazole)

김대중*, 김상기*, 구활본*, 정운조**, 박계춘***

(Dae-Jung Kim*, Shang-gi Kim*, Hal-Bon Gu*, Un-Jo Jung**, Ge-Chun Park***)

Abstract

Electroluminescence(EL) devices based on organic thin layers have attracted lot of interests because of their application as display. One of the problems is red material. It offered a short life and poor emission efficiency to boot. In this study, this problem can be solved by using a multi-layer device structure. Organic electroluminescent devices which are composed of organic thin multi-layer films are fabricated. The basic structure is ITO / Emitting layer / LiF / Al EL device in which Hole transport/Electron blocking PVK layer was blending. We demonstrate the enhancement of eletroluminescence (EL) from blends of poly(3-hexylthiophene) in poly(N-vinylcarbazole). The emitting layer is consisted of a host material(PVK) and a guest emitting material(P3HT). It was showed higher EL intensity and their electro-optical properties were investigated.

Key Words : Electroluminescent device, Blending, LiF (Lithium Fluoride)

1. 서론

유기 발광 현상은 1963년부터 알려져 왔지만, 1987년 Tang등이 유기초 박막을 단층으로 하여 10V 이하의 직류 전압을 인가하여 고휘도를 갖는 발광소자를 발표한 이후 연구 개발이 활발하게 이루어지고 있다[1]. 유기물로 제작된 EL 소자는 유기물의 합성 방법이 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나므로 전색(full color)화가 가능하다. 그러나 유기물을 이용한 발광 소자는 기계적 강도가 낮고, 열에 의해 결정화가 일어나는 단점이 있어 이를 보완하기 위해 고분자를 이용하게 되었다. 고분자는 저분자 유기물에 비해 기계적 강도가

좋고, 열 안정성이 높으며 유기물과 같이 합성 경로가 다양하여 활발히 연구되고 있다.

본 논문에서는 기본적인 단층 구조에 PVK의 hole transport/electro blocking 특성을 이용하여 적색 발광 재료인 P3HT와 블렌드하여 소자를 제작하여 블렌드 비율에 따른 소자의 전기-광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 poly(N-vinylcarbazole)(PVK)와 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)로 P3HT은 poly(3-alkylthiophene)[P3AT]중 알킬 측쇄를 6개 도입한 poly(3-hexylthiophene)으로 3-hexylthiophene (Aldrich co.)에 FeCl₃를 산화제로 사용하여 -5℃에서 24시간 반응시켜 합성하였다[2,3]. 합성한 P3HT와 PVK를 클로로포름에 전체 농도 1.36wt%로 약 7시간 교반 시켰다. P3HT와 PVK의 블렌드 비율은 PVK의 질량을 1대 1에서 30%

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

** 한려대학교

*** 목포대학교

와 50%로 증가시켰고, P3HT는 반대로 1대 1에서 30, 50% 감소시키며 블렌드 하였다. ITO 기판에 스펀 코팅법으로 박막을 제작하여 흡수 스펙트럼, PL을 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 분광광도계 (Hitach U3000)을 이용하여 측정하였고, PL은 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 측정하였다. ITO/blending layer/LiF/Al 구조의 전체 발광소자의 상부전극은 1×10^{-6} torr의 진공도에서 LiF/Al을 진공증착하였다. 음극과 발광층 사이에 LiF를 삽입하여 전자 주입을 향상, 발광효율을 증가시키고 구동 전압을 낮추게 하였다. 제작한 소자의 전기적-광학적 특성을 측정하기 위하여 전류-전압 측정장치(Keithely 2400)와 와트미터(Newport power meter 1830-C)로 구성된 장치를 이용하여 I-V-L을 측정하였다. 그리고 복사계 (princeton instrument)와 직류전압원(Keithely 230)을 이용하여 EL 스펙트럼을 측정하였다. 그림 1은 사용한 시료의 분자구조와 소자 구조를 나타내었다.

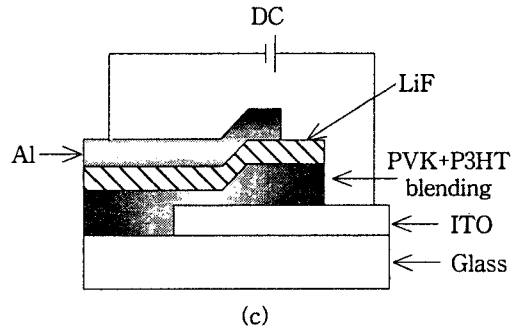
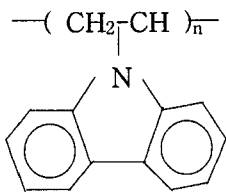


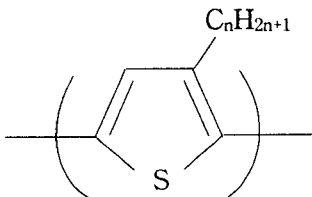
그림 1. 시료의 분자구조 (a) PVK (b) P3HT 및 소자 구조(c)

Fig. 1. The chemical structure of used materials: (a)PVK (b)P3HT and the structure of devices(c)

3. 결과 및 고찰



(a)



(b)

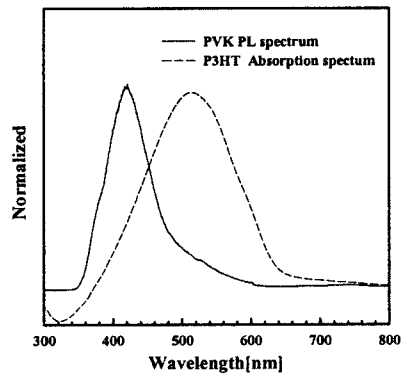
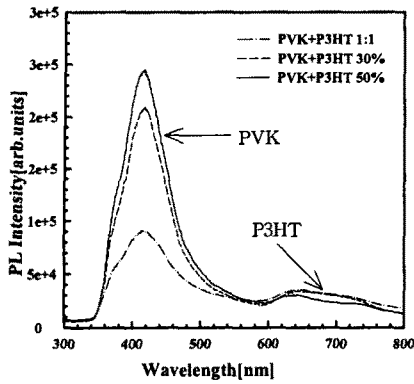
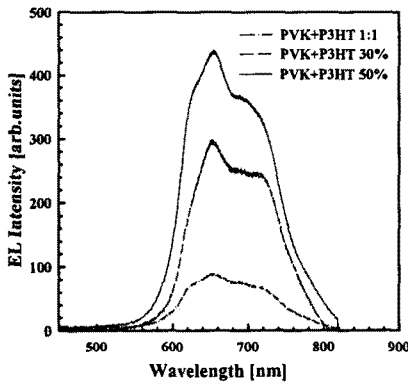


그림 2. P3HT의 흡수스펙트럼과 PVK의 PL 스펙트럼
Fig. 2. PL emission spectrum of PVK and Absorption spectrum of P3HT

그림 2는 PVK의 PL 스펙트럼과 P3HT의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 측정된 PVK(host)의 PL 스펙터럼은 350nm에서 600nm에 이른다. 그리고 P3HT(guest)의 흡수스펙트럼은 400nm에서 650nm로, P3HT의 흡수 스펙트럼과 PVK의 PL 스펙터럼은 강한 overlap을 갖는데, 이는 Forster energy transfer에 참여한다고 할 수 있다[4,5]. 이 여기자 에너지 전달은 여기자 주계(host)의 형광스펙트럼과 받게(guest)의 흡수 스펙터럼이 많이 겹칠수록 잘 일어난다.



(a)



(b)

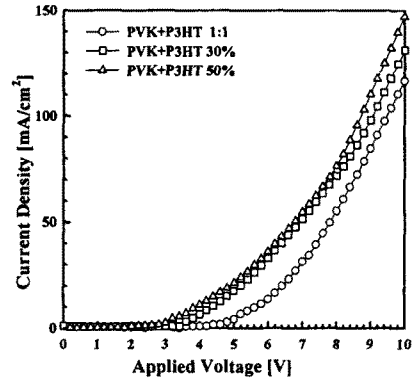
그림 3. P3HT와 PVK 블렌드막에서 PL스펙트럼 (a) 과 9V에서의 EL 스펙트럼(b).

Fig. 3. PL spectra from PVK/P3HT blend films and EL spectra at 9V

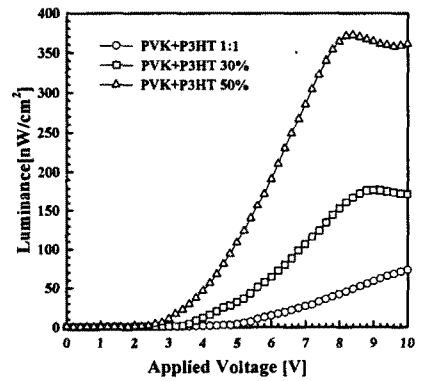
그림 3(a)는 PVK와 P3HT의 비율을 1대1에서 30%, 50% 증가, 감소시켜 glass에 블렌드막을 제작하여 PL을 측정하였다. PVK를 50%증가시키고 P3HT를 50%감소시킨 시편에서의 PL은 1대1에 비해 PVK(host)의 질량에 의존하여 380nm에서 480nm에 이르는 청색 발광 대역폭에서 PL의 Intensity가 크게 상승함을 알 수 있었다. 그러나 P3HT(guest)의 적색 발광 대역폭인 600에서 780nm에 이르는 미약한 스펙트럼이 관찰되었다.

그림 3(b)는 이러한 블렌드한 막을 ITO/Blending layer/LiF/Al의 EL 소자로 제작하여 실제 발광 특성을 살펴보았다. 제작한 EL소자 모두 650nm에서 최대발광피크를 보였으며, 또한 제작된 소자는 P3HT가 갖는 적색 발광 대역폭을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 제작된 소자의 EL 스펙트럼의

발광 강도를 비교한 결과 9V에서 PVK(host)를 50% 첨가, P3HT(guest)를 50% 감소시켜 제작한 소자가 블렌드 비율이 1대1보다 4배 이상 EL강도가 높은 적색 발광함을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 4. PVK/P3HT 블렌드 EL소자의 전압-전류 (a), 전압-휘도 특성(b)

Fig. 4. Voltage-current(a) and Voltage-luminance(b) characteristics of EL devices from PVK/P3HT blend films

그림 4는 블렌드한 소자의 전압-전류(a)특성과 전압-휘도(b)특성 관계를 나타내었다. 소자의 턴-온 전압은 블렌드 비율에 따라 4.5V, 3.2V, 2.5V에서 각각 나타났다. 초기발광은 5V, 3.5V, 2.5V에서 발광이 시작됨을 확인할 수 있었다. P3HT를 감소시키고 PVK를 증가함에 따라 턴-온 전압과 초기 발광이 동시에 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 PVK에 의해 캐리어의 주입이 원활하게 이루어지고 있다고 할 수 있다. 또한 휘도는 9V에서 42, 153, 364 nW/cm² 로써 블렌드 비율(PVK:P3HT)이

1대1에서 보다 PVK(guest)를 50%증가시켰을 때 약 9배정도 향상됨을 알 수 있었다.

전류-전압-휘도 특성과 EL 스펙트럼으로부터 PVK(guest)에서 P3HT(host)로 여기자 에너지 전달이 이루어진다는 것과 PVK가 hole transport/electron blocking 성질을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다.

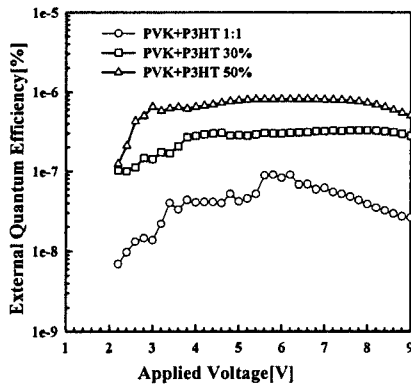


그림 5. PVK/P3HT 블렌드 EL소자의 외부양자효율
Fig. 5. External quantum efficiency of EL devices from PVK/P3HT blend films

그림 5는 PVK/P3HT를 블렌드하여 제작한 EL 소자의 외부양자효율을 나타낸 것이다. 양자효율은 큰 에너지 장벽을 가진 쪽에서 주입되는 소수 캐리어에 의해 결정되며, 휘도-전류 특성 곡선으로부터 얻어진다. 7V에서 각각 6.2×10^{-8} , 3.2×10^{-7} , 8.0×10^{-7} 로 PVK를 50%증가, P3HT를 50%감소시켜 제작한 소자가 1:1에 비해 외부양자효율이 10배 정도 증가함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 적색 발광재료인 P3HT와 정공수송물질인 PVK를 블렌드하여 소자를 제작하였으며, 제작한 소자의 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) PVK(guest)의 PL 스펙트럼과 P3HT(host)의 흡수 스펙트럼을 비교한 결과 강한 overlap을 갖는 것을 알 수 있었으며, PVK가 P3HT로의 여기자 에너지 전달에 참여함을 알 수 있었다.
- 2) PVK와 P3HT를 블렌드하여 제작하여 EL 스펙트럼을 측정된 결과 600nm에서 780nm의 적색 발

광대역폭을 갖는다는 것과 PVK의 질양에 의존하여 PVK가 P3HT로의 여기자 에너지 전달이 이루어지고 있음을 Intensity를 비교하여 알 수 있었다.

3) PVK(guest)와 P3HT(host)의 비를 1대1에서 50% 증가, 50% 감소 시켜 제작한 소자의 전류-전압-휘도 특성에서 PVK의 양이 증가함에 따라 턴온 전압과 초기발광이 동시에 이루어짐을 알 수 있었고, 휘도 또한 약 9정도 향상되었다. 또한 외부양자 효율도 약 10배정도 향상됐음을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VavSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys Lett. 51, pp.913-914, 1987.
- [2] 김주승, 서부완, 구할분, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메커니즘에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol.14, No.2, 133-138, 2001
- [3] 김대중, 김주승, 구할분, "열처리한 poly(3-hexylthiophene)의 발광특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회, pp.137-140, 2001.
- [4] 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 111-112, pp. 203-206, 2000,
- [5] Yong Qiu, Lian Duan, Xiaoming Hu, Deqiang Zhang, Min Zheng, Fenglian Bai, "Electroluminescence enhancement by blending PVK with an alternating copolymer containing triphenylamine and phenylene units", Synthetic Metals 123, pp. 39-42, 2001.