

P3HT를 이용한 다층막 전계발광 소자의 전기-광학적 특성

김대중, 김주승, 김정호*, 구할본

전남대학교, 한국광기술원*

The Electro-optical Properties of Multilayer EL Devices with P3HT as Emitting layer

Dae-Jung Kim, Ju-Seung Kim, Jeong-Ho Kim*, and Hal-Bon Gu**

ChonNam National University, KOPTI*

Abstract

We have synthesized poly(3-hexylthiophene) and studied the optical properties of P3HT for applying to the red emitting materials of organic electroluminescent device. Usually, an organic EL device is composed of single layer like anode/emitting layer/cathode, but additional layer such as hole transport, electron transport and buffer layer is deposited to improve device efficiency. In this study, Multilayer EL devices were fabricated using tris(8-hydroxyquinolate) aluminum(Alq₃) as electron transport material, (N,N'-diphenyl-N,N'(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)(TPD) as hole transport/electron blocking materials and LiF as buffer layer. That is, a device structure of ITO/blending layer(TPD+P3HT)/Alq₃/LiF/Al was employed. In the Multilayer device, the luminance of 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ obtained at 10V. And, we present the experimental evidence of the enhancement of the Föster energy transfer interaction in emitting layer.

Key Words : Hole transport, Electron transport, Multilayer EL devices

1. 서론

유기 EL은 저소비 전력, 넓은 시야각, 고속의 응답속도, 넓은 구동온도 등 정보화 시대가 요구하는 고품위 특성을 모두 가지고 있으며, 또한 상대적으로 제조 공정이 단순하여 기존의 평판 디스플레이를 초월하는 저가격화를 실현할 수 있다는 강점을 가지고 있다[1-2]. 유기 EL소자의 구조는 투명전극인 양극(ITO)과 일함수가 낮은 금속(Ca, Li, Al:Li 등)을 사용한 음극 사이에 두께 100~200 nm 정도의 얇은 유기 박막층에 있는 구조로 되어있다. 유기 박막층은 단일 물질로 제작할 수 있으나, 일반적으로 여러 유기 물질의 다층구조를 주로 사용한다. 또한 발광 효율을 높이기 위해 발광층에 형광

색소 또는 인광 색소를 도핑한다. 유기 EL소자를 다층 박막구조로 제작하는 이유는 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동도가 큰 차이가 나므로 정공전달층과 전자전달층을 사용하면 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있기 때문이다. 이렇게 하여 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하면 발광 효율이 높아진다.

본 논문에서는 적색 발광 고분자 재료인 Poly(3-hexylthiophene)[P3HT]을 합성하여 발광 특성 향상에 관하여 연구하였다. 효율적인 유기 EL소자를 제작하기 위하여 전극과 발광층 사이에 정공 및 전자수송층을 삽입하여 재결합에 의한 발광 영역이 발광층 내로 제한되는 다층막 EL소자를 제작하여 전기-광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에 사용한 TPD, Alq₃ 및 LiF는 구입 (TCl.co)하여 사용하였고, 발광층에 사용된 poly(3-hexylthiophene)은 대표적인 공액 분자 중 하나로 polythiophene[PT]의 3번 위치에 알킬 측쇄를 6개 도입한 것으로 3-hexylthiophene에 FeCl₃를 산화제로 사용하여 -5 °C에서 24시간 반응시켜 합성, 고순도 정제하였다[3]. 발광층은 합성한 P3HT와 TPD를 클로로포름(용매)에 전체 농도 1.36 wt%로 약 7시간 교반시켜 블렌드하여 ITO 기판에 스펀코팅 방법으로 제작하였다. 음극전극과 발광층 사이에 전자수송층 Alq₃ 5 nm를 1×10⁻⁶ torr에서 진공 증착한 후 LiF/Al을 동시 증착하였다.

2.2 실험장치 및 소자구조

발광층의 흡수 스펙트럼은 ITO 기판에 스펀코팅 방법으로 발광층을 형성하여 분광광도계(Hitach U 3000)을 이용하여 측정하였다. 제작한 소자의 전기-광학적 특성은 전류-전압 측정 장치(Keithely 2400)와 와트미터(Newport power meter 1830-C)로 구성된 장치를 이용하여 I-V-L을 측정하였다. 그리고 복사계(Princeton instrument)와 직류 전압원(Keithely 230)을 이용하여 EL 스펙트럼을 측정하였다. 그림 1은 다층막 EL소자의 구조 및 발광 메커니즘을 간단히 나타낸 것이다.

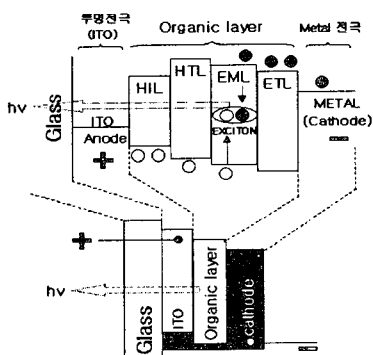


Fig.1. The structure of Multilayer EL device.

3. 실험 및 고찰

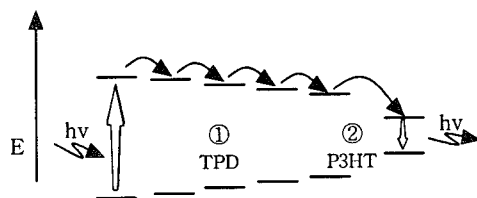


Fig.2. The schematic of the EEM process ;

- ① excitation energy migration in the host,
- ② transfer from host to guest.

여기자 에너지 전달 과정은 여기자 주계(호스트)의 형광스펙트럼과 받게(게스트)의 흡수스펙트럼이 많이 겹칠수록 잘 일어난다. 그림 2는 Förster 에너지 전달 메커니즘을 간단하게 도식한 것이다. 이 과정은 최소한 두 단계를 거치는데, 먼저 호스트 분자내의 확산과 호스트에서 게스트로의 에너지 전달이 그것이다[4-5].

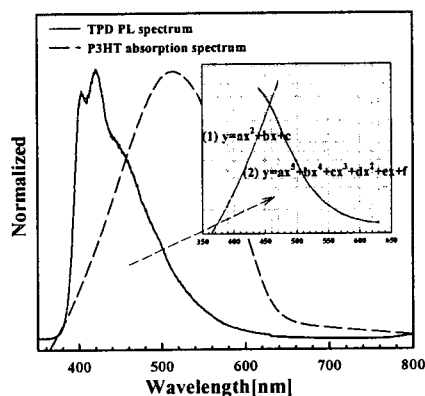


Fig.3. PL emission spectrum of TPD and Absorption spectrum of P3HT.

그림 3은 TPD의 PL 스펙트럼과 P3HT의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. TPD(호스트)의 PL 스펙트럼은 365 nm~630 nm, P3HT(게스트)의 흡수 스펙트럼은 365 nm~650 nm로, 두 스펙트럼은 강한 overlap을 갖는다. 이는 Förster 에너지 전달에 참

여한다고 할 수 있다. 따라서 TPD와 P3HT의 블렌드막을 발광층으로 형성하였을 때, 정공 수송물질인 TPD에서 P3HT로의 에너지 전달이 이루어진다는 것을 예측할 수 있다. 즉, 주계(TPD)에서 생성된 여기자가 받계(P3HT)로 효과적으로 전달될 확률이 커진다는 것이다.

그림 4는 ITO/P3HT/LiF/Al 구조의 기본 소자와 발광층의 P3HT와 정공수송물질 TPD를 1.36 wt%로 블렌드하여 제작한 소자, 그리고 블렌드막과 LiF 사이에 전자수송물질인 Alq₃를 삽입한 다층막 구조의 전압-전류 특성을 나타낸 것이다.

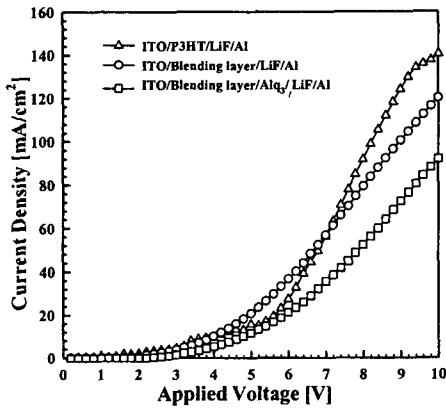


Fig.4. Voltage-current characteristics of EL devices through a stacking layer.

발광층에 정공수송물질의 블렌드와 전자수송물질을 적층함에 따라 전류밀도는 감소하고, 소자가 안정하게 턴온 됨을 확인할 수 있다. 이는 ITO 전극과 Al 전극에서 발광층으로 정공과 전자의 이동하여 재결합이 원활하게 이루어짐으로 사료된다. 그리고 턴온 전압은 모두 3 V 이내로 저전압 구동함을 알 수 있다.

그림 5는 제작한 EL소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 것이다. ITO/P3HT/LiF/Al 구조의 경우, 발광강도는 18.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 발광층에 P3HT와 정공수송물질인 TPD 블렌드한 소자는 230 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 약 15배 정도 발광강도가 향상되었다.

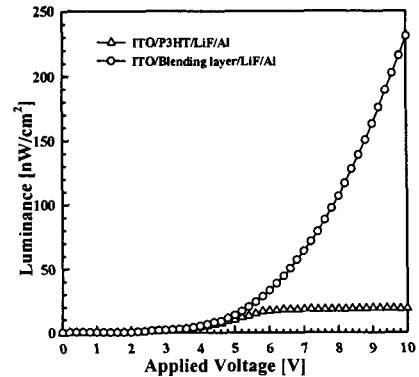


Fig.5. Voltage-luminance characteristics of ITO/P3HT/LiF/Al and ITO/Blending layer/LiF/Al EL devices.

그림 6은 전자수송물질인 Alq₃ 5 nm를 적층하여 다층구조로 제작하였을 때 전압-휘도를 나타낸 것이다. 다층구조로 제작한 소자의 발광강도는 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 제작한 기본구조의 소자에 비해 약 500배, 정공수송물질을 블렌드한 소자보다 약 45배 정도 크게 향상됨을 알 수 있었다. 이는 유기 EL소자의 경우, 휘도 및 발광효율과 관련하여 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 낮거나 또는 계면에서의 손실로 인하여 여기자 생성 효율이 낮아진다고 알려져 있다. 따라서 버퍼층과 발광층 사이에 전자수송물질을 형성하여 음극에서 주입되는 전자를 발광층으로 전달을 용이하게 함과 동시에 양극에서 발생하는 정공을 발광층에 가둠으로서 발광층에서 전자와 정공의 결합을 원활하게 하여 소자의 발광강도를 증가시킬 수 있었다.

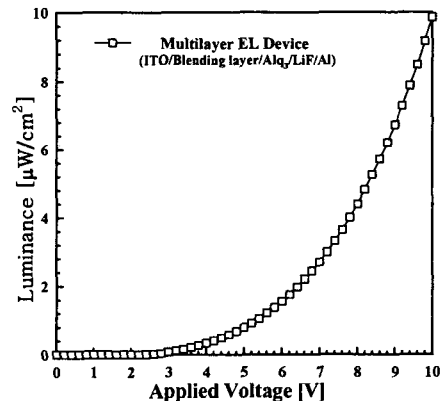


Fig.6. Voltage-luminance characteristics of Multi-layer EL device.

그림 7은 ITO/Blending layer(TPD+P3HT 1.36 wt%)/Alq₃(5 nm)/LiF(1.5 nm)/Al(150 nm)의 다층구조로 제작한 소자의 CIE 색좌표를 측정된 것이다. 측정된 결과, X=0.658, Y=0.324로 CRT에서 표준으로 사용하는 X=0.64, Y=0.33의 적색 좌표와 거의 근접한 값을 나타내었다.

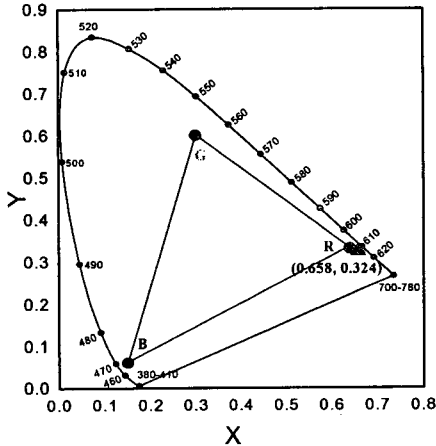


Fig.7. Color coordinate of ITO/Blending layer/Alq₃/LiF/Al EL device.

4. 결 론

본 연구에서는 적색 발광재료인 P3HT를 합성하여 ITO/P3HT/LiF/Al의 기본구조의 EL소자를 제작하고, 정공수송물질인 TPD를 P3HT와 블렌드하여 발광층을 형성한 소자, 그리고 발광 특성을 향상시키기 위하여 전자수송물질인 Alq₃ 5 nm를 형성하여 다층구조의 EL 소자를 제작하였다. 다층 EL소자에 대한 발광 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. TPD의 PL 스펙트럼과 P3HT의 흡수스펙트럼을 중첩한 결과, 강한 overlap을 갖는다는 것을 알 수 있었으며, TPD가 P3HT로의 여기자 에너지 전달에 참여함을 알 수 있었다.
2. 소자의 적층을 통하여 전압-전류특성에서 전공과 전자의 재결합이 원활함을 예측할 수 있었다.
3. ITO/Blending layer/Alq₃/LiF/Al의 다층구조로 제작한 결과, 발광강도는 기본구조의 소자보다 약 500배 정도 크게 향상됨을 알 수 있었다. 또한 CIE 색좌표를 측정된 결과, CRT에서 표준으로

로 사용하는 적색 좌표와 거의 근접한 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang. and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No.12. p.913-914, 1987.
- [2] Seiji Hayashi, Hiroyuki Etoh and Shogo Saito, "Electroluminescence of perylene Films with a Conducting Polymer as an Anode", Jpn. J. of Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 9, p773-775. 9, 1986.
- [3] 구할분, 사공건, 박정학, 정연언, 박원우, 김상현, "도전성고분자막의 합성과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 4권, 2호, p.105-113, 1991.
- [4] 김대중, 구할분, "TPD와 블렌드한 다층막 EL 소자의 전기-광학적 특성", 전기전자재료학회 추계학술대회, p.542-545, 2002.
- [5] Shigeki NAKA, Kazuhisa SHINNO, Hiroyuki OKADA, Hiroyoshi ONNAGAWA and Kazuo MIYASHITA, "Organic electroluminescent Devices Using a Mixed Single Layer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 12B, p. L1772-L1774, 1994.