

LB법으로 제작한 Poly(3-hexylthiophene)을 발광층으로 사용한 전계발광소자의 발광특성

Emission Properties of Electroluminescent Devices using Poly(3-hexylthiophene) Deposited by LB Method

김주승*, 이경섭**, 구할본*

(Ju-Seung Kim*, Kyung-Sup Lee**, Hal-Bon Gu*)

Abstract

We studied emitting properties of organic electroluminescent devices fabricated using the spin-coating and Langmuir-Blodgett(LB) technique. The LB technique has the advantage of precise control of the thickness better than spin-coating method. LB monolayer of poly(3-hexylthiophene)(P3HT) was deposited 27 layers onto the indium-tin-oxide(ITO) substrate as Y-type films by the vertical dipping method.

In the absorption spectra, the λ_{max} of P3HT-AA LB films and of spin-coating films showed about at 510, 545 and 590nm corresponding to 2.43, 2.28, 2.10eV. And we observed that the turn-on voltage of devices deposited by LB method(10V) was higher than that of spin-coating method(8.5V) in voltage-current-luminance characteristics. In the logV-logJ characteristics of ITO/P3HT-AA LB/Al device, we confirmed that EL device fabricated by LB method follows three conduction mechanisms: ohmic, space-charge-limited current(SCLC) conduction and trapped-carrier-limited space-charge current(TCLC) conduction.

Key Words : Conjugated polymer, Organic electroluminescent device, Langmuir-Blodgett film

1. 서론

전계발광소자는 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 유기물내에서 만나 여기자를 형성하고, 여기자의 발광 재결합에 따라 발광하

는 electroluminescence(EL) 현상을 이용한다. 유기 EL 소자는 낮은 구동전압으로 비교적 큰 휘도를 낼 수 있는 장점뿐만 아니라 시야각이 넓고 박막화가 가능하며, 응답속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 특히 분자설계가 용이하여 청색에서 적색에 이르는 가시광 전영역의 발광을 얻을 수 있다는 특징 때문에 현재 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3].

일반적으로, 유기 EL 발광소자는 대량생산과 그 간편함 때문에 스펀코팅법을 이용하여 박막을 만들었다. 하지만 완벽한 구조적 제어나 두께 제어가 불가능하다는 단점뿐만 아니라 고분자 재료를 이용하

* : 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300,
Fax : 062-530-0077

E-mail : lightfinder@hosanna.net)

** : 동신대학교 전기전자공학부
2001년 5월 7일 접수, 2001년 6월 16일 1차심사완료
2001년 7월 21일 2차심사완료

여 다층구조의 소자를 제작할 때 용매를 잘 선택해야 한다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 LB법이 사용되었다. LB법은 1930년대에 미국 General Electric사의 Langmuir와 Blodgett에 의해 개발된 단분자막 누적법으로부터 시작되었다. 유기 물질인 유기 단분자를 수면에 전개시키면 분자두께의 단분자층이 형성된다. 이것을 1층 또는 다층으로 기판의 표면에 샌드위치 형태로 누적하는 것을 LB막이라 하며, 제작형태에 따라 X, Y, Z 형태로 나뉜다. LB법의 특징은 두께조절이 가능하며, 다층 제조시에 각 층마다의 구분이 확연하다는 장점 때문에 전기전자소자와 바이오센서 등의 기능성 소자의 응용이 가능하다[4,5].

본 논문에서는 LB법과 스핀코팅법에 의해 각각 제작된 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)-arachidic acid(AA) 혼합박막의 광학적 특성을 평가하였다. 또한 이들 박막을 발광층으로 사용하여 ITO/P3HT-AA/Al 발광소자를 제작하고, 소자의 발광특성과 구동시 전도 메카니즘에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 3-hexylthiophene(Aldrich co.)에 FeCl₃를 산화제로 사용하여 0°C에서 24시간 반응시켜 P3HT를 합성하였다[6]. P3HT를 클로로포름에 용해시켜 스핀코팅법과 LB법으로 각각 막을 제작한 후 30°C에서 1시간 진공건조하고, 분광광도계(Hitachi U-3000)를 이용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다.

LB법을 이용하여 박막을 제조할 때는 P3HT와 AA를 60/40 mol%(0.05mg/ml)의 비율로 클로로포름을 용매로 하여 조성하였고, 20°C의 순수한 물(pH 6.0)에 전개하였다. 표면압(π)-표면적(A) 측정은 LB막 제작장치(Nippon Laser & Electronic Lab.)를 이용하였으며, 이를 통해 제작시의 표면압력을 결정하였다. LB막은 barrier 속도 30mm/min으로 압축하여, dipper 속도를 상승시와 하강시 2mm/min으로 이동하여 제작하였다. 단층 제작후 건조시간을 40분, 수중에서 대기시간 30초를 유지하여 Y 형태로 ITO 유리 기판위에 P3HT-AA LB 막을 27층 제작하였다. 단분자층을 기판에 누적하는 방법으로는 고체 기판을 수직으로 움직이는 수직 침강법을 이용하였다[7]. AA 단분자 층의 두께가 27.5Å으로 27층 제작한 박막의 두께는 약 740Å였다.

전계발광소자는 면저항이 50Ω/□인 ITO 유리기

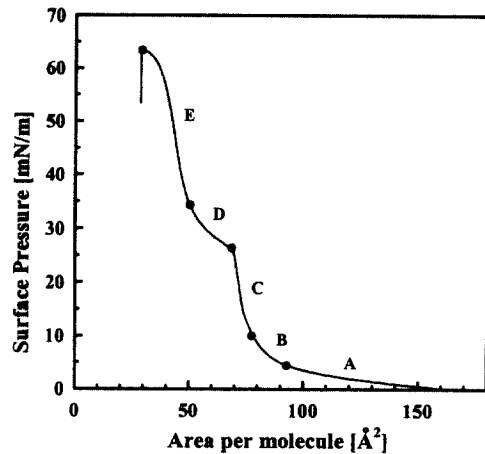


그림 1. 20°C에서 측정된 P3HT-AA의 π -A 등온선도.
Fig. 1. Surface pressure-area isotherms of mixed monolayer containing P3HT and AA at 20 °C.

판을 하부전극으로 사용하고 금속전극은 Al을 사용하였다. 발광층으로 P3HT를 LB법으로 제작한 ITO/P3HT-AA LB/Al 구조와 P3HT와 AA가 60/40 mol%의 비율로 혼합된 용액을 사용하여 약 700Å 두께로 스핀코팅하여 제작한 발광층을 사용하여 제작한 ITO/P3HT-AA 스핀코팅/Al 두 종류의 소자를 제작하였다.

소자의 전압-전류-휘도 특성 측정은 소스미터(Keithely 2400)와 와트미터(Newport 1830-c)를 이용하였고, 전압원(Keithely 230)과 분광복사계(Princeton instrument)를 사용하여 소자의 EL 스펙트럼을 측정하였다. 모든 실험은 상온, 공기중에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LB법으로 막을 제작하기 위해 측정된 P3HT-AA의 π -A 측정 결과를 보여주고 있다. 혼합용액을 수면에 균일하게 전개하여 안정화 될 때까지 5분간 기다린 후 barrier의 속도를 30mm/min으로 압축시켰을 때 분자의 점유면적 당 표면압의 변화에 대한 결과를 나타내고 있다. 그림 1의 등온선에서 A영역은 기체와 액체상이 공존하는 영역이고, B 영역은 액체팽창막, C 영역은 중간막, D 영역은 액체용축막 그리고 E 영역은 고체막으로 나눌 수 있다. 측정결과 비교적 상전이가 뚜렷하게 나타나는 것은 P3HT에 포함된 AA가 CH₃(CH₂)₁₈의 소수기와

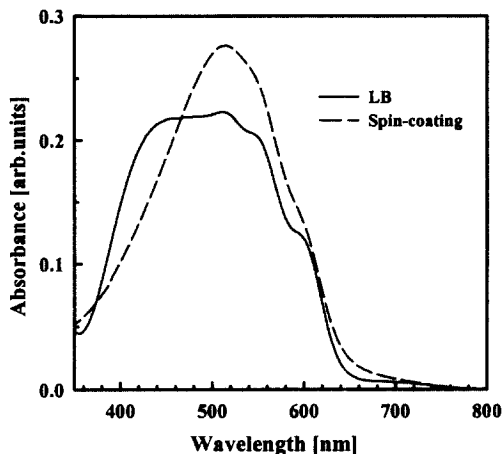


그림 2. P3HT-AA LB 박막과 스핀코팅 박막의 흡수 스펙트럼.

Fig. 2 Absorption spectra of P3HT-AA LB film and spin-coating film.

COOH의 친수기를 갖는 양친매성 물질로서 LB막으로 제작이 용이하기 때문으로 생각된다[8]. 또한, AA는 압축된 혼합단층의 적층과 안정성을 향상시키기 위한 역할을 한다. 분자의 점유면적이 점점 줄어들어 따라 고체막의 상태를 지나 표면압은 급격히 감소하는데 이때가 막이 붕괴되는 시점이다. 막의 붕괴는 P3HT와 AA의 혼합 단층의 성분이 단층 밖으로 나와 이중층이 형성되었다는 것을 의미한다. 따라서 제작시의 표면압은 고체막의 상태를 잘 유지할 수 있는 45 mN/m로 결정하였다.

그림 2는 ITO 유리기판 위에 LB법으로 27층 제작한 P3HT-AA 박막과 스핀코팅법으로 제작한 박막의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. LB법과 스핀코팅법으로 제작한 박막 모두 510, 545, 590nm 부근에서 피크를 보이고 있으며 이들 피크에 해당하는 에너지는 각각 2.43, 2.28, 2.10eV이다. 스핀코팅법으로 제작한 박막보다 LB법으로 제작한 박막에서 세 개의 피크가 확실히 분리되어 나타나고, 430nm 부근의 흡수도 증가함을 알 수 있다. 이처럼 LB법과 스핀코팅법으로 제작한 박막의 흡수 스펙트럼이 다르게 나타나는 이유는 스핀코팅된 박막은 무질서한 배열 형태를 갖는 반면, LB법으로 제작한 박막은 주쇄가 강한 방향성을 가지고 기판 표면을 따라 규칙적으로 정렬되기 때문으로 생각된다[7].

그림 3과 4는 ITO/P3HT-AA LB/Al 와 ITO/P3HT-AA 스핀코팅/Al 소자의 전압-전류특성과 전

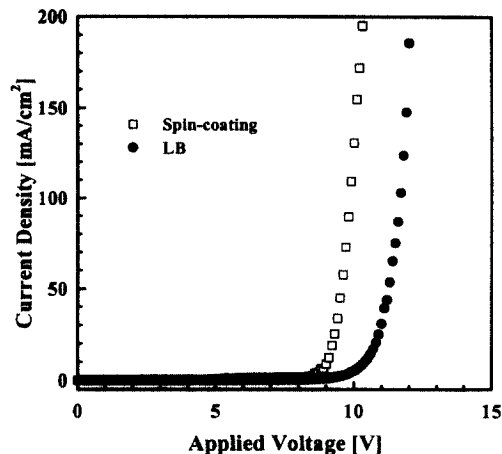


그림 3. P3HT-AA를 발광층으로 사용한 EL 소자의 전압-전류 특성.

Fig. 3. Voltage-Current characteristics of EL devices using P3HT-AA as a emitting material.

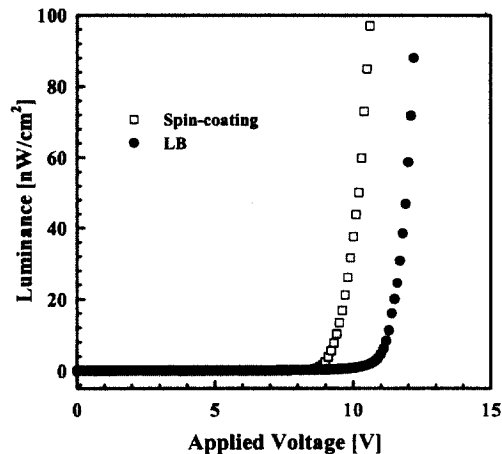


그림 4. P3HT-AA을 발광층으로 사용한 EL 소자의 전압-발광강도 특성.

Fig. 4. Voltage-luminance characteristics of EL devices using P3HT-AA as a emitting material.

압-발광강도 특성을 각각 보여주고 있다. 27층으로 제작된 P3HT-AA LB 박막을 발광층으로 사용한 소자는 10V에서, 스핀코팅법으로 제작한 발광층을 가진 소자는 8.5V에서 전류가 상승하면서 발광을 시작

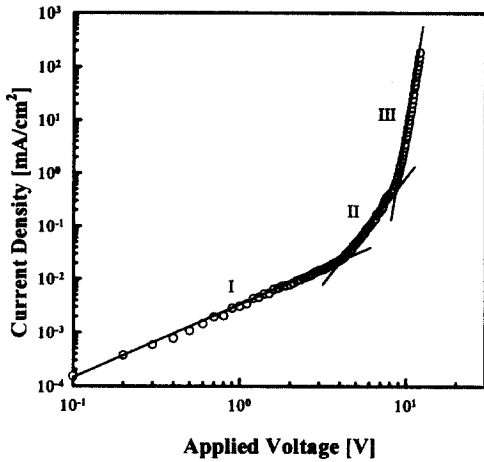


그림 5 ITO/P3HT-AA LB/Al EL 소자의 logV-logJ 특성.

Fig. 5 LogV-logJ characteristics of ITO/P3HT-AA LB/Al EL device.

하였다. LB막을 발광층으로 사용한 소자의 turn-on 전압이 스펀코팅법으로 제작한 소자보다 높게 나타나는 이유는 LB막이 형성되는 동안에 P3HT의 친수기와 소수기 사이에서 재구성이 일어나 안정된 적층을 하기 위해 첨가된 AA가 캐리어 주입에 영향을 주었기 때문으로 생각된다[8].

그림 5는 ITO/P3HT-AA LB/ EL 소자의 logV-logJ 특성을 보여주고 있다. 그래프는 기울기가 서로 다른 세 개의 영역으로 나눌 수 있으며, 이것을 ohmic, space-charge-limited current(SCLC) 그리고 trapped-carrier-limited space-charge current (TCLC) 전도의 3가지 전도 메카니즘으로 구분할 수 있다[9]. 먼저 I 영역은 저전압 영역에서 나타나는 ohmic 전도 영역으로 전류밀도는 옴의 법칙의 지배를 받아 식(1)과 같이 주어진다.

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (1)$$

여기서 q는 전자의 전하량, μ_n 은 전자이동도, V는 인가전압 그리고 d는 발광층의 두께이다. 직선의 기울기에서 $J \propto V^{1.2}$ 의 관계식을 가짐을 알 수 있다. 영역II는 공간전하 제한전류에 의해 지배되는 SCLC 전도 영역으로서 전류밀도는 식(2)로 주어진다.

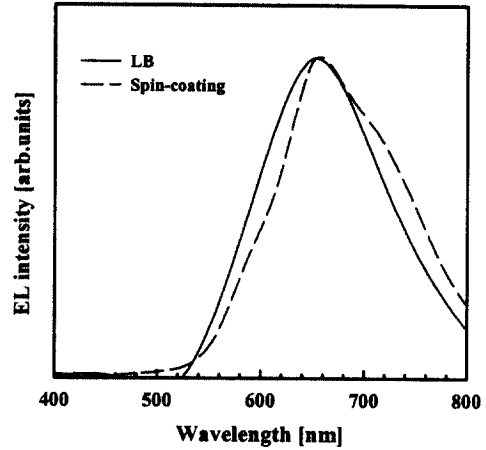


그림 6. ITO/P3HT-AA/Al 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectra of ITO/P3HT-AA/Al devices.

$$J = \frac{9}{8} q\mu_n \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

ϵ 은 재료의 유전율을 나타낸다. SCLC 전도는 트랩이 채워지지 않은 상태에서 주입된 캐리어의 수가 열전자의 수보다 많을 때 발생하며, 그래프의 기울기에서 $J \propto V^{2.1}$ 의 관계를 보인다.

전압이 상승하면 트랩이 채워지면서 페르미 준위가 발광층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위쪽으로 이동하게 된다. 트랩밀도가 높은 경우에는, 트랩의 농도와 에너지 분포가 전류를 결정하게 되는데 이때를 TCLC 전도 영역이라 한다. 이 영역에서는 페르미준위 아래의 트랩이 채워지면서 트랩의 밀도가 작아지고 전자의 유효이동도가 증가하게 되어, LUMO 준위 아래의 트랩 에너지 분포는 식(3)과 같이 연속적인 지수함수적 특성을 갖게 된다.

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left(-\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (3)$$

E_{LUMO} 는 LUMO 밴드의 에너지, N_t 는 전체 트랩밀도, k는 볼츠만상수, E_t 는 트랩이 갖는 에너지, $T_t = E_t/k$ 를 나타낸다. 따라서 TCLC 전도 구간(영역 III)에서의 전류는 식(4)와 같이 주어진다.

$$J = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left[\frac{\epsilon m}{N_t(m+1)} \right]^m \times \left(\frac{-2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (4)$$

여기서 N_{LUMO} 는 LUMO 밴드에서의 상태밀도, $m=T_1/T_2$ 를 나타낸다. 이 영역에서 전류는 V^{m+1} 에 비례한다. 영역 III의 기울기에서 전류는 인가전압에 대해 $J \propto V^{13}$ 의 관계를 가지므로 $m=12$ 가 된다. 이는 단층 또는 다층 유기 전계발광소자의 전압-전류 관계에서 나타나는 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있다[9,10].

그림 6은 ITO/P3HT-AA/Al 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 발광층을 LB법으로 제작한 소자와 스핀코팅법으로 제작한 경우 모두 발광 피크는 650nm 부근에서 나타났다. 이 결과는 ITO/P3HT/Al 소자의 EL 스펙트럼과 잘 일치하는 것으로[11], 발광이 P3HT 내에서 전자와 정공의 재결합에 의해 발생함을 의미한다.

4. 결론

본 논문에서는 도전성 고분자인 P3HT에 AA를 첨가하여 LB법과 스핀코팅법으로 박막을 형성하고, 이를 발광층으로 사용하여 제작한 발광소자의 전기적 특성과 발광특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. P3HT에 AA가 60/40%의 비율로 혼합된 LB 박막의 제막시 표면압의 최적조건은 고체막의 상태가 잘 유지되는 45mN/m였다.
2. LB법과 스핀코팅법으로 제작된 박막의 흡수스펙트럼에서 흡수피크는 2.43, 2.28, 2.10eV 부근에서 나타났으며, LB법으로 제작한 박막에서 피크분리가 뚜렷하게 나타났다. 이는 LB법으로 제막시 P3HT의 주쇄가 방향성을 가지고 기판 표면을 따라 규칙적으로 정렬되기 때문인 것으로 생각된다.
3. ITO/P3HT-AA LB/Al 소자와 ITO/P3HT-AA 스핀코팅/Al 소자의 turn on 전압은 각각 10V와 8.5V로 측정되었다. LB막을 발광층으로 사용한 소자의 turn on 전압이 높게 나타나는 것은 LB막이 형성되는 동안에 P3HT의 친수기, 소수기 사이에서 재구성이 일어나 안정된 적층을 하기 위해 첨가된 AA가 캐리어 주입에 영향을 주었기 때문으로 생각된다.
4. ITO/P3HT-AA LB/Al 소자의 구동시 $\log V - \log J$ 특성을 통하여 전류와 전압의 관계가 $J \propto V^{1.2}$ 를 나타내는 ohmic전도, $J \propto V^{2.1}$ 를 나타내는 SCLC 전도 그리고 $J \propto V^{13}$ 의 특성을 보이는 TCLC 전도의 세가지 전도 메커니즘을 따르고 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. Vol.51, No.12, pp.913-914, 1987.
- [2] 구할본, 김주승, 서부완, 吉野勝美, "Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광소자 개발에 관한연구", 전기전자재료학회논문지, 12권 10호, pp. 915-919, 1999.
- [3] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, "Organic electroluminescent device with improved stability", Appl. Phys. Lett. Vol.69, No.15, pp.2160-2162, 1996.
- [4] T. Ostergard, J. Paloheimo, A. J. Pal, and H. Stubb, "Langmuir-Blodgett light-emitting diodes of poly(3-hexylthiophene):electrooptical characteristics related to structure", Synth. Met., Vol.88, pp.171-177, 1977.
- [5] 조수영, 김성진, 강용철, 이경섭, 岩本光正, "유기 박막의 자적 전압에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 12권 11호, pp.1082-1087, 1999.
- [6] Juan Li and Yi Pang, "Regiocontrolled Synthesis of Poly((3-hexylthiophene-ylene)ethynylene): Their Characterization and Photoluminescent Properties", Macro molecules, Vol.30, No.24, pp.7487-7492, 1997.
- [7] 杉道夫, "LB膜とエレクトロニクス", 膜, Vol.11, No.3, pp.137-146, 1986.
- [8] M. Rikukawa, M. Nakogawa, K. Ishida, H. Abe, K. Sanui, and N. Ogata, "High conducting Langmuir-Blodgett films comprising head-to-tail poly(3-hexylthiophene)", Thin Solid Films, Vol.273, pp.240-244, 1996.
- [9] V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Semiconductors and semimetals, Vol.64, Academic Press, pp.269, 2000.
- [10] 표상우, 이한성, 이승희, 김영관, 김정수, "란탄계 금속 착화합물을 이용한 다양한 유기 전기 발광소자의 연구", 한국전기전자재료학회 추계 학술대회 논문집, pp.529-532, 1999.
- [11] 서부완, 김주승, 구할본, "Poly(3-hexylthiophene) 전계발광소자에 도입된 alkyl side chain의 길이에 따른 발광특성", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.143-146, 2000.