

Polyaniline 투명전극을 사용한 유기EL 소자의 발광 특성

Emission Property of Organic EL Device using Polyaniline Transparent Electrode

김주승, 김대중, 구할본
(Ju-Seung Kim, Dae-Jung Kim, Hal-Bon Gu)

Abstract

We have synthesized poly(3-hexylthiophene)(P3HT), which is the most famous conducting polymer and studied the optical properties of P3HT. And then fabricated the device using P3HT as an emitting layer. For the improve of hole injection from ITO electrode to P3HT emitting layer, we use transparent polyaniline(PANI) electrode. In the voltage-current-luminance characteristics of ITO/PANI/P3HT/LiF/Al device which use the PANI film synthesised during 5 cycle, the device turn on at the 2V and the luminance of 218 nW/cm² obtained at 12V. External quantum efficiency of ITO/PANI/P3HT/LiF/Al increased at 8V than that of ITO/P3HT/LiF/Al device.

Key Words : Organic EL, Polyaniline, External quantum efficiency, Electrochemical synthesis

1. 서론

유기EL(electroluminescent)소자는 제작 공정이 간단하고 양호한 효율을 나타내기 때문에 기존의 디스플레이를 대체할 수 있는 새로운 형태의 평판형 디스플레이 소자로 기대되고 있다.

최근 풀칼라 디스플레이 소자 구현에 꼭 필요한 청색 과 녹색 그리고 적색의 새로운 발광 물질들이 개발되어 실용화가 기대되고 있다. 그러나 유기EL 소자는 저소비 전력의 구동회로 개발 및 소자 수명의 개선 등의 몇 가지 해결해야 할 문제점을 가지고 있다. 특히, 소자의 구조적인 측면에서 효율개선에 대한 문제는 발광재료의 발광효율 개선과 더불어 광범위하게 연구되고 있다[1-3].

유기EL 소자의 발광효율을 향상시키기 위해서는 발광층에서 전자와 정공이 재결합하는 확률인 γ 의 값을 되도록 1에 가깝게 하는 것이 중요하다.

정공주입 전극으로 초기의 유기EL 소자에서는 일함수가 큰 Au와 Ag를 사용하였다. 그러나 이들 금속은 화학적으로 불안정하고 투과도가 낮다는 단점이 있었다. 이를 해결하기 위해 화학적으로 안정한 CuI, SnO₂, ITO등이 연구되었고 현재 정공주입용 투명전극으로 ITO가 가장 널리 사용되고 있다. 최근에는 도판트가 도핑된 도전성 고분자를 진공증착이나 화학적 방법으로 합성한후 스프인코팅법으로 박막을 제작하여 정공주입 전극으로 사용하는 연구들이 보고되고 있다[4,5].

본 실험에서는 CSA(camphorsulfonic acid)가 도핑된 polyaniline(PANI) 박막을 전기화학적 방법으로 합성한후 P3HT을 발광층으로 사용한 ITO/PANI/P3HT/LiF/Al 소자를 제작하여 발광특성을 연구하였다.

2. 실험

전극이 패터닝 indium-tin-oxide(ITO)를 세척제(Deconex 12PF, Borer Cehemie), 증류수, 아세톤의 순서로 초음파 세척기에서 세척하였다. PANI은

전남대학교 전기공학과
(광주시 용봉동 북구 300,
Fax : 062-530-0077
E-mail : lightfinder@hosanna.net)

수용액에 0.1M aniline과 0.5M의 CSA를 녹이고, ITO를 작업전극, 백금을 상대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 순환 전압법으로 합성하였다. 유기EL 발광소자는 증합된 PANI 전극에 P3HT을 0.01 mg/ml 비율로 클로로포름에 녹여 5000 rpm에서 약 100 nm 두께의 박막을 스핀코팅하여 제작하고, 상부전극으로 사용한 Al의 일함수를 낮추기 위해 lithium fluoride(LiF)를 약 1.4 nm 증착한 후에 Al을 10 Å/s의 속도로 약 200 nm 두께로 진공 증착하였다. 유기물과 금속전극의 진공 증착시 진공도는 1×10^{-6} torr 였으며, 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

소자의 전압-전류와 전압-휘도 특성은 직류 전압원(Keithely 2400)과 와트미터(Newport 1830-c)로 전압-전류-휘도 측정장치를 구성하여 상온, 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PANI은 수용액에 0.1M aniline과 0.5M의 CSA를 녹이고, ITO를 작업전극, 백금을 상대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 순환 전압법으로 합성하였다. 그림 1은 주사속도를 20 mV/s로 하여 20 사이클 증합 과정의 순환 전압 전류 특성 결과를 나타낸다. 그림에서 첫번째와 두번째 사이클에서 나타난 0.6 V vs. Ag/AgCl에서의 급격한 전류의 증가는 증합액에 aniline의 자유 라디칼을 생성하는 과정이다.

그림 2는 ITO 기판위에 20 mV/s의 주사속도로 3, 4, 5, 6 그리고 7 사이클 동안 증합한 PANI 필름의 450~800 nm 영역에서의 투과도를 나타낸다. 투명전극으로 사용한 ITO는 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타냈으며, 합성된 모든 PANI 박막은 50% 이상의 투과도를 나타냈다. 그러나, 3 사이클 증합한 박막은 표면이 균일하지 못하고 7 사이클 증합한 박막은 투과도가 낮아, 본 연구에서는 4, 5 및 6 사이클 증합한 PANI 박막을 정공주입 전극으로 사용하였다.

그림 3(a)는 4, 5 및 6 사이클 증합한 PANI 박막을 정공주입 전극으로 사용하여 제작한 ITO/PANI/P3HT/LiF/Al 소자의 전압-전류 특성을 나타낸다. 소자는 2V에서 턴온되어 전류가 흐르기 시작하고, 5V 부근에서 감소하는 현상을 나타내다가 다시 급격하게 증가하였다. 이처럼 전류가 5V 부근에서 감소되었다가 다시 증가하는 현상이 나타나는 이유는 ITO/PANI 전극에서는 정공주입에

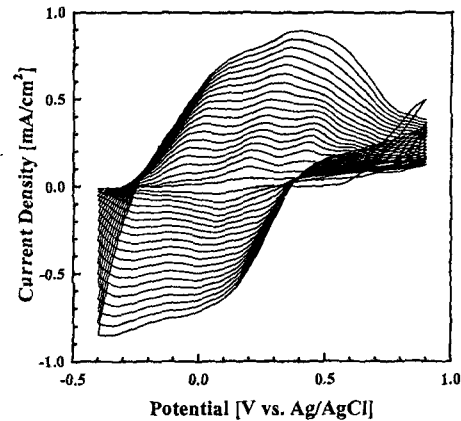


그림 1. 순환전압법에 의해 증합한 polyaniline의 증합과정중의 전압-전류 특성.

Fig. 1. Growth of polyaniline by sweeping the potential scan rate 20 mV/s.

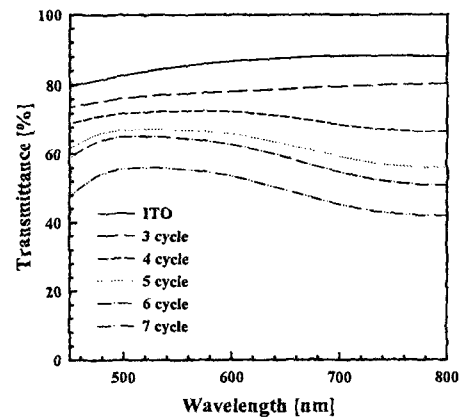
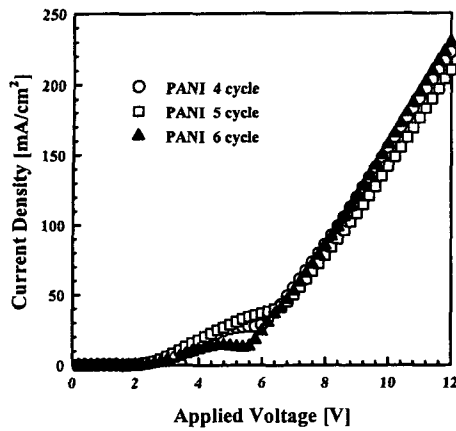


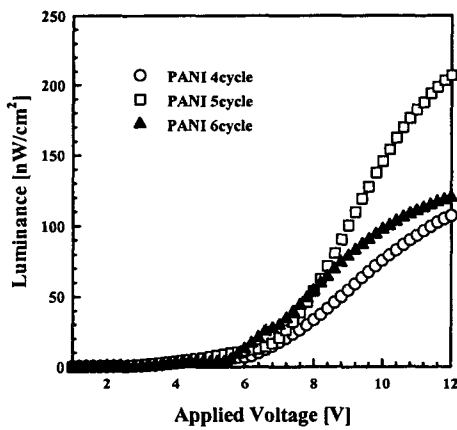
그림 2. Polyaniline 필름의 투과도.

Fig. 2. Transmittance for polyaniline films synthesized at a different cycle.

대한 에너지 장벽이 존재하지 않기 때문에 낮은 전압인 2V에서 전류가 흐르기 시작하다가 PANI/P3HT 경계면에서의 에너지 장벽 때문에 정공은 발광층으로 주입되어 재결합하지 못하고 PANI/P3HT 경계면에서 모이게 되고 정공의 주입이 어려워져 소자로 주입되는 전체 전류도 감소되는 현상을 나타내는 것으로 생각된다. 인가전압을 상승시켜 5V이상의 전압이 인가되면 비로소 금속전극에서 전자주입이 시작되어 전류가 급격하게 증가하게 된다. 이 결과는 그림 3(b)에 나타낸



(a)



(b)

그림 3. ITO/PANI/P3HT/LiF/Al 소자의 전압-전류 (a), 전압-휘도 특성 (b).

Fig. 3 Voltage-current (a), voltage-luminance (b) characteristics of ITO/PANI/P3HT/LiF/Al device.

ITO/PANI/P3HT/LiF/Al 소자의 전압-휘도 특성에서도 알 수 있다. 소자의 발광은 전류가 주입되기 시작한 2V에서는 아주 미약하지만 5V부근에서는 급속하게 증가하는 현상을 나타낸다. 이것은 발광층에서의 전자와 정공의 재결합이 5V부터 활발하게 일어난다는 것을 의미한다. 4, 5 및 6 사이클 합성한 PANI를 사용한 소자의 발광강도는 12V에서 각각 106, 218 및 119 nW/cm^2 로 나타났으며, 5 사이클 합성한 PANI를 사용한 소자에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 5 사이클

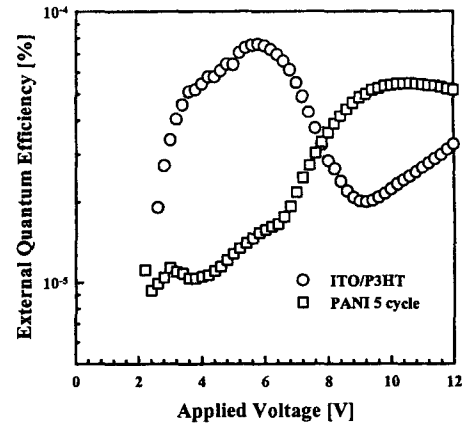


그림 4. 유기EL 소자의 전압-외부양자효율 관계.

Fig. 4 Voltage-external quantum efficiency of EL devices.

합성한 PANI의 두께가 발광층에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 가장 높이는 조건이었기 때문에 생각된다. 그림 4는 5 사이클 합성한 PANI를 정공주입 전극으로 사용한 ITO/PANI/P3HT/LiF/Al 소자와 PANI를 사용하지 않은 ITO/P3HT/LiF/Al 소자의 외부 양자효율을 비교한 결과를 나타낸다. 인가전압이 8V 이하일 경우에는 PANI를 사용하지 않은 소자의 효율이 높게 나타나다가, 인가전압이 8V 이상으로 높아지면 PANI를 사용한 소자의 외부 양자효율이 높아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 것과 같이 PANI 전극을 사용하지 않은 소자의 경우에는 정공의 이동도가 전자의 이동도 보다 빠르기 때문에 발광층에서 재결합하지 못하고 금속전극 부근에서 비발광 소멸하는 캐리어가 발생하지만, PANI를 사용하는 소자의 경우는 정공이 PANI/P3HT의 경계면에 모여있기 때문에 발광층에서의 재결합 확률을 높여 소자의 외부 양자효율을 높이는 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 도판트가 도핑된 PANI 필름을 전기화학적으로 합성하여 정공주입 전극으로 사용하였다. PANI 정공주입 전극의 사용은 소자의 턴온 전압을 낮추고, 외부양자효율을 증가시키는 효과를 나타냈다. 따라서, 전기화학적 방법으로 합성된 도전성 고분자의 광학적 특성 등의 평가 후 정공주입전극으로 유기EL 소자에 적용하면 기존의 화학

적 방법이나 진공증착법에 의한 방법보다 간편하게 전극을 형성할 수 있어 소자제작 과정을 단순화 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] 구할본, 김주승, 서부완, 吉野勝美, "Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광 소자 개발에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol.12, No.10, pp.915-919, 1999.
- [2] PP\ S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. Vol.69, No.15, pp.2160-2162, 1996.
- [3] H. Zheng, R. Zang, F. Wu, W. Tian, J. Shen, "Photoluminescence and electroluminescence properties of comarin-urea/poly(N-vinylcarbazole) blends", Synth. Met., Vol.100, pp.291-295, 1999.
- [4] E. Banka and W. Luzny, "Structural properties of polyaniline protonated with camphorsulfonic acid", Synth. Met., Vol.101, pp.715-716, 1999.
- [5] Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, and A. J. Heeger, "Solution-cast films of polyaniline :Optical-quality transparent electrodes", Appl. Phys. Lett. Vol.60, No.22, pp.2711-2713, 1992.