

폴리톨루이딘을 이용한 발광소자 연구

朴洙範* · 李成柱† · 金容綠‡ · 金銀玉

수원대학교 자연과학대학 화학과

†스마트텍, NKIC

‡연세대 이과대학 화학과

(2002. 2. 18 접수)

Light Emitting Diodes based on Poly-*o*-toluidine

Soo Beom Park*, Sung Joo Lee†, Yong Rok Kim‡, and Eun Ok Kim

Department of Chemistry, The University of Suwon, Kyunggi 445-742, Korea

†Smart Materials Technology Inc. NKIC, Seodaemun-gu, Seoul 120-100, Korea

‡Department of Chemistry, The University of Yonsei, Seoul 120-749, Korea

(Received February 18, 20002)

요약. 폴리아닐린에 전자주게기(-CH₃)를 치환하여 전자효과(electronic effect)와 입체 장애효과(steric effect)를 확인하였다.¹ 폴리아닐린 유도체 폴리톨루이딘(POT)의 산화상태를 변화시키면서 ITO/POT/Al 구조의 유기발광소자를 제작하여 PL, I-V 특성 및 전기발광 특성을 확인하였다. 발광소자의 구동전압은 9~14 V 이었다.

주제어: 폴리톨루이딘, 전계발광, 전류-전압 특성, 광발광

ABSTRACT. Poly-*o*-toluidine (POT) was chemically and electrochemically synthesized for the study of electronic and steric effect of methyl substituents. The turn-on voltage of organic light emitting diode (OLED) was 9~14 V. ITO/POT/Al structured OLED were fabricated with various oxidation states of POT. PL, I-V characteristics and EL spectra were investigated.

Keywords: Polytoluidine, Electroluminescence, I-V, Photoluminescence

서론

유기 EL 발광 메커니즘은 발광층으로 정공과 전자가 주입되는데 이 때 전자는 음극에서 전도띠(conduction band)로, 정공은 양극에서 원자가띠(valence band)로 주입된다.² 주입되는 경로는 Fig. 1에서 보듯이 옴 접촉(ohmic contact), 열이온 방출(thermionic emission), 그리고 터널링(tunneling) 등이 있다.³⁻⁵ 주입된 전자와 정공은 각각 음성폴라론(negative polaron)과 양성폴라론(positive polaron)이라는 운반자를 형성한다. 이 운반자들이 재결합(recombination)에 의해 발광을 하는 것이

다. 본 연구의 주요 관점은 poly-*o*-toluidine(POT)⁶⁻⁸의 산화상태를 변화시켜가며 PL 측정 및 유기 LED 소자를 제작하여 그 특색을 알아보고 유기발광 물질로서의 가능성을 알아보기 위함이다.⁹

POT는 폴리아닐린과 마찬가지로 여러 가지 산화상태를 갖는다. 그 중에서 특히 완전환원형(POT-LEB)이 발광을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 POT-LEB와 POT-EB를 여러 가지 비율로 혼합하여 발광물질로 사용하였고 ITO를 양극 측 정공주입 전극으로, Al을 음극 측 전자주입 전극으로 한 3층 구조의 소자를 제작하여 I-V 특성 및 전기발광 특성을 확인하였다.

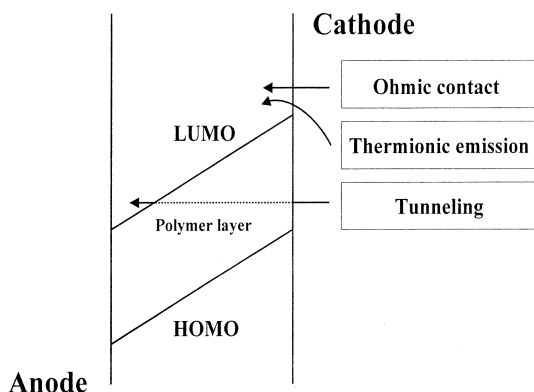


Fig. 1. Schematic representation of carrier injection.

실 험

PL 측정

NMP에 시료를 녹여(0.001%) 표준 용기에 넣고 Luminescence spectrometer(Perkin Elmer LB-50B)로 Pulse화된 Xenon discharge lamp에서 340 nm의 빛을 여기광원으로 사용하여 측정하였다. 주사속도는 1500 nm/min이었다.

소자 제작

POT-EB와 POT-LEB를 각각 NMP에 녹여 3 wt% 용액으로 만들어 ITO기판 위에 스펀코팅 한 고분자면을 바닥으로 향하게 한 후 진공 챔버를 6×10^{-6} torr까지 감압하였다. 약 10~18Å에서 Al을 확산시켜 전극을 증착하고, silver paste로 구리선을 연결하여 소자를 만들었다.

I-V 측정

발광소자의 전위차(V)와 전류의 세기(I)를 독립적으로 측정하는 사단자 직류법(Four-probe d.c. method)을 이용하였다. I와 V를 Source Measurement Unit(KEITHLEY 236)으로 측정하였다.

EL 측정

Fluorescence Spectrophotometer(Hitachi F-1500)와 DC power supply(DRP-505D)를 사용하여 발광특성을 확인하였다. 5.4 V로 ITO전극에 양전압, Al전극에 음전압을 걸어주었고, 검출기의 주사 속도는 1500 nm/min이었다.

결과 및 고찰

Fig. 2에서 350 nm~650 nm에 걸쳐서 나타나는 PL

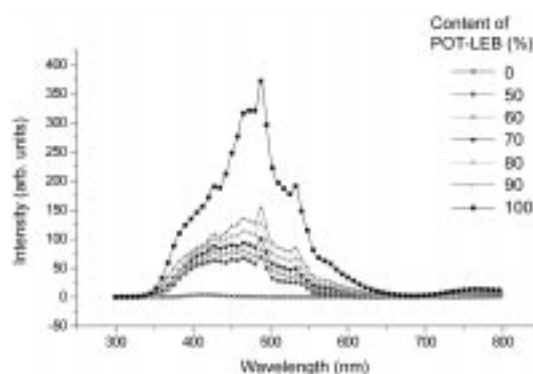


Fig. 2. PL spectra of POT for the content of POT-LEB in chloroform.

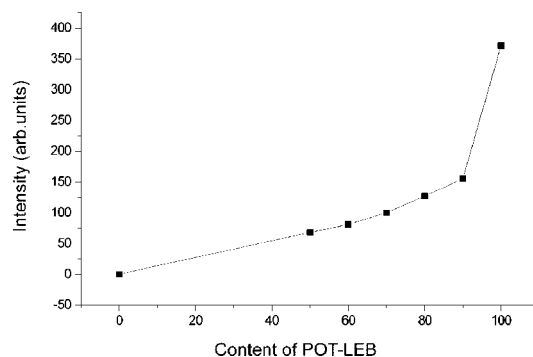


Fig. 3. Correlation diagram of PL intensity vs. the contents of POT-LEB.

피크는 POT-LEB 함량이 줄어들수록 PL세기도 감소하는 경향을 띄고 있다. 대체적으로 POT-LEB 양에 따라 피크세기가 일정하게 감소하지만, POT-LEB가 100%에서 90%로 감소할 때 급격한 세기 감소가 있는 것을 알 수 있다. 이것은 중간산화형의 쿨논형고리가 자체소광(self-quenching), 자체흡수(self-absorption) 또는 외부전환의 경우 에너지가 용매분자로 전이하는 것과 같은 비복사 완화(nonradiative relaxation) 등에 의해서 발광을 방해하거나 또는 발광을 흡수해서 나타나는 현상이다. Fig. 3에 487 nm 근처의 λ_{max} 세기와 POT-LEB 함량에 따른 관계를 나타내었다. λ_{max} 는 산화상태에 관계없이 각각 485 nm와 490 nm 사이에서 일정하게 나타났다.

Source Measurement Unit의 +극에 ITO전극을 -극에 Al전극을 연결한 후 전압을 걸어 측정된 전류를 Fig. 4에 나타내었다. POT-LEB만을 사용하여 제작한 소자의 구동전압은 약 9 V로 나타났고 POT-EB 양이 증가할수록 구동전압도 점점 증가하여 POT-EB만을 사용한

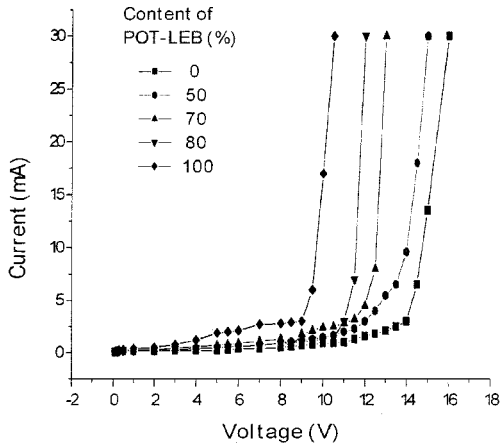


Fig. 4. I-V characteristics of POT for the contents of POT-LEB.

소자는 약 14 V로 나타났다. POT-LEB 양이 90%인 것과 60%인 것의 I-V는 소자가 타버렸다. 제작된 소자에 전원 14 V를 가해주고 EL을 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. EL은 모두 300~800 nm 영역에 걸쳐서 나타났고 POT-EB 함량이 증가할수록 단파장 이동(blue shift)을 보였다. POT-LEB 양이 80%와 50%인 소자는 타면서 빛을 발해 다른 형태의 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 6에 POT-LEB 함량에 따른 λ_{max} 의 변화를 나타내었다. PL의 경우 λ_{max} 가 POT-LEB 함량과 무관하게 일정한데 반하여 EL은 λ_{max} 의 변화가 있었다. PL과 다르게 EL에서 POT-LEB 함량에 따른 세기변화를 나타내지 않은 것은, EL 측정 시 소자가 매번 검출기의 동일한 위치에 고정되어야 하는데 power supply로 전원을 공급하므로 위치를 정확히 일치시킬 수 없기 때문이다.

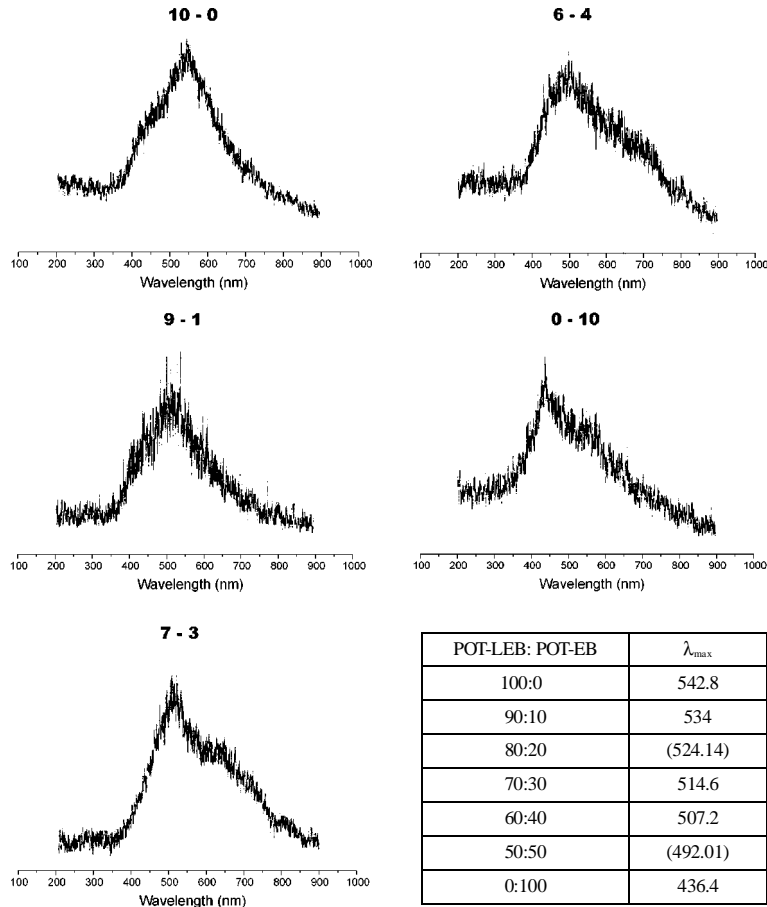


Fig. 5. EL spectra of POT for the contents of POT-LEB.

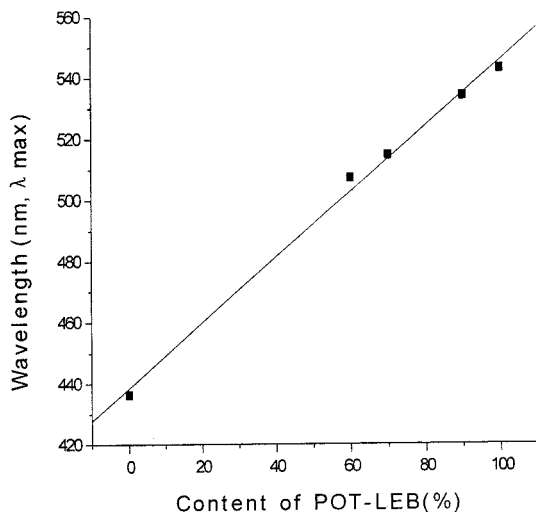


Fig. 6. Correlation diagram for the contents of POT-LEB and λ_{max} of EL spectra.

Fig. 5의 표에 있는 괄호 안의 숫자는 Fig. 6으로부터 예상되는 λ_{max} 값이다.

결 론

PL 측정결과 LEB 함량이 증가할수록 PL세기가 직 선적으로 증가하므로 환원형(벤젠형 고리)에서만 발광 하는 것을 예측할 수 있었다. ITO/LEB/Al 구조로 제작 된 소자는 9 V~14 V의 작동전압을 보였고, 300 nm에서

800 nm까지 가시광선 영역의 white radiation(백색광)이 있음을 확인하였다. 발광층에 LEB만 사용한 소자가 가장 좋은 PL과 EL 특성을 나타내었다.

소자 구동전압은 9 V~14 V까지 나타났는데 이것은 EL 측정시 나타난 환원형 감소에 따른 단파장이동 결과와 일치했다. PL 측정시 산화상태 변화에 따른 λ_{max} 이동은 없었고 환원형 감소에 따른 세기 감소가 관찰되었다. 폴리톨루이딘은 전기발광물질로 완전환원형이 가장 적합함을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Park, S. B.; Lee, S. J.; Kim, E. O. Synthesis and electrochemical characterization of Poly-*o*-toluidine. in press.
2. Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1657.
3. Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; Vleggaar, J. J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 23.
4. Campbell, I. H.; Davids, P. S.; Smith, D. L.; Barasbkov, N. N.; Ferraris, J. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1863.
5. Crone, B. K.; Campbell, I. H.; Davids, P. S.; Smith, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 21.
6. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *J. Chem. Soc. Faraday. Disc.* **1989**, *88*, 317.
7. Leclerc, M.; Apprano, G. D.; Zotti, G. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1527.
8. Manohar, S. K.; MacDiarmid, A. G.; Cromack, K. R.; Ginder, J. M.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1989**, *29*, 383.
9. Kim, E. O.; Park, S. B.; Heo, S.; Lee, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **2001**, *45*, 2.