

유기발광소자 특성에 미치는 PTFE 버퍼층의 영향

정 준, 오용철, 정동희, 정동관*, 김상걸, 이수원**, 홍진웅

광운대학교, *우암신소재(주), **국립철도대학

Effect on the Characteristics of Organic Light-Emitting Devices due to the PTFE buffer layer

J. Jeong, Y. C. Oh, D. H. Chung, D. K. Chung*, S. K. Kim, S. W. Lee**, and J. W. Hong
Kwangwoon Univ., *Wooam Super Polymer Co., **Korea National Railroad College

Abstract

We have studied the characteristics of organic light-emitting diodes(OLEDs) with the PTFE buffer layer. The OLEDs have been based on the molecular compounds, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (TPD) as a hole transport, tris(8-hydroxyquinolinoline) aluminum (III) (Alq₃) as an electron transport and the Polytetrafluoroethylene (PTFE) as a buffer layer. The devices of structure were fabricated ITO/PTFE/TPD(40nm)/Alq₃(60nm)/Al(150nm) to see the effects of the PTFE buffer layer in organic EL devices. The thickness of the PTFE layer varied from 0.5 to 10[nm]. We were measured Current-Voltage-Luminance Characteristics and Luminance efficiency due to the variation of PTFE thickness. the PTFE layer was reported that helped to enhance the hole tunneling injection and effectively impede induim diffusion from the ITO electrode. We have obtained an improvement of luminance efficiency when the PTFE thickness is 0.5[nm] is used. The improvement of efficiency of is expected due to a function of hole-blocking of PTFE in OLEDs

Key Words : Polytetrafluoroethylene (PTFE), Buffer layer, Organic light-emitting diodes,
Voltage-Current-Luminance characteristics

1. 서론

유기 발광 소자는 인광 물질 계통의 무기물로 이루어진 기존의 발광 소자보다 낮은 구동전압, 유연성과 발광물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있기 때문에 흥미있는 연구대상이 되고 있다. 유기 재료를 이용한 초기의 발광 소자는 Pope 등이 1963년에 안트라센 단결정을 이용하여 시도하였다[1]. 안트라센을 이용한 소자는 두껍고 100[V] 이상의 높은 구동전압이 필요하며, 소자의 전력 변환 효율은 0.1[%] 이하, 외부 양자 효율은

5[%] 이하를 나타내었다. 그후, 1987년에 Tang과 VanSlyke가 Alq₃를 이용하여 낮은 전압에서 유기 발광 소자를 구현한 이래[2], 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[3-4]. 이러한 유기 발광 소자에서 빛이 나오는 원리는 양(+)극으로부터 정공(hole)이 그리고 음극으로부터 전자가 각각 주입되어, 주입된 정공과 전자가 발광층에서 재결합하여 발광을 하게된다. 이들 운반자의 재결합은 들뜬분자나 엑시톤을 형성하여 발광되거나 열적으로 비활성화된다. 이와 같이 소자의 효율은 발광 물질내

의 전하들의 재결합에 크게 의존한다[5]. 유기 발광 소자의 효율을 향상시키기 위하여 몇가지 유기물이 ITO 전극과 발광층 사이에서 정공 주입 버퍼층으로 이용된다. Copper phthalocyaïne(CuPc), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene:poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), starburst amines 그리고 polyaniline(PANI) 등이 일반적으로 이용되는 정공 주입 버퍼층 물질들이다[6]. 버퍼층으로 사용되는 물질은 유기물과 유기물, 유기물과 전극 사이에서 물질간의 계면 접촉의 향상과 에너지 장벽을 조절하는 역할을 한다. VanSlyke 등은 ITO 전극과 정공수송층(NPB) 사이에 Copper phthalocyaïne (CuPc) 버퍼층을 사용함으로써 높은 안정성을 가진 유기 발광 소자를 보고하였고[7], 그리고 Hung과 Zheng 등은 ITO위에 고분자층을 사용함으로써 ITO로부터 인듐의 확산을 저지하고 소자의 안정성을 높였다고 보고하고 있다[8-9]. 본 연구에서는 소자의 효율향상을 위하여 PTFE를 buffer 층으로 하는 유기발광 소자를 제작하여 PTFE 두께에 따른 전압-전류-휘도 특성을 연구하였다.

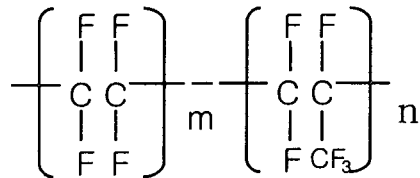
2. 실험

본 실험에서는 정공 전달 물질로 알려진 TPD를 이용하여 정공의 주입과 수송을 쉽게 하였고 전자 전달과 발광 물질로 Alq₃를 사용하였다.

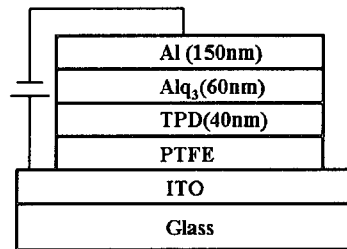
Anode 전극으로 사용되는 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide: ITO) 기판은 Samsung Corning Co.의 ~15Ω/□의 표면저항과 170[nm]의 두께를 가진 것을 다음과 같이 Patterning 하여 사용하였다.

폭이 5mm인 ITO 전극은 염산(HCl)과 질산(HNO₃)의 부피의 비를 3:1로 하여 약 20[min]정도 상온에서 혼합한 증기를 이용하여 선택적으로 삭감한다. 그리고 patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후에 ITO 기판의 세척과정은 다음과 같다. 먼저 50[°C]에서 20[min]동안 아세톤이나 클로로포름에서 초음파 세척을 한다. 그리고 나서 과산화수소: 암모니아수: 2차 증류수를 부피비를 1 : 1 : 5의 비율로 혼합한 용액 속에서 80[°C]의 열을 1시간동안 가하였다. 그리고 다시 클로로포름이나 아세톤에서 20[min], 2차 증류수에서 20[min]간 초음파 세척한다. 그리고 질소(N₂) 가스로 건조시킨다. 그림1은 실험에서 사용한 실험에 사용된 물질의 분자구조와 유기 발광 소자의 구조이다. 실험에 사용된 소자는 정공 전달 물질로 잘 알려진

N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (TPD)와 전자 전달 물질인 동시에 발광 물질인 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq₃)를 사용하여 제작하였고, 이때 TPD와 Alq₃의 박막의 두께는 각각 40[nm]와 60[nm]로 약 1×10⁻⁶ [torr]정도의 진공도에서 약 0.5-1.0Å/s의 비율로 연속적으로 증착하였고, 알루미늄 전극은 5×10⁻⁶ [torr]정도의 진공도에서 150[nm]의 두께로 증착하였다. PTFE (dupont co.)는 열증착법을 이용하여 약 0.5~1Å/s의 비율로 약 1×10⁻⁶ [torr] 정도의 진공도에서 0.5, 1, 2, 그리고 5[nm]의 두께로 박막을 제작하였다. 소자의 발광면적은 Shadow mask를 사용하여 15[mm]의 크기로 만들었다. 유기 발광 소자의 전압-전류(I-V) 특성은 Keithley 236 source-measure unit, 617 electrometer 그리고 Si-photodiode를 사용하여 측정하였다.



(a) Molecular structure of PTFE



(b) Configuration of device

그림 1. 실험에 사용된 물질과 소자의 구조.

Fig. 1 Molecular structure of PTFE and configuration of device.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PTFE 두께에 따른 ITO/ PTFE(From 0.5 to 5.0 [nm])/TPD/Alq₃/Al 소자구조의 전압-전류(I-V)특성으로 PTFE 버퍼층이 없는 소자와 비

교하여 측정된 결과로 전형적인 비선형 특성을 보여주고 있다.

PTFE 버퍼층이 없는 소자에 비해, PTFE의 두께가 증가함에 따라 전류밀도가 증가하여 2.0[nm]에서 최대가 되며, 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그림 3은 PTFE 두께에 따른 휘도-전압(L-V) 특성을 나타낸 것으로, 모든 소자가 발광 피크가 507[nm]로 Alq₃의 특성인 녹색 발광을 보여준다.

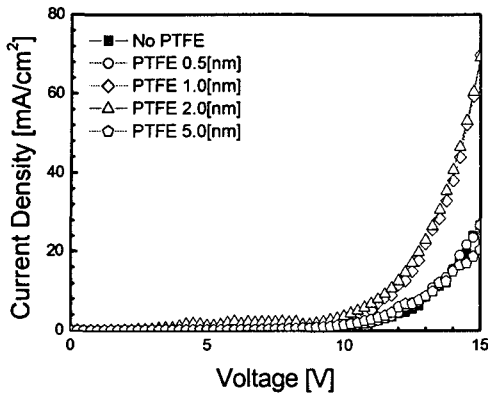


그림 2. PTFE buffer층을 가진 소자의 전압-전류 특성.

Fig. 2 Current density-voltage characteristics of the devices with the PTFE buffer layer.

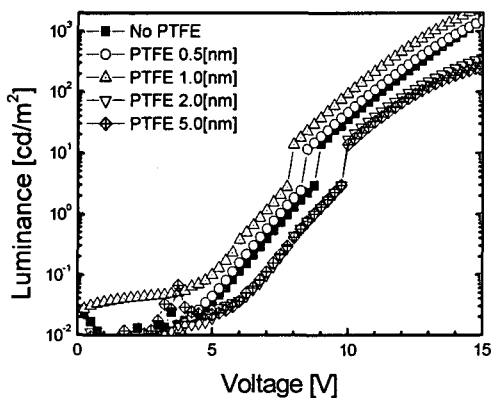


그림 3. PTFE buffer층을 가진 소자의 휘도-전압 특성.

Fig. 3 Luminance-voltage characteristics of the devices with the PTFE buffer layer.

전압이 5[V] 이상으로 증가할 때, 소자의 휘도와 전류밀도는 인가전압에 비례하여 증가되며 소자가 발광하기 시작한다. 그리고 PTFE 버퍼층의 두께 0.5, 1.0[nm]를 증착한 소자의 경우 증착하지 않은 소자보다 다소 높은 휘도를 나타내었다. 반면 PTFE 두께가 더 증가하면 휘도가 감소함을 알 수 있다.

그림 4는 PTFE의 두께가 0.5와 1.0[nm]일 때의 발광 효율을 나타내고 있다. 발광효율은 다음과 같이 주어진다.

$$\eta = \frac{\pi L}{JV} [lm/W]$$

여기서 L은 발광면에서 수직하게 나오는 빛의 휘도 [cd/m²], J는 전류 밀도 [A/m²], 그리고 V는 전압 [V]을 각각 의미한다.

그림 4에서 보는 바와 같이 발광 효율은 6[V]에서 서서히 증가하여 8[V]에서 급격히 증가하고, 10[V] 부근에서 최대 값에 이른다 그리고 PTFE를 사용한 소자의 경우에 구동전압이 낮아짐을 확인하였다. 300 [cd/m²]를 기준으로 발광 효율을 분석하여 본 결과 버퍼층이 없는 경우보다 PTFE 버퍼층 0.5[nm]를 삽입한 소자는 약 24[%], 1.0[nm] 삽입한 소자는 약 38[%]의 발광효율이 향상됨을 알 수 있었다. PTFE가 hole blocking 보다 발광층으로의 정공 주입을 돕는 것으로 사료된다.

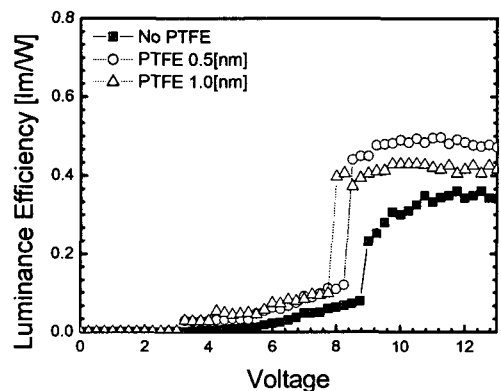


그림 4. PTFE buffer층을 가진 소자의 발광 효율특성.

Fig. 4 Luminance efficiency characteristics of the devices with the PTFE buffer layer.

PTFE 두께가 0.5[nm]인 경우는 정공의 주입을 적절히 막아주어 발광층에서 재결합되는 비율이 높아지는 효과를 얻었다. 그러나 PTFE 두께가 증가하면 정공의 주입을 막아주는 것 뿐만 아니라, PTFE내의 이동을 어렵게 하기 때문에 효율이 감소한 것으로 판단된다. 즉 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율향상을 기대할 수 있으나 적절한 PTFE의 두께만이 좋은 휘도와 발광효율을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이는 버퍼층의 역할이 정공의 주입을 원활하게 할 뿐만 아니라 막는 역할도 함을 알 수 있다.[10]

결론

본 실험에서는 ITO/PTFE/TPD/Alq₃/Al 구조의 소자를 이용하여 전도성 buffer층이 아닌 절연성 고분자인 PTFE buffer 층을 사용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

PTFE를 버퍼층으로 사용한 소자의 경우 사용하지 않은 소자보다 높은 휘도를 나타냄을 확인하였으며, PTFE 버퍼층을 이용하여 약 38[%]의 발광 효율 향상을 확인하였다. 또한 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율을 기대할 수 있었다. 따라서 이 실험의 결과로부터 버퍼층으로 사용한 PTFE의 최적조건은 0.5[nm]라 생각된다. 또한 적절한 버퍼층의 두께 및 물질에 관한 연구와 음전극을 변화시켜 전자 주입을 원활히 하여 음전극에 따른 소자의 효율 향상에 대한 연구가 필요할 것으로 여겨진다.

참고 문헌

[1] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, 94, 171, 1982.
 [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913, 1987.
 [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 65, 3610, 1989
 [4] C. Adachi, T. Tsutsni, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 799, 1990
 [5] A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 557, 2001.

[6] C. Hosokawa, H. Higashi, and T. kusumoto, *Appl. Phys, Lett.*, 62, 3238, 1993.
 [7] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2160 (1996).
 [8] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, and A. J. Heeger, *J. Appl. phys.* 77, 694 (1995).
 [9] Yong Qiu, Yudi Gao, Liduo Wang, D. Zhang, *Synthetic Metals* 130, 235-237(2002).
 [10] S. K. Kim, J. W. Hong, T. W. Kim, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, Vol 19, No1. March, 68-72, 2002.,