

플라즈마 중합법에 의한 OLED 소자용 버퍼층의 제작

임재성¹, 김형권², 김용혁³, 임응춘⁴, 정광현⁵, 이병수⁶, 신백균⁷, 이덕철⁸
¹인하대, ²한국소방검정공사, ³경원전문대학, ⁴오산대학

DEPOSITION OF BUFFER LAYER USING PLASMA POLYMERIZATION TECHNIQUE FOR OLED DEVICE

J.S.LIM, H.G.KIM, Y.H.KIM, Y.C.LIM, G.H.JUNG, B.S.LEE, P.K.SHIN, D.C.LEE
 INHA University, KOFEIC, KYUNGWON college, OSAN college

Abstract

유기발광 소자의 전공 수송층 재료로 많이 쓰이고 있는 N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4-4'-diamine(TPD)는 OLED소자가 연속적으로 작동하게 되면 TPD박막이 결정화되는데, 이러한 결정화는 디스플레이 소자에 dark spot(흑점)의 문제점을 가져왔다. 이러한 원인을 제거하기 위해서 ITO위에 PolyThiophene을 완충층으로 제작함으로써, OLED 소자의 효율에 미치는 영향은 크다고 할수 있다. 자체 제작한 플라즈마 중합장치의 중합조건과 중합제 PolyThiophene의 분자구조를 알아보았다.

1. 서 론

유기발광소자(organic light-emitting diode : OLED)는 1960년대 이후로 연구가 시작되어 오다가 1987년 Tang과 VanSlyke가 녹색발광을 처음으로 얻은 것을 시작으로 현재 활발한 연구가 진행되어 가고 있다.[1]

유기발광소자는 CRT, LCD, PDP등의 디스플레이 소자보다 고효도, 고효율, 빠른 응답속도 저전압 구동이라는 여러 가지 장점을 가진 평면 디스플레이 소자로서 다방면에 실용화를 위해 연구중이다.

그림1에서 OLED 소자의 동작원리를 간략히 보면, 소자에 순방향 전압이 가해지면 양극인 ITO(Indium tin oxide) 전극에서는 유기층의 HOMO준위로 정공(hole)이 주입되고, 음극에서는 유기층의 LUMO준위로 전자(electron)가 주입되어 양쪽 전극으로 이동하면서 발광층에서 엑시톤(exciton)을 형성하고, 생성된 엑시톤은 재결합(radiative recombination)하면서 빛을 낸다.

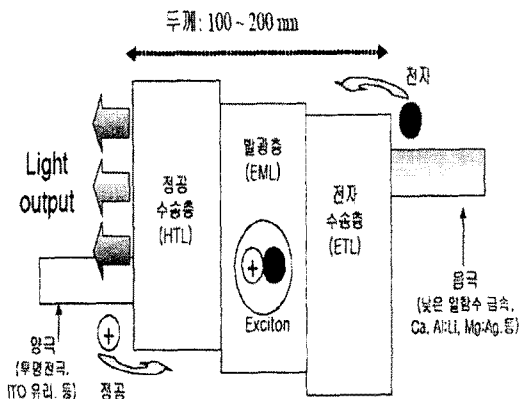


그림1. OLED의 에너지 다이어그램.

최근 유기물과 전극사이의 계면 상에서 전하주입 특성

이 OLED 소자의 양자효율 및 구동전압에 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 수명에도 중요한 역할을 한다는 것이 알려져 있다.[2]

이러한 계면 특성을 향상시키기 위해서 새로운 전극을 개발하거나 전극과 유기물 사이에 전하 수송층이나 완충층을 삽입함으로써 소자의 성능을 향상시키는 연구가 많이 진행 되어 왔다.

본 연구에서도 전극과 유기물 사이의 계면에 초점을 맞추어 계면에 완충층을 삽입하여 소자의 성능에 미치는 영향을 고찰 하였다.

OLED 소자의 문제점중 하나인 IITL의 낮은 유리전이 온도로 인하여 쉽게 열화현상을 보여 가장 큰 문제점인 dark spot을 발생하고 있다.

이러한 문제점을 제거하기 위해서 ITO전극과 유기물 사이에 버퍼층을 삽입하는 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 완충층으로 사용할 유도체(Poly methylmethacrylate(PMMA), Poly styrene(PS), Poly vinylacetate(PVAc)등을 ITO 위에 RF 플라즈마 중합장치를 이용한 buffer층 성막법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 플라즈마 중합장치

플라즈마 중합(plasma polymerization)의 가장 큰 장점은 상온에서 다양한 기판에 얇은 유기물을 증착할 수 있는 방법으로, 기체상태의 모노머에 전기장을 인가하게 되면 전기장내에 있는 자유전자(free electron) 또는 이온(ion)들이 운동하면서 가스상의 모노머와 충돌하여 플라즈마를 형성하게 되고 활성 모노머가 산화되면서 결국 기판위에 중합막을 형성하게 된다.[3]

자체 제작한 13.56[MHz] RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator(AUTO ELEC. ST-500, 600[W]))를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭박스(Matching Box(Load Coupler LC-1000))를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방전전력계(RF Power Meter, Collins 30K-3)를 연결하였다. 진공의 검출은 진공게이지(Pirani Gauge, Model PG-1S 23593 Okano, 10⁻¹⁰[torr])를 사용하였다.

진공도와 오염을 막기 위해서 액체질소를 사용하는 콜드트랩(Cold Trap)을 설치 하였다.

가스의 유입은 방전관 내부로 캐리어 가스가 유입될수 있도록 하고, 반응기 안으로 모노머 가스가 유입될 수 있도록 하기 위해 두 개의 가스 공급원을 각각 설치 하였다.

유량조절장치(Mass Flow Controller, FC-280, Tylan)를 사용하여 아르곤 캐리어 가스의 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다.

플라즈마 중합시 생성된 중합막의 물성 및 특성은 플라즈마 중합 조건에 크게 영향을 받게 됨에 따라 이들의 조건들에 대해서도 알아 보았다.

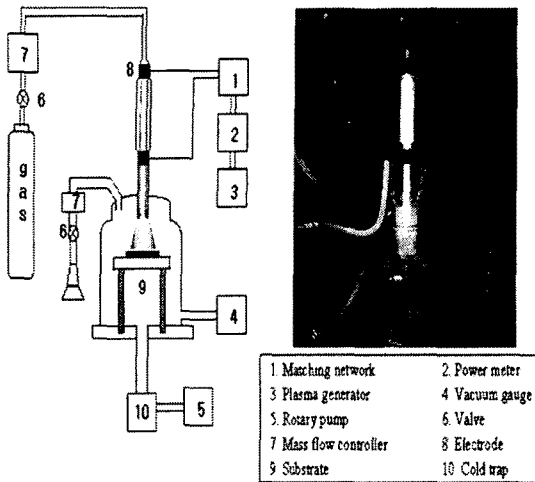


그림2. 플라즈마 증합장비의 개략도

2.2 시료의 제작

본 연구에서는 완충층(buffer layer)으로 사용한 (Poly methylmethacrylate(PMMA), Poly styrene(PS), Poly vinylacetate(PVAc)은 플라즈마 증합막을 형성할수 있는 단량체로서 내정전결합 유동가스형 반응장치로 증합 제작하였다.

OLED 소자의 구조는 다음과 같이 4종류로 하였다.

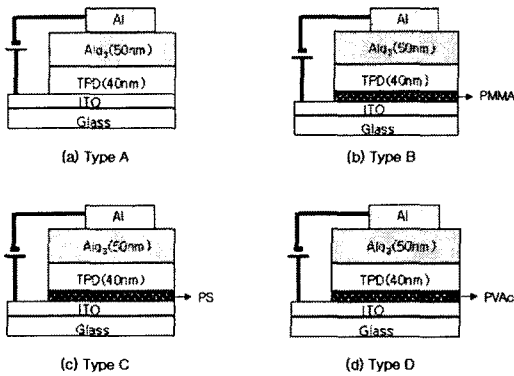


그림3. buffer층을 이용한 OLED 소자의 구조.

- A: ITO/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al(150nm)
- B: ITO/PMMA/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al(150nm)
- C: ITO/PS/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al(150nm)
- D: ITO/PVAc/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al(150nm)

버퍼층을 제작하기 위하여 삼성코닝에서 제공받은 면저항 20Ω/□을 갖는 기판을 다음과 같이 세척하였다.

아세톤, 에탄올, 메탄올, decorex, DI water의 순서로 초음파 흡식 세척하였고, 고순도의 질소가스와 진공 오븐을 이용하여 건조 시켰다.

플라즈마 증합조건은 캐리어 가스(Ar가스)의 주입량을

10[sccm] 으로 고정하였고, 방전파워를 50[W]와 25[W]로 인가하여 방전을 일으켰다. 초기 진공도 10^{-3} [torr]까지 배기한 상태에서 수 분간 유지하고 아르곤가스가 반응관 내로 유입되는 상태에서 진공도를 0.1[torr]가 되도록 유지시키고 플라즈마를 발생시켰다.

증합을 위해 플라스크내에 액상의 모노머들을 적절한 온도(60°) 정도로 가열하여 기체상태로 만들고 플라스크와 반응관 사이에 유량 조절밸브를 이용하여 증합에 사용되는 모노머들의 유입량을 조절하였다.

2. 결 과 및 고찰

본 연구에서는 플라즈마 증합막의 분자구조 변화를 분석하기 위해 적외선 흡수 분광기(FT-IR : Fourier Transform-Infrared Spectra, Perkin-Elmer, Spectrum 2000 Explorer)를 사용하여 측정범위 $500[\text{cm}^{-1}]$ 에서 $1600[\text{cm}^{-1}]$, 분해도(resolution) 4.0, Scan number 32로 고정시키고 측정하였다. 플라즈마 증합막의 구조 분석은 KBr단결정 기판위에 박막을 성장시킨 후 측정하였다.

그림4는 Monomer Thiophene와 플라즈마 증합 티오펜(PPTh)의 적외선 분광 스펙트라를 나타낸다.

플라즈마 에너지를 50[W](PPTh B)와 25[W](PPTh A)로 증합하였을때의 IR스펙트럼의 차이를 보여주고 있다.

문헌과 비교했을때 PPTh의 FT-IR 분광 스펙트럼은 C-C, 그리고 C-S밴드가 나타나는 것 뿐 만 아니라 C-O, S-O, 그리고 C-N 밴드가 포함된 것이 눈에 띈다. 3417과 1042cm^{-1} 에서 hydroxyl그룹이 나타난다. 또 2957과 2861cm^{-1} 에서 CH_3 과 CH_2 이 나타난다. 2209와 2051cm^{-1} 는 X, Y 그리고 Z에서 C, S, O 또는 N의 결합이 가능한 $X=Y=Z$ 가 나타난다. 1674 와 1625cm^{-1} 에서 X-C=O, carbonyl, carboxyl이 나타난다.

1447cm^{-1} 에서 C-S가 나타나고 1254 에서 1042cm^{-1} 사이에서 C-O그리고 S-O가 나타나는 것을 알수 있다.[4]

이와 같이 문헌과 비교해 본 결과 Thiophene단량체가 플라즈마에 의해 증합되었음을 알 수 있다.

그림4에서 Thiophene과 ppth의 FT-IR 스펙트럼이 같지 않게 나타난다.

PPTh의 FT-IR 스펙트럼은 산소와 질소의 크기가 주목할 만큼 크게 나타난다. Thiophene고리의 특징은 1000 과 1100cm^{-1} 에서 피크가 나타나지만 PPTh에서는 나타나지 않는다. 이러한 결과는 플라즈마의 강한 에너지 조사에 의해 단량체의 일부가 파괴되었거나 다른 원자와 결합하여 새로운 증합체로 형성되었기 때문이다.

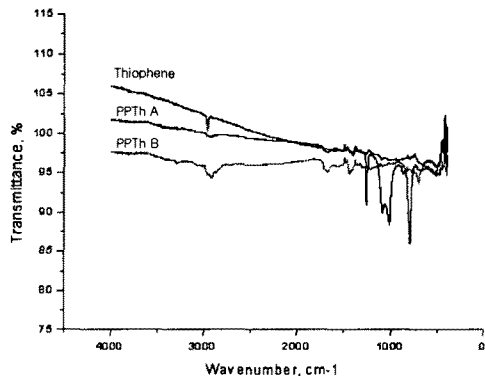


그림4. Thiophene과 PPTh의 FT-IR 스펙트럼

또한, 플라즈마 증합에 의해 얻어진 PPTh는 플라즈마

에너지 또는 단량체의 유입조절 등의 중합 조건에 의하여 연노란색 분말형태, 반응물, 우리가 얻고자 하는 연갈색 박막층등이 얻어지게 되므로 중합장비의 이해와 중합 조건은 매우 중요시 되는 문제이다.

PPTH의 자세한 물성 분석과 OLED의 완충층으로서의 물성도 현재 연구 중에 있다.

다른 모노머(Poly methylmethacrylate(PMMA), Polystyrene(PS), Poly vinylacetate(PVAc)들도 연구 중에 있다.

· 결 론

플라즈마 중합법을 이용해서 티오펜 단량체를 투명하고 얇은 박막의 전도성 박막을 제조하였다.

FT-IR 분석결과 플라즈마의 강한 에너지 조사에 의해 단량체의 일부가 파괴되었거나 다른 원자와 결합하여 새로운 중합체로 형성하므로써 더욱 정확한 중합조건과 측정이 요구된다.

이와 같은 결과로부터 향후 연구 과제로는 OLED 소자의 완충층 으로서의 플라즈마 중합방법의 중합막에 대한 정확한 실험과 구체적인 연구가 필요하다는 것을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] C.W.Tang and S.A.VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol.51,p. 913, 1987.
- [2] James R. Sheats, Homer Antonidis, Mark Heschel, "Organic Electroluminescent Devices", Science, Vol. 273, pp. 884-888, 1996
- [3] Kazuyoshi Tanaka and Tokio Yamabe, "Polymerization of 1-Benzothiophene". J. Appl. Ph PP. 5653-5660, 1991
- [4] M. S. Silverstein, I. Visoly Fisher, "Plasma Polymerized Thiophene: Molecular Structure and Electrical Properties", Polymer, Vol. 43, PP. 11-20, 2002.