

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조의 고분자 유기 발광다이오드의 특성 연구

공수철 · 장호정*
단국대학교 전자공학과

The Properties of Polymer Light Emitting Diodes with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al Structure

Su Cheol Gong and Ho Jung Chang*

Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan-Si 330-714, Korea

초 록: ITO(indium tin oxide)/Glass 기판위에 정공 수송층으로 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]과 발광층으로 MEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethoxyhexoxy)-1,4-phenylvinylene)]의 고분자를 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드 (polymer light emitting diode: PLED)를 제작하였다. 고분자 유기 발광다이오드 제작시 MEH-PPV의 농도(0.1 wt%~0.9 wt%)가 발광층 표면 거칠기와 박막층간의 마찰계수(friction coefficient)에 미치는 영향을 조사하였다. MEH-PPV의 농도를 0.1 wt%에서 0.9 wt%로 증가함에 따라 발광층의 RMS 값은 1.72 nm 에서 1.00 nm로 감소하여 거칠기가 개선되는 경향을 보여 주었다. 또한 발광층 박막의 마찰계수는 0.048 에서 0.035로 감소하여 박막의 접합상태가 나빠지는 현상을 나타내었다. 0.5 wt%의 농도를 갖는 PLED 다이오드에서 최대 휘도인 409 cd/m² 값을 얻었다.

Abstract: The polymer light emitting diodes (PLED) with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al structure were prepared on ITO(indium tin oxide)/Glass substrates using PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)] as the hole transport material and MEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethoxyhexoxy)-1,4-phenylvinylene)] as emission material layer. The dependences on the surface roughness and friction coefficient between film layers were investigated as a function of the MEH-PPV concentrations(0.1 wt%~0.9 wt%). The RMS values decreased from 1.72 nm to 1.00 nm as the concentration of MEH-PPV increased from 0.1 wt% to 0.9 wt%, indicating improvement of surface roughness. In addition, friction coefficients decreased from 0.048 to 0.035, which means the deteriorating of the adhesion condition. The PLED sample with 0.5 wt% of MEH-PPV showed the maximum luminance of 409 cd/m².

Keywords: Polymer light emitting diode(PLED), Surface roughness, Friction coefficient, Luminance

1. 서 론

전계 발광을 이용하는 유기 발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)는 저전력구동, 자발광,

넓은 시야각, 빠른 응답속도 및 간편한 제조 공정 등의 이점으로 차세대 디스플레이 소자로서 기대를 모으고 있다.^{1,2)} 더욱이 고분자 발광재료를 이용한 고분자 유기발광 다이오드(PLED)는 초박막

*Corresponding author
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

화, 초경량화와 간단한 공정 등으로 향후 휨성(flexible) 디스플레이로의 응용이 가능할 것으로 기대되며 기존의 대표적인 FPD(Flat Panel Display)인 LCD(Liquid Crystal Display)와 PDP(Plasma Display Panel)를 대체할 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다.^{3,4)} 전류구동 소자인 유기 발광다이오드는 박막간 전자와 정공의 주입, 이동 및 전자-정공의 쌍(pair)인 엑시톤(exciton)의 재결합에 의하여 밴드갭 에너지에 해당하는 고유의 빛을 발산한다. 이러한 전자와 정공의 주입과 이동은 유기 발광다이오드를 구성하고 있는 음극, 유기 발광층 박막, 양극 박막의 표면상태와 접합 상태에 따라 크게 영향을 받는다. 유기 발광다이오드의 내부 발광효율을 높이기 위해서는 고효율의 재료를 개발하여야 하고 저분자 유기 발광다이오드와 마찬가지로 다층 구조의 발광매커니즘이 확립되어야 한다.^{5,6)} 특히 외부 발광효율을 증대 시키기 위해서는 전극과 유기 박막들 사이의 박막 표면상태와 박막간의 접합력을 개선시켜 소자의 전기 특성을 최적화하는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드를 제작하였다. 이때 MEH-PPV의 농도를 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt%로 변화시킬 때 발광막의 표면상태와 접합력이 PLED 발광소자의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Photolithograph 공정을 이용하여 약 $8\Omega/\square$ 의 저항을 갖는 ITO(indium tin oxide) 투명전극을 3mm 전극 폭을 갖도록 패터닝을 실시하였다. 다시 ITO/Glass 기판 위에 정공 수송층(hole transport layer: HTL)과 발광층(emission material layer: EML)으로 PEDOT:PSS와 MEH-PPV 고분자 물질을 스�핀 코팅(spin coating) 법으로 각각 코팅 하였다. 다이오드에 전원을 인가할 음극 전극은 열진공 증착법으로 Al 금속을 증착하여 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드를 제작하였다. ITO 전극의 면저항과 두께는 포토 패터닝 후 약 $50\Omega/\square$ 와 1700\AA 이었다.

Fig. 1에는 정공 수송층과 발광층에서 고분자 재료의 농도 기준과 조건을 보여준다. 즉 정공 수송

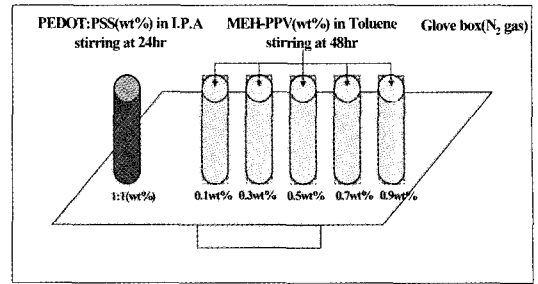


Fig. 1. Preparation of the polymer solutions for PLED (PEDOT:PSS and MEH-PPV).

층인 PEDOT:PSS(1:2.5)은 isopropyl 알코올과 1:1 wt%로 24 시간 동안 혼합하였고, 발광층인 MEH-PPV는 용매로 톨루엔(toluene)을 사용하여 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt% 농도로 48 시간 동안 혼합하여 고분자 발광 용액을 제조하였다. PEDOT:PSS와 MEH-PPV 박막을 고르게 형성하기 위해서 2 step으로 1분간 스프인코팅 하였다. 코팅된 박막의 열처리는 진공오븐(vacuum oven)에서 유기 재료의 유리전이온도 이하로 설정하였으며 PEDOT:PSS의 경우 100°C 에서, MEH-PPV는 70°C 에서 2 시간 동안 각각 열처리를 실시하였다. 제작된 소자의 두께는 PEDOT:PSS와 MEH-PPV의 경우 약 400과 800를 각각 나타내었다. 고분자 유기박막인 PEDOT:PSS와 MEH-PPV는 산소, 수분과 접촉 시 degradation을 일으켜 소자의 특성이 크게 저하되므로⁷⁾ 이를 방지하기 위하여 용액 제조에서 박막 코팅 공정까지 모두 N_2 gas 상태인 glove box 안에서 진행하였다. 금속 전극인 Al은 3×10^{-6} torr의 진공 상태에서 1200\AA 두께로 진공 열증착 하였다. 제작된 PLED 소자의 전기적 특성은 HP4145B semiconductor measurement system을 이용하여 측정하였고, CS-1000 spectro radiometer를 이용하여 광학적 특성을 조사하였다. 또한 Dimension 3100 scanning probe microscope을 이용한 AFM (atomic force microscopy) 측정으로 박막의 표면 거칠기를 관찰하였고, CSEM scratch tester을 이용하여 박막의 접합력을 알아보기 위해 마찰계수, μ 값을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 제작된 소자의 에너지밴드 도표와 소자

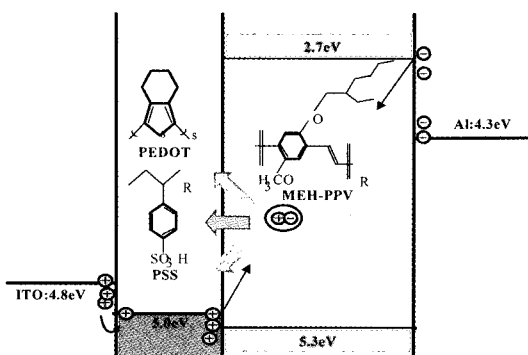


Fig. 2. Energy band diagram of PLED and the chemical structures of PEDOT:PSS and MEH-PPV.

제작에 사용된 PEDOT:PSS와 MEH-PPV 고분자의 화학 구조를 나타내고 있다. 제작된 소자에 전계를 인가하면 ITO 전극으로부터 정공이 PEDOT:PSS 계면을 통하여 주입되고, 주입된 정공은 MEH-PPV 발광막으로 이동하여 여기자를 형성한다. 동시에 Al 금속 전극으로부터 발생한 전자는 Al/MEH-PPV 계면을 통하여 발광층인 MEH-PPV 내부로 주입된다. 발광층에 주입된 전자와 정공은 MEH-PPV 내부에서 재결합을 통하여 발광을 한다. PEDOT:PSS는 정공 수송층으로 ITO 전극으로부터 발생한 정공의 원활한 이동을 돕고, Al 전극으로부터 발생한 전자가 ITO 전극으로 이동하는 것을 방지하는 전자 저지층(electron blocking layer) 역할을 한다.^{8,9)}

Fig. 3은 MEH-PPV의 농도에 따른 PLED 발광소자의 AFM 표면형상을 보여주고 있다. 세정된 ITO

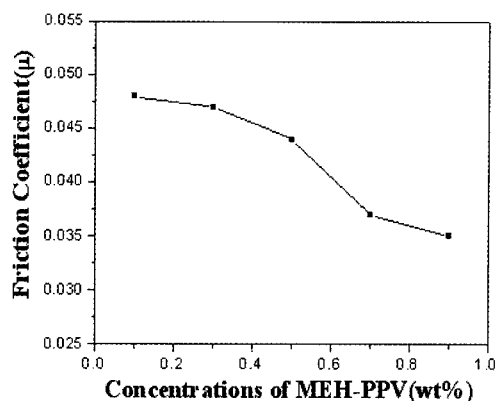


Fig. 4. The film friction coefficient as a function of the PLED at various MEH-PPV concentrations.

전극의 표면 거칠기는 2.60 nm의 RMS 값을 나타내었다. 유기 박막의 표면 상태 개선을 목적으로 100°C에서 저온 열처리 한 PEDOT:PSS의 표면 거칠기는 약 1.90 nm를 나타내었다. MEH-PPV의 농도가 0.1 wt%에서 0.9 wt%로 증가할수록 RMS (root mean square) 값은 1.72 nm에서 1.00 nm으로 작아지는 경향을 보여주며 표면 거칠기는 개선되었음을 나타낸다.

PEDOT:PSS 정공 수송막과 MEH-PPV 발광막과 접합정도를 알아보기 위해 마찰계수 측정을 실시하였다.

Fig. 4는 MEH-PPV의 농도에 따른 PLED 소자의 고분자 박막간 마찰계수를 보여주는 그래프이다. 박막의 마찰계수는 MEH-PPV의 농도가 0.1 wt%에서 0.9 wt%로 증가할수록 마찰계수 μ 는 0.048에

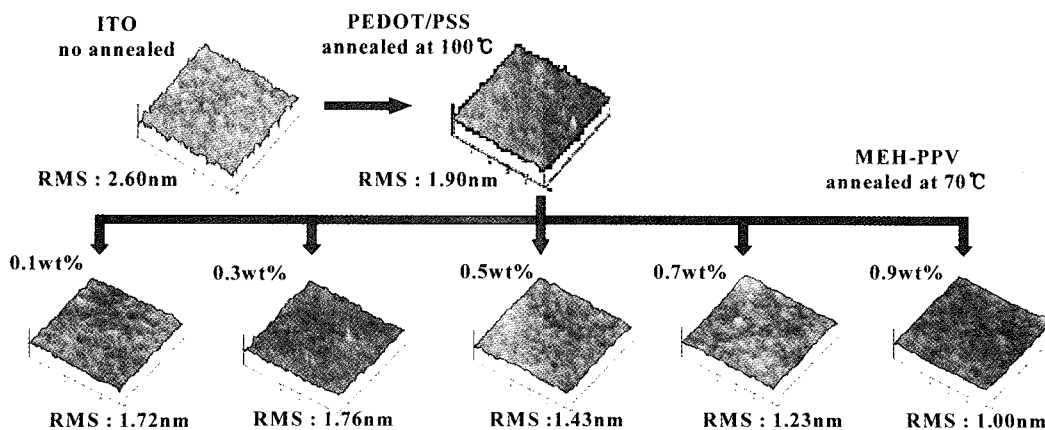


Fig. 3. AFM images of PLED at various MEH-PPV concentrations.

서 0.034로 감소하여 박막간 접합력이 떨어지는 현상을 보여주고 있다. 이러한 사실은 MEH-PPV 용액 제조시 농도가 증가할 경우 고분자 고리 사이의 간격이 감소함으로써 분자간의 응집 현상 (aggregation)이 발생하고 이로 인해 분자 고리가 얽히게 되는(entangled) 가능성이 커진다.¹⁰⁾ 결국 이러한 고분자의 응집과 얽힘 현상은 박막간의 접합력이 약해지는 요인으로 작용 할 수 있다고 사료된다.

Fig. 5는 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조의 PLED 발광소자에서 MEH-PPV 농도에 따른 전류

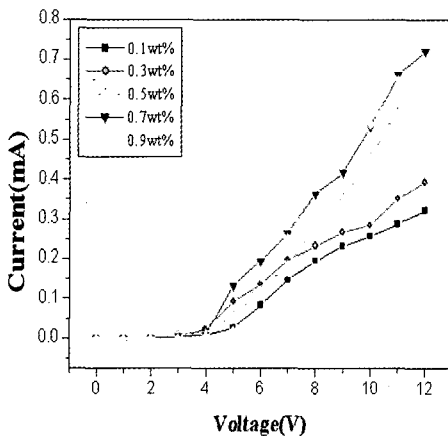


Fig. 5. Current - Voltage characteristics of the PLED at various MEH-PPV concentrations with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI structures.

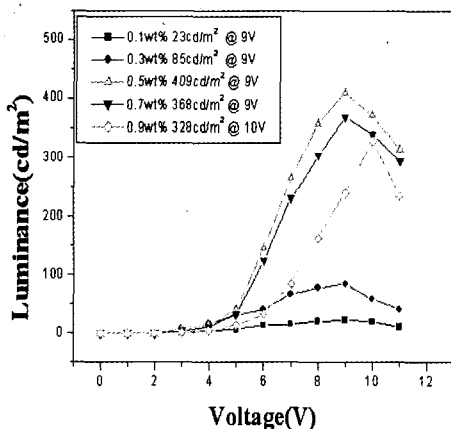


Fig. 6. Luminance - Voltage characteristics of the PLED at various MEH-PPV concentrations with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI structures.

-전압 특성 그래프이다. MEH-PPV의 농도가 증가할수록 전류특성은 증가하여 0.9 wt%의 MEH-PPV 농도를 갖는 소자에서 9 V 전압 인가시 약 0.5 mA의 최대 전류를 나타내었다. 즉, 유기 발광막의 표면 거칠기 (형상)의 개선이 PLED 소자의 전류 주입효율을 증대시킬 수 있게 된다.

Fig. 6은 동일한 구조의 PLED 발광소자에서 MEH-PPV 농도에 따른 휘도 특성을 보여주고 있다. 제작된 PLED 소자의 휘도는 약 4V 에서 발광하기 시작하여 9V까지 점차적으로 증가하다가 10V 이후부터 휘도가 감소하기 시작하였다. 이러한 원인은 10V 이상의 높은 전압에서는 전류가 크게 흐름으로써 소자 내에 열화 현상이 나타나기 때문으로 판단된다. MEH-PPV 농도가 0.5 wt%일 경우 9V 인가전압에서 최대 409 cd/m²의 휘도 특성을 나타내었다. 그러나 0.9 wt%일 경우 가장 높은 전류 특성을 갖지만 (Fig. 5 참조) 휘도 특성은 약 330 cd/m²로 0.5 wt%에 비하여 약 18% 감소하였다. 즉, 전류-전압 특성에서 처럼 제작된 소자는 농도 증가에 따라 전류의 증가를 보이지만, 휘도-전압 특성의 경우 반드시 농도에 따라 휘도가 증가되는 경향을 나타내지 않는다. 이러한 결과에 대해 본 실험만으로 그 원인을 단정하기 어려우나, 한 가지 가능한 설명으로서 MEH-PPV 농도가 0.5 wt% 시료의 경우 발광막의 표면상태가 개선되고 박막간 접합상태도 크게 떨어지지 않기 때문으로 사료된다. 즉, 0.5 wt% 농도에서 캐리어의 주입과 이동이 잘 이루어지고 재결합이 보다 효율적으로 일어남을 제시하고 있다. 한편 0.1 wt%의 저농도의 경우 전류와 휘도 특성 모두 크게 감소함을 보였다. 이는 0.1 wt%의 경우 박막간 접합력은 가장 좋지만 발광막의 거칠기가 커지고 단위 몰당 고분자의 농도가 적기 때문에 발광에 기여하는 여기자의 수가 감소하기 때문이다.

Fig. 7은 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조의 PLED 발광소자에서 MEH-PPV 농도에 따른 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 발광스펙트럼의 경우 MEH-PPV 농도에 관계 없이 약 564~579 nm의 파장을 나타내어 오렌지 계열의 색상을 보여준다. 이는 MEH-PPV 농도 변화가 발광층의 에너지 밴드갭의 크기에는 크게 영향을 미치지 않음을 의미한다.

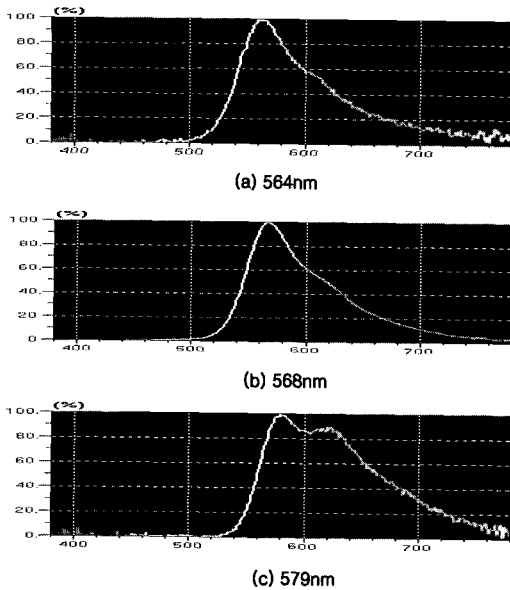


Fig. 7. PL spectrum of the PLED at the MEH-PPV concentrations of (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 0.9 wt%.

4. 결 론

본 연구에서는 MEH-PPV의 농도에 따른 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드를 제작하여 MEH-PPV 농도 변화에 따른 발광막의 표면 거칠기와 접합력이 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1) MEH-PPV의 농도가 증가할수록 발광막의 표면 거칠기는 개선되지만, 박막간 접합력은 저하되었다.

2) MEH-PPV의 농도에 따른 전기, 광학적 특성의 경우 0.5 wt% MEH-PPV 에서 약 409 cd/m^2 의 가장 우수한 휘도 특성을 나타내었다. 또한 0.1 wt%의 저농도에서는 박막 접합력은 우수하나 박막의 표면 거칠기가 증가하여 가장 낮은 휘도를 나타내었다.

3) 발광스펙트럼의 경우 MEH-PPV 농도에 관계없이 약 564~579 nm의 파장을 나타내어 오렌지 색상을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2004 학년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. L. C. Klein, "Sol-Gel Coatings", Thin Film Process II, John L. Vossen, Werner Kern, 501-564, Academic Press (2002).
2. 신동찬, "OLED 소자의 광학특성 향상기술", 인포메이션 디스플레이, 5, 4, 13-17 (2005).
3. N. C. van der Vaart, E. A. Meulenkaamp et al, "Next-generation active-matrix polymer OLED displays", Asia Display/IMID'04 DIGEST, 337-347 (2004).
4. Jung Yohn Cho and Ho Jung Chang, "Properties of Organic Light Emitting Diode with ITO/MEH-PPV/Al Structure on Heating Temperatures", J. Microelectronics & Packaging Soc., 10, 4, 35-38 (2003).
5. 신원석, 김미경, 진성호, 제갈영순, "OLED 용 고분자 발광재료", 5, 4, 33-43 (2004).
6. Jun Seo Nho and Ho Jung Chang "Preparation and properties of Organic Electroluminescent Devices" J. Microelectronics & Packaging Soc., 9, 1, 9-13 (2002)
7. M.Alvaro, A. Corma, B. Ferrer, M. S. Galletero, H. Garcia and E. Peris, "Increasing the Stability of Electroluminescent Phenylenevinylene Poly-mers by Encapsulation in Nanoporous Inorganic Materials", Chem. Mater., 16, 2142-2147 (2004).
8. T.P. Nguyen, P. Le Rendu, P.D. Long and S.A. De Vos, "Chemical and thermal treatment of PE-DOT:PSS thin films for use in organic light emitting diodes.", Surface and Coatings Technology, 180, 181, 646-649 (2004).
9. Seung Ho Kwon, Sang Yoon Paik and Jae Soo Yoo, "Electroluminescent properties of MEH-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate.", Synthetic Metals, 130, 55-60 (2002).
10. Yijian Shi, Jie Liu and Yang Yang, "Polymer Morphology and Device Performance in Polymer Electronics", Organic Light-Emitting Devices, Joseph Shinar, 155-185, AIP press (2004).