버퍼층으로서 플라즈마 polythiophene이 유기EL소자에 미치는 영향

Effect of plasma polythiophene as a buffer layer inserted on OLEDs

박상무*, 이붕주*, 김형권**, 임경범*, 김종택*, 박수홍***, 임응춘#, 이은학##, 이덕출*
(S.M. Park, B.J. Lee, HG. Kim, K.B.. Lim, J.T. Kim, S.H. Park, E.C. Lim, E.H. Lee, D.C. Lee)

Abstract

The purpose of this thesis is to develope buffer materials by the plasma polymerization method. In this article the buffer materials, plasma poly thiophene(PPTh) is used to study the interface of eter/organic in organic light emitting diodes(OLED). The interface of meter/organic materials is the important and critical objectives in development of OLED. The hole transport layer was N,N′-dipheneyl-N, N′bis-(3-methypheneyl)-1,1′dipheneyl-4,4′-diamine (TPD); the host material of mission layer was 8-tris-hydroxyquinoline aluminium (Alq3). When PPTh was inserted between ITO and TPD, emission effciency increased.

Key Words : plasma polymerization, organic light emitting diode(OLED), plasma

1. 서 론[1)]

21세기는 정보화시대로 원하는 정보, 자료등을 언제 어디서든 장소에 구애 받지 않고 얻을수있는 것을 요구하고 있다. 이는 밝은 외부에서도 불편함 없이 정보를 확인할 수 있는 표시장치가 필요하는 것이다. 정보를 표시하는 방법을 개발하고 발전시키는 것은 인간이 지속적으로 행하여 왔던 노력의 하나이다. OLED는 자발형, 빠른 응답속도, 고 시야각, 박형, 잠재하고 있는 저 비용 등의 장점을 가지고 있다. [1,2] 또한 flexible한 디스플레이의 소자특성 및 가시광 영역에서의 모든 색상의 발광특성, 소비전력 측면에서의 우수한 장점과 외부 충격에도 강하고 폭넓은 사용온도 범위등으로 인한 풍부한 응용성으로 인해 여러 분야로의 연구개발이 전개되고 있다.

OLED에서 정공주입에 관련하여 우선적으로 ITO의 계면에 대한 현상을 규명하고자하는 연구가 진행되었다.

ITO는 투명 전극으로 광 범위하게 이용되고 있는 것 중의 하나이다. ITO의 광 전자 특성은 전도성, 면저항, 일 함수, 표면 형태를 포함한다. 서로 다른 세척방법은 OLED의 특성에 영향을 준다.[3]

ITO 표면을 공기중에서 플라즈마 처리나 UV 조사등과 같이 처리하여 정공 주입 능력을 향상시키는 연구가 많이 진행되었다.[4.5] 이것은 ITO 표면의 흡착성 유기물이나 산화성 유기물등을 제거하고 ITO표면의 일 함수를 증가시켜 ITO와 TPD의 계면의 변화에 의해 계면접촉의 개선에 관한 것이다.

본 연구에서는 자체제작한 플라즈마 중합장치를 이용하여 티오펜(Thiophen;그림 1.)를 플라즈마 중합하여 플라즈마 중합 티오펜 (Plasma Polymerization Thiophen;PPTh)를 ITO기판위에 형성하였다. 이 PPTh가 정공주입 특성을 갖기 때문에 ITO/PPTh/TPD의 형태로 제작하여 이 소자가 정공주입이 용이하게 되어 발광효율를 증가시

* : 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253)
Fax: 032-863-5822
E-mail : nobles75@hotmail.com
**: 한국소방검정공사
***: 유닉스 전자
: 오산대학 전기과
: 한라대학교 전기공학과

키기 위하여 연구하였다.

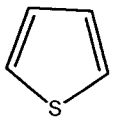


그림 1. 티오펜 단량체

2. 실 험

2.1 소자제작

소자의 전기적, 광학적 특성을 평가하기 위해 그림 2과 같은 ITO/PPTh(x)/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al 구조의 소자를 제작하였다. 소자의 제작은 ITO (Indium-tin-oxide)가 코팅된 Glass 기판에서 이루어졌다. ITO glass 기판의 면저항과 두께는 각각 20Ω/square과 200nm이다. 사진식각공정을 이용하여 ITO를 에칭한 Glass는 DI-water, acetone, metanhol 순으로 각각 5분간 초음파 세척을 한 후 진공 오븐에서 건조하였다. 소자는 산소 플라즈마로 기판 전처리를 행한 ITO와 미처리 ITO를 사용하여 제작하였다. 플라즈마 중합막의 제작은 방전전력을 100[W], 반응관 압력을 0.5[torr]로 고정하고, Ar플라즈마(13.56MHz)를 이용하였다. 단량체로서는 플라즈마 중합막 작성이 용이하고 전기적 전도특성이 우수한 티오펜을 사용하여 정공주입층으로 이용하였다. 정공운송층과 발광층으로 사용한 TPD와 Alq3는 10^{-6}[torr]의진공도를 유지하여 열증착 하였으며 증착률은 2Å/s의 속도로 고정하고 각각 400Å, 500Å의 두께로 하였다. 그리고 Al은 열증착하여 음극으로 사용하였다. 이때의 상하부의 전극면적은 모두 2×2㎟으로 하였다.

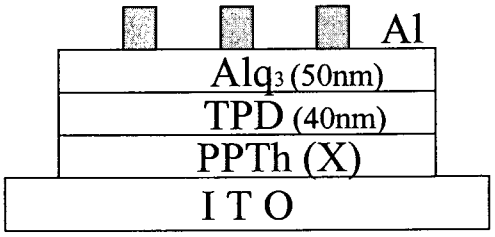
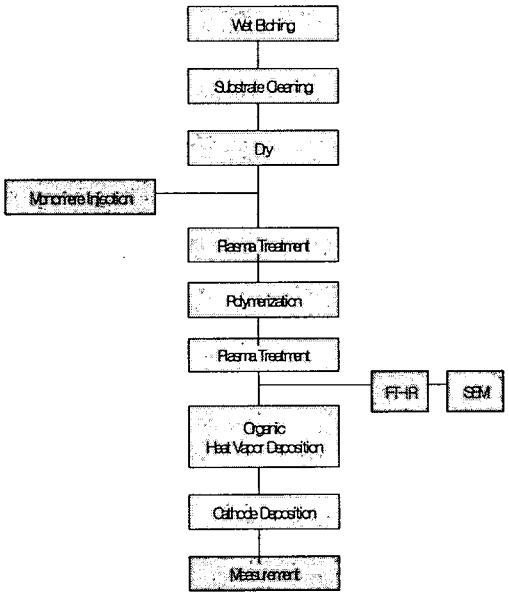


그림 2. OLED 소자의 구조

Fig 2. The structure of OLED device

2.2 측정방법

플라즈마 중합막의 분자구조는 적외선 분광(Fourier Transform Infrared Ray: FT-IR)을 이용하여 조사하였다. 적외선 분광분석은 KBr 결정판을 기판으로 사용하여 실온에서 FT-IR (Digilab, FTS40)을 행하였고, 막의 두께는 α-step(Tencor Ins. U.S.A)와 SEM을 사용하여 두께를 측정하였다. 전류-전압-휘도 특성은 Source Measurement Unit(SMU:Keithly.model 2400)와 휘도계(TOPCON. BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정시스템은 퍼스널 컴퓨터(PC)와 SMU를 GP-IB 인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RE-232C에 의해 PC와 연결하여 전류, 전압, 그리고 휘도를 측정하였다. 인가전압의 전압상승률은 0.5V/0.5sec이었다. 실험



개략도를 그림 3에 나타낸다.

그림 3. 실험 순서도

Fig 3. Flow chart of experiment

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 중합막의 분자 구조

그림 4는 Monomer Thiophene와 플라즈마 중합 티오펜 (이하 PPTh)의 적외선 분광 스펙트라를 나타낸다. 문헌과 비교했을 때 PPTh의 FTIR 분광 스펙트럼은 C-C 그리고 C-S 밴드가 나타나는 것

뿐만 아니라 C-O, S-O 그리고 C-N 밴드가 포함된 것이 눈에 띈다. 3417과 1042 cm^{-1}에서 hydroxyl 그룹이 나타난다. 또 2957과 2861 cm^{-1}에서 CH_3 과 CH_2 이 나타난다. 2209와 2051 cm^{-1}는 X, Y 그리고 Z에서 C, S, O 또는 N의 결합이가능한 X=Y=Z가 나타난다. 1674와 1625 cm^{-1}에서 X-C=O, carbonyl, carboxyl가 나타난다. 1447 cm^{-1}에서 CH-S가 나타나고 1254에서 1042 cm^{-1}사이에서 C-O 그리고 S-O가 나타나는 것을 알 수 있다[5]. 이와 같이 문헌과 비교해 본 결과 티오펜 단량체가 플라즈마에 의해 중합이 되었음을 알 수 있다. 그림 1에서 티오펜과 PPTh의 FTIR의 스펙트럼은 같지 않게 나타난다. PPTh의 FTIR 스펙트라는 산소와 질소의 크기가 주목 할 만큼 나타난다. 티오펜 고리의 특징은 1000과 1100 cm^{-1}에서 피크가 나타나지만 PPTh에서는 나타나지 않는다. 이러한 결과는 플라즈마의 강한 에너지 조사에 의해 단량체의 일부가 파괴되었거나 다른 원자와 결합하여 새로운 중합체로 형성했기 때문이다.

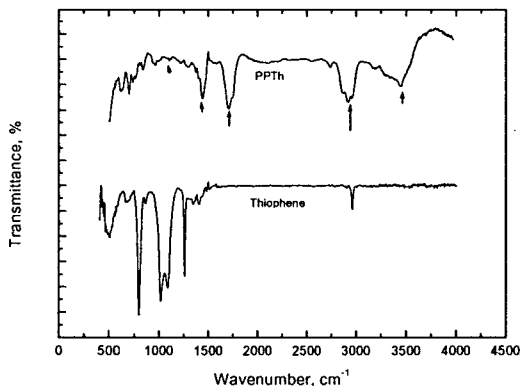


그림 4. Thiophene과 PPTh의 FTIR 스펙트럼
Fig 4. FTIR spectra of thiophene and PPTh

3.2 휘도 및 전기적특성

ITO/PPTh(x)/TPD(40nm)/Alq3(50nm)/Al의 구조를 가지는 유기 전기발광 소자의 전류-전류 특성은 PPTh의 두께와 O_2 플라즈마로 표면처리 했을 때와 처리하지 않았을 때 각 소자의 인가전압과 전류의 특성이 나타난다. O_2플라즈마로 처리했을 경우 발광개시 전압이 15V에서 12V로 떨어졌으며 이 후 급격히 전류가 증가되는 형태를 보였다. 또한 PPTh를 ITO/TPD 계면에 삽입했을 때 발광개시 전압이 PPTh, X=30nm의 경우 5V로 가장 낮음을 보였다. 하지만 PPTh X=50nm의 소자는 초기 4V까지는 전류가 급격히 증가하다가 이 후 증가폭이 작게 나타났다. 그림 5는 이러한 결과를 전계-전류 특성을 Log 함수로 나타낸 특성으로 초기 전압에서 전류의 변화를 잘 나타내주고 있다. 이는 PPTh가 정공 주입 물질로서의 역할을 하고 있으며 전체 소자의 전기적 특성을 지배하고 있음을 의미한다.

그림 5. 전계-전압 특성
Fig 5. Current-Electric field characteristics

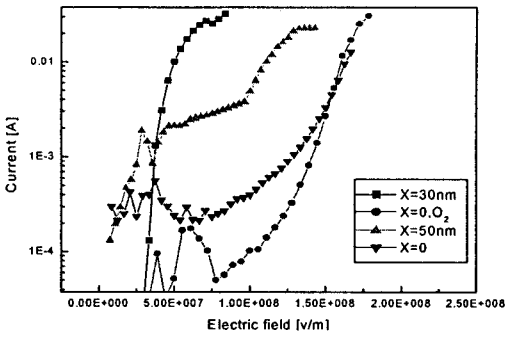


그림 6. 전류밀도-휘도 특성
Fig 6. Current density-luminance characteristics

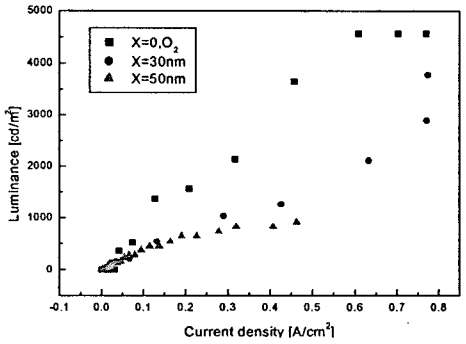


그림 6는 제작된 소자의 발광 휘도-전류밀도의 관계를 나타내었다. PPTh의 두께가 30nm일 때 3900cd/m'에서 최대였으며 50nm에서는 1000cd/m'으로 감소하였다. 오히려 최대 휘도는 PPTh를 삽입하지 않고 O_2플라즈마로 ITO 표면처리만 한 소자에서 4500cd/m'으로 제일 높았다. 이는 PPTh층

으로부터 주입되는 과잉 운반자, 즉 과잉 정공에 기인하는 것으로 생각할 수 있다[6]. Kido의 보고에 의하면 운반자 주입의 불균형에 의해 발광효율이 저해될 수 있는 것으로 나타났다. 즉 전자의 주입에 비해 과잉으로 주입된 정공은 재결합 효율을 낮출 수 있다. 본 연구에 제작된 소자는 PPTh에 의해 소자의 구동전압 또한 감소하였으므로 PPTh층이 정공주입층으로서 역할을 하고 있는 간접적인 증거가 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 소자의 효율을 높이기 위하여 완충물질로서 Thiophene을 플라즈마 중합법으로 제작, 전기발광과 전기적 특성을 검토하므로서 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) PPTh의 경우 30nm의 두께로 완충층을 이룰 때 10V에서 3900cd/㎡을 얻었으며, 또 50nm의 두께에서는 18V에서 1000cd/㎡의 발광세기가 관측되었다.

(2) 유기전기 발광소자의 발광세기와 발광효율은 ITO/유기물 계면에 존재하는 에너지 장벽에 의해 크게 영향을 받는다.

(3) 플라즈마 중합법에 의해 완충물질을 제작하는 것은 ITO의 표면 처리와 함께 할 수 있으므로 소자의 제작 공정상에 크게 이점을 보일 수 있다.

[참고문헌]

[1] C. W. Tang, S. A VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.

[2] Daishum Zheng, Hairong Li, Yanyong Wang, Fujia Zhang, "Surface and interface analysis of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum and indium-tin-oxide using atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)", Applied Surface Science Vol. 183, pp. 165-172, 2001.

[3] Furong Zhu, Keran Zhang, Bee Ling Low, Shuang Fang Lim, Soo Jin Chua, "Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting decices", Materials Science and Engineering, Vol. B85, pp. 114-117, 2001.

[4] J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, G. Garry, "Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy", Synthetic Metals, Vol. 122, pp. 87-89, 2001.

[5] M. S. Silverstein, I. Visoly-Fisher, "Plasma polymerized thiophene: molecular structure and electrical properties", Polymer, Vol. 43, pp. 11-20, 2002.

[6] Akira Adachi, Stefan A.Manhart, Koichi Okita, Junji Kido, Joli Ohshita "Multilayer electroluminescent device using organosilscon polymer as hole transport layer" synthetic metals, 91 pp 333-334.