

ITO/PTFE/Al 소자에서 PTFE 박막의 두께에 따른 전압-전류(I-V) 특성

정 준, 오용철, 신종열, 이수원\*, 홍진웅  
 광운대학교, 국립철도대학\*

Current-Voltage(I-V) Characteristics of ITO/PTFE/Al device with a variation of PTFE thickness

J. Jeong, Y. C. Oh, J. Y. Shin, S. W. Lee\*, J. W. Hong  
 Kwangwoon University, Korea National Railroad College\*

**Abstract** - We have studied the I-V characteristics of polytetrafluoroethylene(PTFE) thin film depending on a variation of thickness. Polymer PTFE buffer layer was made using thermal evaporation technique. The device was made in the structure of ITO/PTFE/Al. We have observed the NDR(negative differential resistance) behavior between 2.5V and 5V. There are some reports on this NDR behavior in the polymer thin film[1]. We have studied the NDR behavior depending on a variation thickness. As the film thickness increased, The NDR behavior decreased and moved in low electrical field. and we have studied the conduction mechanism of PTFE thin film.

1. 서 론

유기 발광 소자는 낮은 구동 전압과 자체 발광, 유연성과 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있기 때문에 흥미 있는 연구 대상이 되고 있다. 1987년 Tang과 VanSlyke가 Alq<sub>3</sub>를 이용하여 낮은 전압에서 유기 발광 소자를 구현한 이래, 높은 효율과 견고한 내구성, 성능을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[2].

이러한 유기 발광 소자에서 빛이 나오는 기본 원리는 양(+)극으로부터 정공(hole)이 그리고 음극으로부터 전자가 각각 주입되어, 주입된 정공과 전자가 발광층에서 재결합하여 발광을 하게 된다. 이들 운반자의 재결합은 들뜬 분자나 엑시톤을 형성하여 발광되거나 열적으로 비활성화된다. 이와 같이 소자의 효율은 발광 물질 내에 전하들의 재결합에 크게 의존한다.

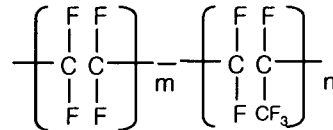
유기 발광 소자의 효율을 향상시키기 위하여, 몇 가지 유기물이 ITO 전극과 발광층 사이에서 정공 주입 버퍼층으로 이용된다. Copper phthalocyaïne(CuPc), Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene:poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), starburst amines 그리고 polyaniline (PANI) 등이 일반적으로 이용되는 정공 주입 버퍼층 물질들이다[3]. 버퍼층으로 사용되는 물질은 유기물과 유기물, 유기물과 전극 사이에서 물질간의 계면 접촉의 향상과 에너지 장벽을 조절하는 역할을 한다. 이미 Uniax사에서 발광층을 MEH-PPV로 하고, PANI와 도핑된 PPV를 버퍼층으로 하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 얻었다. 또한, Zhenge 와 Hung 등은 ITO위에 버퍼층으로 고분자를 사용하여 ITO로부터 인듐의 확산을 저지하고 안정성을 높였다고 보고하고 있다[4,5].

따라서, 본 연구에서는 전도성 고분자가 아닌 절연성 고분자인 PTFE를 버퍼층으로 도입하여 유기 발광 소자 제작하기 이전에 PTFE 단층의 전기적 물성을 관찰하기 위하여 PTFE 단일 박막의 두께에 따른 전류-전압 특성을 조사하였다.

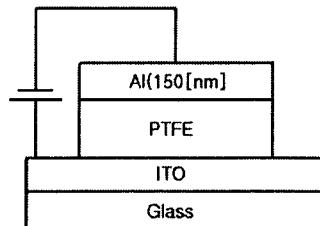
2. 실험

양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15Ω/□의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 3 : 1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20분 정도 노출시켜 삭각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50℃에서 약 20분 정도 초음파 세척한다. 그런 후에 과산화수소:암모니아수:2차 증류수를 부피비로 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80℃의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

그림 1은 소자에 이용된 물질 구조와 소자의 기본 구조이다. PTFE 물질은 열증착법을 이용하여 약 0.5~1Å/s의 비율로 약 1×10<sup>-6</sup>[torr] 정도의 진공도에서 5, 10, 그리고 50[nm]의 두께로 박막을 제작하였다. 알루미늄 전극은 5×10<sup>-6</sup>[torr]의 진공도에서 두께 150nm를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 15[mm<sup>2</sup>]의 크기로 하였다. 소자의 전압-전류 (I-V) 특성은 Keithley 236 source-measure unit을 이용하여 측정하였다.



(a) PTFE의 분자 구조



(b) 소자 구조

그림 1. 실험에 사용된 물질과 소자의 구조

### 3. 결 과

유기물의 전도 메카니즘은 두 금속 전극 사이에 얇은 유기물층을 삽입하여 만들어진 전극/유기물층/전극 구조의 전압-전류(I-V)를 측정함으로써 구분할 수 있다. 전극/유기물층/전극 구조에서 전하 수송은 계면 또는 벌크 내에서 일어나는 과정이다. 유기물층 내의 전도 기구는 ohmic 영역, 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 영역 그리고 터널링 영역으로 구분될 수 있다.

그림 2은 ITO/PTFE 박막/Al 소자에서 PTFE 박막의 두께에 따른 전압-전류(I-V) 특성을 나타내고 있으며 다음과 같이 (a) ohmic 영역, (b) 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 영역, (c) 부성저항(NDR) 영역 그리고 (d) hopping 영역 또는 터널링 영역의 네 가지 영역으로 구분하였다.

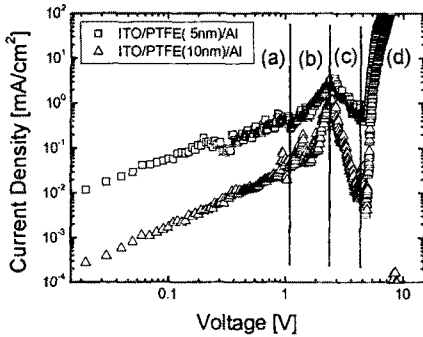


그림 2. ITO/PTFE 박막/Al 소자의 전압-전류 특성.

(a) ohmic 영역은  $J \propto V$ 를 만족하는 영역이다. 일반적으로 절연체나 반도체에서의 전자에 의한 전도 전류의 경우에는 캐리어의 전계에 의한 이동으로서 생기는 드리프트(drift)전류와 확산전류로 양분되는데, 보통 고분자 절연체내에서는 캐리어의 밀도가 작으므로 확산전류는 무시된다. 또 고분자 물질에서의 캐리어에 관해서는 전계가 높지 않을 때의 전기 전도는 일반적으로 ion에 의한 것으로 간주하고 있다. 따라서, 이 영역에서 전도 전류에 기여하는 주된 것은 전자성이라기 보다는 이온성인 것으로 사료된다.

(b) 저전계 영역에서의 SCLC는 온도와 무관하게  $J \propto V^2$ 을 만족하는 영역이다. 고분자층 내부에 전하 트랩이 없을 때, 공간 전하 제한 전류(SCLC)의 전류 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다[6,7].

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

여기서,  $\epsilon$ 은 고분자의 유전율,  $d$ 는 박막 두께,  $\mu$ 는 전하 운반자의 이동도, 그리고  $V$ 는 인가전압이다.

만일 트랩(single discrete) 에너지 준위를 갖는 고분자층에 존재한다면, 이 수식은 다음과 같다.

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

여기서  $\theta = n/(n + nt)$  또는  $\theta = p/(p + pt)$ 으로 가 전자 및 정공에 대한 것이다.  $n$ 은 자유전자의 밀도,  $nt$ 는 트랩된 전자의 밀도,  $p$ 는 자유 정공의 밀도, 그리고  $pt$ 는 트랩된 정공의 밀도이다.

비결정형 물질은 single discrete 에너지 준위를 설명되지 못한다. 이 경우에 트랩밀도(국재화된 상태)는 다음 식과 같이 급저대 폭 내의 에너지  $E$ 에서 지수 함수 분포 형태로 나타난다.

$$h(E) = \frac{N_t}{E_c} \exp\left(-\frac{E}{E_c}\right) \quad (3)$$

여기서  $N_t$ 는 트랩 중심 밀도이고  $E_c$ 는 특성 에너지이다. 이 경우에 전류 밀도  $j(V)$ 는 다음과 같다[8].

$$J \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (4)$$

여기서,  $m = \frac{T_c}{T}$ ;  $E_c = kT_c$  ( $k$ 는 볼츠만 상수이고  $T$

는 절대온도)이다. 식 (1), (2) 및 (4)는 에너지 띠 모형에서 주입된 운반자의 거동을 취급하는데 이용할 수 있다. 비결정형 물질인 경우에는 전자기적 상태 밀도에 대한 비국재화된 상태의 기여가 필수적이다. 식 (3)에서 트랩 분포의 트랩 에너지 준위는 이동도 edge를 기준으로 하여 측정한다. 또한, 식 (1), (2) 및 (4)는 수송이 분산되지 않고 이동도가 전계에 무관하다는 것을 전제로 한다. 무질서한 분자 배열을 갖는 유리하고 고분자에서, 전계에 의존하는 이동도를 예상할 수 있다.

고분자 재료에서 (c) 부성저항 영역에 대한 연구는 Tourcil[1]를 비롯하여 연구자들에 의해 Polyethylene (PE), Polymethylmethacrylate(PMMA), 그리고 Polystyrene(PS)과 같은 재료에서 연구되어 그 결과들이 보고되고 있다. MIM 구조의 유전체에 인가전압이 높아짐에 따라 전극에서의 점촉주입전류가 시료내의 벌크 전류보다 많으면, 다시 말해서 음극으로부터 시료내로 전자의 주입이 과대할 때는 음극부근의 공간전하 밀도가 증가하므로 전도전류는 공간전하제한전류로 되어, 이때의 전류치는 트랩의 존재에 민감한 영향을 받기 때문에 결과적으로 전계의 증가와 더불어 전류값은 줄어들게 되어 부성저항 특성이 나타난다[10]. 또한, 다른 측면에서 부성저항 특성이 나타난다는 것은 인가전압에 의해 제어될 도전율의 감소를 의미하며, 도전율  $\sigma = en\mu$ 에서 공간전하전류라 하더라도 전하의 밀도  $n$ 의 값이 일정하다면 결과적으로 이동도  $\mu$ 의 감소로 설명되어야 한다. 따라서  $\mu$ 의 감소가 크게 일어날 때에는 그 정도에 따라 부성저항도 나타날 수도 있다[1]. 그림에서 PTFE 박막의 두께가 5[nm]에 비하여 10[nm]일 때, 부성저항의 특성이 나타나는 전계의 범위가 좁아지고 기울기( $\Delta I/\Delta E$ )도 크다는 것을 확인하였다. 그림 3, 4 및 5는 ITO/PTFE 박막/Al 소자에서 PTFE 박막의 두께에 따른 전압-전류(I-V) 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 박막의 두께가 5[nm]인 경우(그림 3)에는 부성저항 영역이 약  $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$  [V/cm]까지 폭넓게 나타나며 부성의 기울기도 완만하게 나타남을 보여주고 있다. 그리고 10[nm]에서는 부성저항 영역이  $2.5 \times 10^6 \sim 4.3 \times 10^6$  [V/cm]에서 나타나며 기울기는 증가하였다. 그리고 50[nm]에서 부성 영역은  $8.9 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  [V/cm]에서 나타나며 부성특성이 나타나는 영역이 작아짐을 확인할 수 있다. 시료의 두께가 증가할수록 부성저항이 나타나는 영역이 작아지고 기울기는 증가하는 특성을 확인하였다.

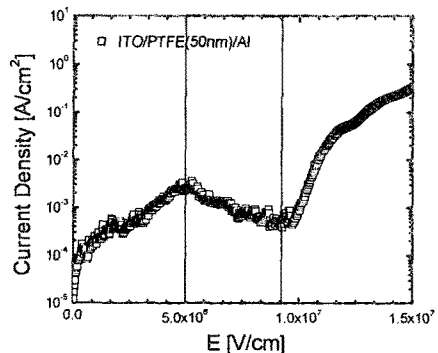


그림 3. PTFE 박막이 5[nm]일때의 전압-전류 특성

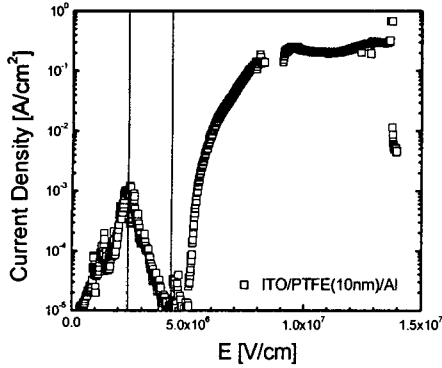


그림 4. PTFE 박막이 10[nm]일 때의 전압-전류 특성

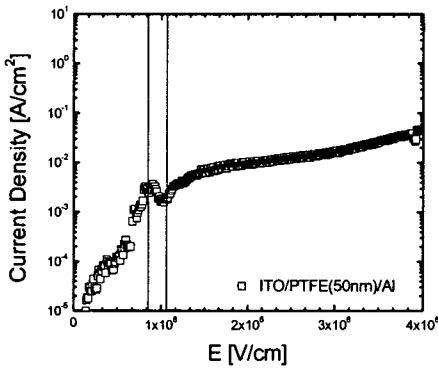


그림 5. PTFE 박막이 50[nm]일 때의 전압-전류 특성

그리고, (d)와 같은 고전계 영역에서는 hopping 모델과 터널링 모델 두가지로 설명할 수 있다. 일반적으로 전하 주입에 대한 터널링 기구는 전류가 온도에 무관하고 전계에 의존한다는 것을 의미한다[6]. 온도에 따른 전압-전류 특성의 변화가 적은 150K 이하에서는 앞에서 설명한 식 (4)의 모형이 잘 맞지 않으므로, 다음 식과 같은 Fowler-Nordheim(FN) 터널링 모형을 도입하였고, 이 모형으로부터 전극과 유기물 계면에 형성된 전위 장벽을 구할 수 있다.

$$J \propto E^2 \exp\left(-\frac{-B}{E}\right)$$

$$\ln\left(-\frac{J}{E^2}\right) \propto \left(-\frac{B}{E}\right) \quad (6)$$

여기서  $I$ 는 터널링 전류이고  $E$ 는 전계 그리고  $B$ 는 장벽 모양에 의존하는 변수이다[7]. 만일, 주입된 전하가 삼각형 모양의 장벽을 통해 터널링한다고 가정하면, 식(6)에서 주어진 상수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$B = \frac{8\pi\sqrt{2} m^* \phi^{3/2}}{3qh}$$

$$\phi^{3/2} = \frac{3qhB}{8\pi\sqrt{2} m^*} \quad (7)$$

여기서  $\phi$ 는 에너지 장벽,  $q$ 는 전하량,  $h$ 는 플랑크 상수 그리고  $m^*$ 는 전하 운반자의 유효 질량이다. 그림 6은 PTFE 박막의 Fowler-Nordheim plot을 나타낸 것이다.

그러나, 본 실험에서는 온도에 따른 실험 결과가 포함되어 있지 않으므로 식(4)의 수식에 대한 검증이 이루어지지 않았다. 따라서, 온도에 따른 실험과 두께에 따른 실험을 보완할 예정이다.

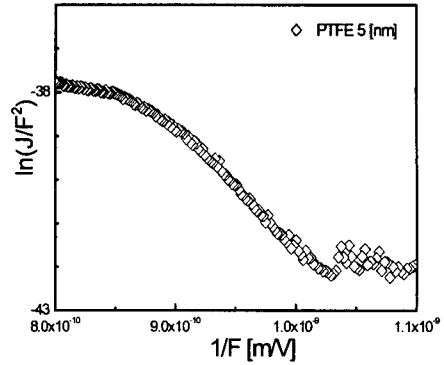


그림 6. Fowler-Nordheim plot

#### 4. 결 론

ITO/PTFE 박막/Al 구조의 소자에서 PTFE 박막의 두께에 따른 전압-전류(I-V) 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

저전계에서는 이온성 전도전류에 의한 ohmic 영역과 온도와 무관하게  $J \propto V^2$ 을 만족하는 SCLC영역을 확인하였다. 그리고 PTFE 박막의 부성저항 특성이 나타나는 영역을 확인하였으며, 시료의 두께가 증가할 때 부성저항이 나타나는 영역이 작아지며, 저전계로 이동하는 것을 확인하였다. 또한 부성의 기울기가 10[nm]에서 증가함을 확인하였다. 고전계에서는 hopping 또는 터널링에 의한 전도영역을 확인하였으며, 상온에서 Fowler-Nordheim(FN) 터널링 모형을 도입하여 PTFE 박막(5, [nm])의 에너지 장벽을 확인하였으며, 앞으로 식(4)의 수식에 대한 검증을 위한 온도에 따른 실험과 두께에 따른 실험을 보완할 예정이다.

#### 참 고 문 헌]

- [1] Alain Tourelle, "Current Oscillation in Indine-Doped Polyethylene at High-Field Strengths", J. Appl. Phys., Vol. 37, No.2, 701, 1965
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSike, Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987.
- [3] S. K. Kim, J. W. Hong, T. W. Kim, " Current-Voltage-Luminance Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with a Variation of PVK Concentration Used as a Buffer Layer, J. of Korean Oil Chemists' Soc, Vol. 19, No. 1, 68-72, 2002
- [4] L. S. Hung, L. R. Zheng, M. G. Mason, Appl. Phys. Lett. 78, 679, 2003.
- [5] M. G. Manson, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, J. Appl. Phys. 86, 1688, 1999.
- [6] Ma Dongge and I. A. Hummelgen, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 6, 3181, 1991.
- [7] M. A. Lampert, Phys. Rev. 103.1648, 1956.
- [8] P. Mark and W. Helfrich, J. Appl. Phys. 33, 205 1962.
- [9] I. D. Parker, J. Appl. Phys., Vol. 75(3), 1658, 1994.
- [10] 김귀열, " A Study on the Electrical Conduction and Oscillation Phenomena of Oriented Polypropylene Film", p63-61, 1988.
- [11] S. Berleb, W. Brutting, M. Schwoerer, " Anomalous current-voltage characteristics in organic light-emitting devices", Synthetic Metals, 102 , 1034-1037, 1999.
- [12] S. K. Kim, " Efficiency Improvement and Electrical Properties of Organic Light-Emitting Diodes", June 2002.