

MEH-PPV 농도에 따른 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성

공수철, 백인재, 유재혁, 임현승, 장호정, 장영철*

*단국대학교 전자컴퓨터공학과, *한국기술교육대학교 메카트로닉스 공학부

초록

패턴화된 ITO (indium tin oxide)/Glass 기판 위에 정공수송층인 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]와 발광층인 MEH-PPV [poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4phenylvinylene)]를 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드 (polymer light emitting diode: PLED)를 제작하였다. PLED 제작시 MEH-PPV 의 농도를 (0.1 wt% ~ 0.9 wt%) 변수로 하여 박막의 표면 거칠기와 박막 층의 마찰계수(friction coefficient) 측정을 통하여 농도에 따른 특성 변화를 조사하였다. MEH-PPV 의 농도를 0.1 wt% 에서 0.9 wt% 으로 증가함에 따라 발광 층의 RMS (root mean square)값은 1.72 nm 에서 1.00 nm 로 감소하여 거칠기가 개선되는 경향을 보여 주었다. 그러나 박막간의 마찰계수는 0.048 에서 0.035 로 감소하여 박막간의 접합상태가 나빠지는 현상을 나타내었다. 소자의 전기, 광학적 특성의 경우 MEH-PPV 농도가 0.5 ~ 0.9 wt% 범위에서 약 0.35 mA (at 9V)의 전류밀도를 나타내었으며, 최대 휘도는 0.5 wt% 농도에서 409 cd/m² 의 값을 나타내었다.

1. 서론

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. 더욱이 고분자 발광재료를 이용한 고분자 (polymer) 유기발광 다이오드(PLED)는 용액을 사용한 박막 공정으로 휨성 (flexible) 디스플레이의 응용이 가능할 것으로 기대되며 기존의 대표적인 평판디스플레이인 LCD (liquid crystal display)를 대체할 차세대 디스플레이로서 각광을 받고 있다. 전류구동 소자인 유기 발광다이오드는 박막간 전자와 정공의 주입, 이동 및 전자-정공의 쌍(pair)인 엑시톤 (exciton)의 재결합에 의하여 밴드 갭에 해당하는 고유의 빛을 발산한다. 이러한 전자와 정공의 주입과 이동은 유기 발광다이오드를 구성하고 있는 전극과 유기 박막의 표면상태와 접합 상태에 따라 영향을 받는다. 유기 발광다이오드의 내부 발광효율을 높이기 위해서는 고효율의 재료를 개발하여야 하며 저분자 유기 발광다이오드와 마찬가지로 다층 구조의 발광메커니즘이 확립되어야 한다.^[1-6] 특히 외부 발광효율을 증대 시키기 위해서는 전극과 유기 박막들 사이의 표면 상태와 접합력을 개선시켜 소자의 전기·광학적 특성을 최적화하는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드를 제작하였다.

이때 MEH-PPV 농도를 0.1 ~ 0.9 wt%으로 변화시킬 때 유기박막의 표면상태와 접합력이 PLED 발광 소자의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조의 고분자 유기발광 소자를 제작하기 위하여 면저항이 8 Ω /□인 ITO/Glass 기판을 photolithograph 공정을 이용하여 투명전극을 패터닝하였다. 패터닝 후 ITO 투명전극의 면저항과 두께는 약 50Ω /□와 1700 Å 이었다. 정공 수송층(hole transport layer)과 발광층(emission material layer)으로 고분자 물질인 PEDOT:PSS과 MEH-PPV를 사용하여 스�핀 코팅 (spin coating) 법으로 박막을 형성하였다. 음극 전극은 열진공 증착(thermal evaporation) 법으로 Al 금속을 사용하였다.

Fig. 1의 왼쪽 그림은 정공 수송층과 발광층으로 사용된 고분자 재료의 농도 기준과 조건을 보여준다. 정공 수송층인 PEDOT:PSS 유기물질은 isopropyl-alcohol에 1:1 wt%로 혼합하였고, 발광층인 MEH-PPV 물질은 용매로 톨루엔(toluene)을 사용하여 0.1 ~ 0.9 wt% 농도로 48 시간 동안 혼합하여 고분자 발광 용액을 제조하였다. 고분자 유기박막인 PEDOT:PSS와 MEH-PPV는 외부 공기와 접촉시 degradation을 일으켜 소자의 특성이 크게 저하되므로 이를 방지하기 위하여 용액 제조에서 박막코팅 공정까지 모두 N₂ gas 상태인 glove box 안에서 진행하였다.

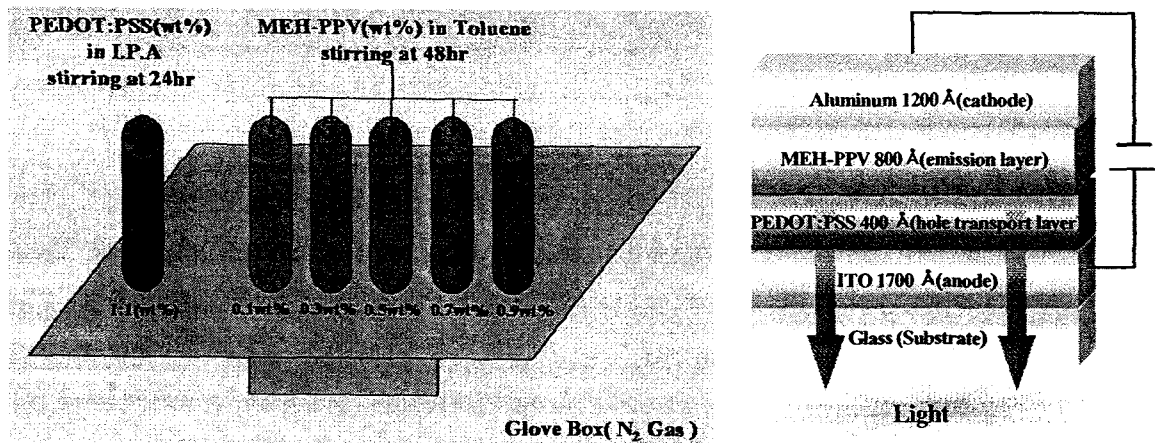


Fig. 1. Preparation of the polymer solutions (Left) and cross-sectional structure (right) of PLED samples.

PLED 시료에서 균일한 박막을 형성하기 위하여 유기 발광물질은 2단계 회전으로 스�핀코팅 하였다. 코팅된 박막의 열처리는 진공오븐 (vacuum oven)에서 유기 재료의 전이온도(Tg) 이하로 설정하였으며 PEDOT:PSS의 경우 100℃에서 1 시간, MEH-PPV는 70℃에서 2 시간 동안 각각 열처리를 실시하였다. 제작된 소자의 두께는 PEDOT:PSS는 약 400nm, MEH-PPV는 농도에 따라 스프인코터 (spin coater)의 회전 수를 조절하여 약 800nm의 두께로 시료를 제작하였다. Fig. 1의 오른쪽 그림은 제작된 PLED 소자의 단면 모식도이다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 MEH-PPV의 농도에 따른 PLED 발광소자의 AFM 표면형상을 보여주고 있다. 세정된 ITO 전극의 표면 거칠기는 2.60 nm의 RMS (root mean square) 값을 나타내었고, 유기 박막의 표면 상태 개선을 목적으로 100°C에서 저온 열처리한 PEDOT:PSS의 표면 거칠기는 약 1.90 nm를 나타내었다. MEH-PPV의 농도가 0.1 wt%에서 0.9 wt%로 증가할수록 RMS 값은 1.72 nm에서 1.00 nm로 작아지는 경향을 나타내어 발광층의 표면 거칠기는 개선되었음을 보여준다.

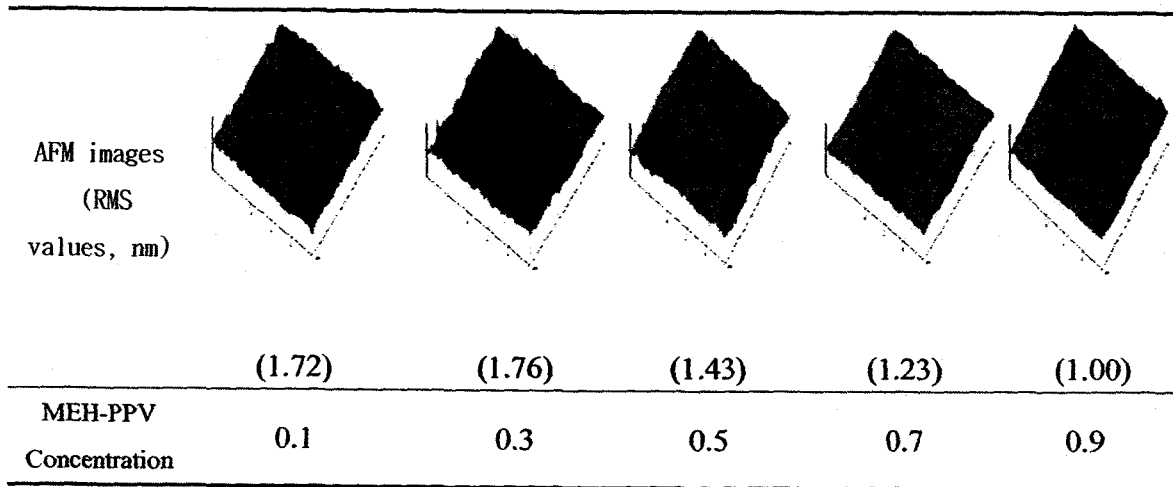


Fig. 2. AFM images of PLED at various MEH-PPV concentrations.

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

Fig. 3은 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 0.048에서 0.034으로 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 분자고리가 얽히게 되는(entangled) 가능성이 커진다^[7]. 결국 이러한 고분자의 응집과 얽힘 현상은 박막간의 접합력이 약해지는 요인으로 작용 할 수 있다고 사료된다.

Fig. 4는 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조의 PLED 발광소자에서 MEH-PPV 농도에 따른 전류-전압 (Current-Voltage) 특성 그래프이다. PLED 소자는 전류 구동 소자로서 소자 내의 전류-전압 특성은 소자의 발광특성에 큰 영향을 미친다. 모든 시료에서 임계 전압은 5V로 나타났으며 전압의 증가에 대하여 전류는 선형적으로 증가하는 경향을 보여준다. MEH-PPV의 농도 범위가 0.5 ~ 0.9 wt%의 경우 소자내 전류의 증가량은 매우 유사한 값을 가지며 MEH-PPV 농도가 0.9 wt%인 소자에서 9V 전압 인가시 약 0.49 mA의 최대 전류를 나타내었다. 반면, 농도가 0.3 wt% 이하에서는 소자내 전류가 0.25 mA 이하로 크게 저하되었다. 즉, 유기 발광 막의 표면 거칠기의 개선이 PLED

소자의 전류 주입효율을 증대시킬 수 있게 된다.

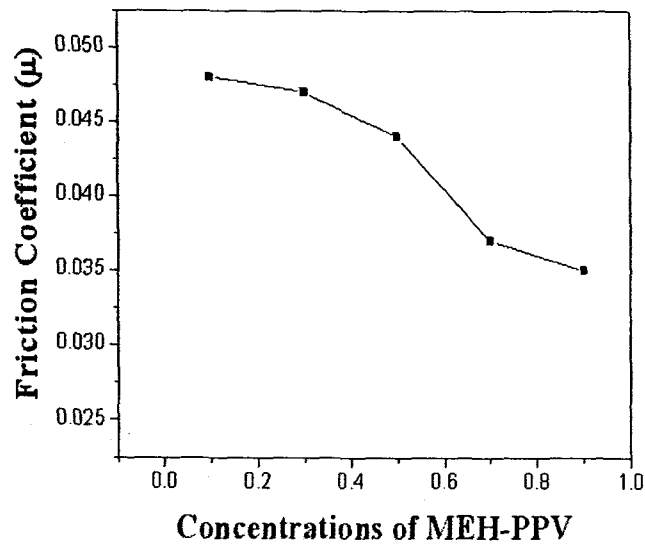


Fig. 3. The film friction coefficient as a function of the PLED at various MEH-PPV concentrations.

PLED 소자내 전류의 크기와 휘도 특성과의 연관성을 알아보기 위해 동일한 시료에 대해 전압 인가에 따른 휘도 특성을 조사하였다.

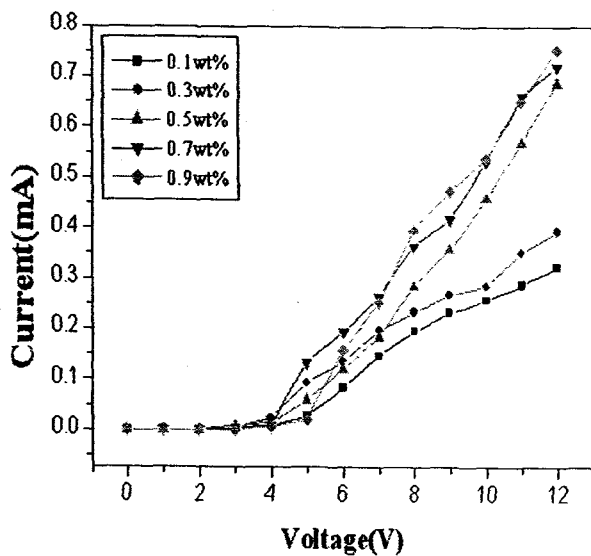


Fig. 4. Current - Voltage characteristics of the PLED samples at various MEH-PPV concentrations

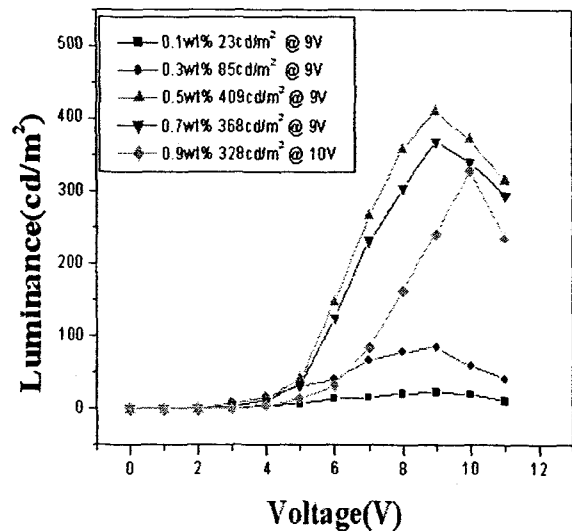


Fig. 5. Luminance-Voltage characteristics of the PLED samples at various MEH-PPV concentrations

Fig. 5는 동일한 구조의 PLED 발광소자에서 MEH-PPV 농도에 따른 휘도-전압(Luminance-Voltage) 특성을 보여주고 있다. 0.5 wt% 이상의 농도를 가지는 PLED 소자의 휘도는 약 5 V 에서

발광하기 시작하여 9 V까지 직선적으로 증가하다가 10V 이후에서 오히려 감소하였다. 이러한 원인은 10 V 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% 농도일 경우 가장 높은 전류 특성을 갖지만 휘도 특성은 약 330 cd/m²로 다소 감소하였다. 즉, 본 실험결과 0.5 wt%의 MEH-PPV 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 양호하지만 발광 막의 거칠기가 커지고 단위 몰 당 고분자의 농도가 적기 때문에 발광에 기여하는 여기자의 수가 감소하기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조를 갖는 고분자 유기 발광다이오드를 제작하여 MEH-PPV 농도 변화에 따른 발광 막의 표면 거칠기와 접합력이 전기 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. MEH-PPV의 농도가 증가할수록 발광 막의 표면 거칠기는 개선되지만, 박막간 접합력은 저하되었다. 전기, 광학적 특성의 경우 0.5 wt% 농도의 MEH-PPV에서 약 409 cd/m²의 가장 우수한 휘도 특성을 나타내었다. 발광스펙트럼은 모든 시료에서 약 562 ~ 579 nm의 오렌지 계열의 파장을 나타내었다.

참고문헌

- [1] L. C. Klein, "Sol-Gel Coatings", Thin Film Process II, John L. Vossen, Werner Kern, pp 501-564, Academic Press (2002).
- [2] N. C. van der Vaart, E. A. Meulenkaamp et al, "Next-generation active-matrix polymer OLED displays", Asia Display/IMID'04 DIGEST, pp 337-347 (2004).
- [3] Jung Yohn Cho, Ho Jung Chang, "Properties of Organic Light Emitting Diode with ITO/MEH-PPV/Al Structure on Heating Temperatures", J. Microelectronics & Packaging Soc., 10, 4, pp 35-38 (2003).
- [4] Jun Seo Nho, Ho Jung Chang "Preparation and properties of Organic Electroluminescent Devices" J. Microelectronics & Packaging Soc., 9, 1, pp 9-13 (2002).
- [5] M. Alvaro, A. Corma, B. Ferrer, M. S. Galletero, H. Garcia, E. Peris, "Increasing the Stability of Electroluminescent Phenylenevinylene Polymers by Encapsulation in Nanoporous Inorganic Materials", Chem. Mater., 16, pp 2142-2147 (2004).
- [6] Seung Ho Kwon, Sang Yoon Paik, Jae Soo Yoo, "Electroluminescent properties of MEH-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate.", Synthetic Metals, 130, pp 55-60 (2002).
- [7] Yijian Shi, Jie Liu, Yang Yang, "Polymer Morphology and Device Performance in Polymer Electronics", Organic Light-Emitting Devices, Joseph Shinar, pp 155-185, AIP press (2004).