

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 의 다층구조를 갖는 유기 발광다이오드의 열처리 효과

*유재혁, *공수철, *신상배, *장지근, *장호정, **장영철

*단국대학교 전자공학과, **한국기술교육대학교 메카트로닉스공학부

초록

ITO(indium tin oxide)/glass 기판 위에 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]와 PVK[poly(N-vinyl carbazole)] 고분자 물질을 정공 주입 및 수송층으로, 발광층으로 PFO-poss[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with POSS]를 사용하여 스펀코팅법과 열 증착법으로 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 고분자 발광 다이오드를 제작하였다. PFO-poss 유기발광 층의 열처리 조건 (온도, 시간)이 PLED 소자의 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 1 wt%의 농도를 갖는 PFO-poss 유기물 발광 층을 200C 온도로 3시간 열처리 할 경우 11 V 인가전압에서 1497 cd/m²의 최대 휘도를 나타내었다. 동일온도에서 열처리 시간을 1시간에서 3시간으로 증가시킬 경우 휘도의 증가와 함께 발광 개시온도가 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 열처리 온도와 시간을 증가시킬 경우 제2 발광피크인 excimer 피크가 크게 나타났으며 청색에서 황색 발광 쪽으로 천이되는 경향을 나타내었다.

1. 서론

고 효율, 고 휘도의 PLED 소자를 개발하기 위해서는 다층 구조의 발광메커니즘의 확립, 박막 간 전자-정공의 원활한 주입 및 이동을 통한 재결합이 이루어 질 수 있도록 소자를 구성하는 재료와 구조의 최적화가 이루어져야 한다. 이중 청색 발광 고분자 재료인 PFO-poss 는 청색 특유의 높은 에너지 방출을 하기 때문에 여러 도펀트 (dopant)를 이용하여 에너지 전이를 쉽게 하여 풀 컬러 디스플레이 및 백색 광원으로의 응용을 가능하게 한다.^[1,2] 그러나 결정화 (crystallization)에 의한 발광 파장의 적색 전이 (red shift)로 인하여 순수한 청색 발광을 얻는데 어려움이 있다. 이러한 장파장으로서의 전이는 도펀트 종류 이외에도 고분자 발광재료의 박막 형성 과정에서 열처리 조건에도 영향을 받을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 O₂ 플라즈마 처리된 유리기판을 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 PLED 소자를 제작하고 청색 발광 고분자인 PFO-poss 막의 열처리 조건 (온도 및 시간)에 따른 전기·광학적 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 PLED 소자를 제작하기 위하여, 패터닝 된 ITO/glass 기판을 사용하였다. 준비된 기판의 세척은 아세톤, IPA, 증류수로 초음파 세정을 하여 기판 표면의 유기물을 제거하였다. ITO 투명전극은 O₂ 플라즈마를 이용한 전처리 과정을 통하여 이 후 코팅될 유기 발광층 용매의 접합성을 향상시킬 수 있도록 처리하였으며, ITO 전극 층과 유기물 박막 층간의 효과적인 정공 주입을 위하여 PEDOT:PSS ([poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]) 고분자를 사용하였다. 한편, 정공 수송층으로 사용하기 위해 PVK ([poly(N-vinyl carbazole)]) 물질을 스핀 코팅하였다. 발광 층인 PFO-poss ([Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with POSS]) 물질은 톨루엔 (toluene)에 1wt% 농도로 교반하였다. 그 후 용해된 PFO-poss 용액의 발광 층 형성을 위해 스핀 코팅한 후 진공오븐에서 100°C와 200°C의 온도 조건에서 1 시간, 2 시간 및 3 시간 동안 각각 열처리 (annealing) 하였다. 유기박막이 산소와 수분에 노출되어 소자의 특성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 모든 박막 공정은 N₂ 분위기의 글로브 박스 (glove box) 내에서 진행하였다. 최종 PLED 소자 제작을 위해 전자주입층 (EIL: electron injection layer)인 LiF 와 음극층인 Al 금속은 열 진공증착법 (Sunicell 200 장치)으로 각각 10 nm, 150 nm 두께로 형성하였다. 제작된 PLED 소자의 전기적 특성과 광학적 특성은 HP4145B semiconductor measurement system 과 CS-1000 spectro radiometer 를 각각 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

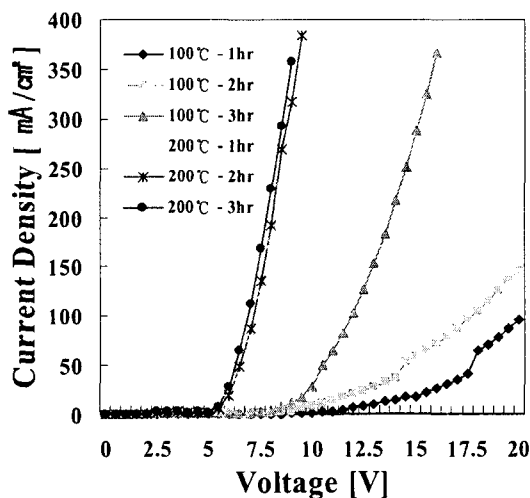


Fig. 1. Anneal 조건에 따른 전압-전류 특성곡선

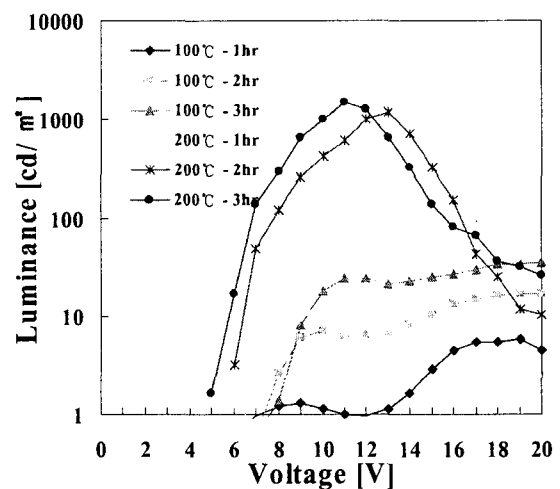


Fig. 2. Anneal 조건에 따른 전압-휘도 특성곡선

Fig. 1 는 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 에서 PFO-poss 발광 막의 열처리 온도 (100℃와 200℃)와 시간 (1hr, 2hr, 3hr)에 따른 소자의 전류밀도-전압 특성을 보여 주고 있다. 100℃ 온도에서 열처리 시간을 1 시간에서 3 시간으로 증가 할수록 단위 인가 전압에서 전류의 흐름이 증가되는 경향을 관찰 할 수 있다. 또한 200℃에서 열처리한 PFO-poss 발광 막을 갖는 PLED 소자의 전류밀도는 100℃로 열처리한 소자에 비해 크게 증가하였으며, 열처리 시간에는 큰 영향을 받지 않고 있다.

Fig. 2 는 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자에서 PFO-poss 발광 막의 열처리 온도와 시간에 따른 소자의 휘도-전압 특성변화를 보여 주고 있다. 100℃ 온도로 1 시간 열처리한 PLED 소자의 경우 약 10 cd/m² 이하의 매우 낮은 휘도 특성을 나타내었으나 동일 온도에서 열처리 시간을 3 시간으로 증가한 경우 최대 36 cd/m² 로 휘도 특성이 개선되었다. 또한 PFO-poss 발광 막을 200℃에서 열처리한 시료의 경우 최대 휘도는 열처리 시간에 크게 영향을 받지 않았으며, 3 시간 동안 열처리한 경우 PLED 소자의 휘도는 약 1497 cd/m² 의 최대 값을 나타내었다. 한편 열처리 시간의 증가는 소자의 발광 개시 전압이 6.5 V에서 5 V로 약간 감소하는 경향을 보여준다.

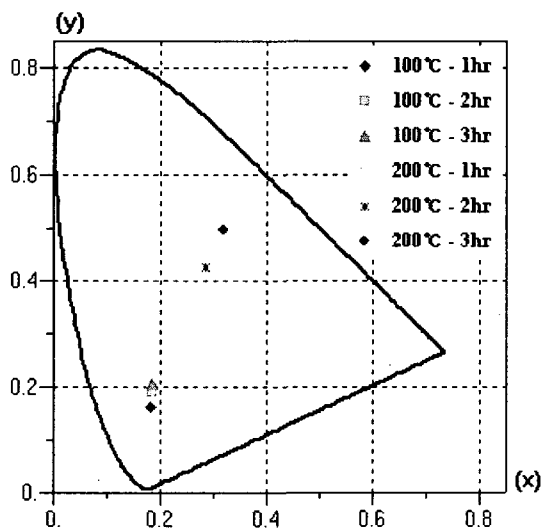


Fig. 3. Anneal 조건에 따른 CIE 색좌표

ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-POSS/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 에서 PFO-poss 발광 막의 열처리 온도와 시간에 따른 소자의 CIE 색좌표를 Fig. 3 에서 보여주고 있다. 제작된 PLED 소자에서 열처리 온도와 시간을 증가시킬 경우 발광 스펙트럼이 장파장으로 천이하여 청색에서 황색 발광 쪽으로 변화되는 경향을 나타내었다. 이는 열처리 온도의 증가함에 따라 표면 인하여 excimer peak 가 증가되고 이로 인한 색좌표의 변화가 나타났다고 할 수 있다.^{13,41}

4. 결론

ITO(Indium tin oxide)/glass 기판 위에 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)]와 PVK[poly(N-vinyl carbazole)] 고분자 물질을 정공 주입 및 수송 층으로 사용하고 발광층으로 PFO-poss[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)]를 도입하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조의 고분자 발광다이오드 (PLED)를 제작하였다. PFO-poss 고분자 발광 막의 열처리 온도와 시간이 PLED 소자의 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. PFO-poss 고분자 발광 층의 열처리 온도를 100℃에서 200℃로 증가할 경우 소자의 휘도는 약 37 cd/m² 에서 1497 cd/m² 으로 크게 증가하였다. 또한 발광 막에 대해 200℃의 열처리 온도에서 처리 시간을 1 시간 에서 3 시간으로 증가시킬 경우 휘도 특성이 개선되었으며 발광개시 전압은 9.0 V 에서 6.5 V 로 감소하였다. PLED 소자에서 PFO-POSS 발광 막의 열처리 온도와 시간을 증가시킬 경우 제 2 의 excimer 피크가 나타났으며 청색에서 황색 쪽으로 발광 색이 천이되는 경향을 나타내었다.

후기

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI 04-01-02)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Yunhua Xu, Junbiao Peng, Yueqi Mo, Qiong Hou, and Yong Cao, Appl. Phys. Letter. 86, 163502, 2006.
- [2] Yunhua Xu, Junbiao Peng, Jiaying Jiang, Wei Xu, Wei Yang, and Yong Cao, Appl. Phys. Letter, 87, 193502, 2005.
- [3] Abhishek P. Kulkarni and Samson A. Jenekhe, Macromolecules, 36, 5285-5296, 2003.
- [4] Dieter Neher, Macromol. Rapid Commun, 22, 1365-1385, 2001.