

폴리테트라플로로에틸렌(PTFE)을 정공 주입층으로 이용한 유기전기발광소자

박훈*, 서유석*, 신동섭*, 유희성*, 홍진수*, 김창교**, 채희백*
*순천향대학교 물리학과
**순천향대학교 정보기술공학부
e-mail : hbchae@sch.ac.kr

Polytetrafluoroethylene(PTFE) for hole injection layer in organic light emitting diodes

Hoon Park*, Yu-Suk Seo*, Dong-Seop Shin*, Hee-Sung Yu*,
Jin-Soo Hong*, Cgang-Kyo Kim**, Hee-Baik Chae*
*Dept. of Physics, Soonchunhyang University
**School of Information Technology Engineering,
Soonchunhyang University

요 약

전기발광소자는 바이폴라소자로서 전자와 정공의 주입, 이동 및 재결합에 의하여 발광한다. 소자에 사용되는 발광층의 대표 물질인 Alq₃를 한층(single layer)만 사용하고 정공의 주입을 도와주기 위하여 폴리테트라플로로에틸렌(테플론)층을 얇게 증착하여 두께 변화에 따른 소자의 전기적 발광 특성을 측정하였다. 테플론은 좋은 부도체 폴리머로서 정공 터널링 전류가 두께 2 nm에서 가장 크게 증가하였으며 효율도 최대에 이르렀다. 주사전자현미경을 이용하여 실리콘 기판에 증착시킨 테플론 박막의 조직을 조사한 결과 두꺼워 질수록 라멜라(섬유조직)가 발달함을 알 수 있었다. 전자 주입을 도와주는 터널링층으로서 알루미늄산화막을 Alq₃ 위에 3 Å 증착한 결과 전류와 효율이 더 증가하였다.

1. 서 론

단분자를 소재로한 유기물 발광소자(Organic Light Emitting Diodes)가 Tang 과 Van Slyke에 의하여 소개[1] 된 이후에 실용화를 위하여 발광소자의 효율과 동작전압을 개선하기 위한 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다. 유기물 발광소자에서 발광 효율과 동작전압을 낮추어 주기 위하여 주로 사용되는 방법은 발광층에서 전자와 정공의 재결합률(recombination rate)을 높이거나 전자-정공 수의 균형도(balance factor)를 높여주는 것이다[2-3]. 이를 위하여 둘 이상의 기능성 유기물 박막을 다층박막으로 한 소자들이 많이 이용되고 있다. 그러나 박막의 층이 많아질수록 계면의 문제가 심해지며 소자 제작

단가도 높아진다. 그러므로 단일 층의 소자로 발광을 효과적으로 내는 연구가 진행되고 있다. 그러나 유기물 전기발광 연구초기에는 단결정 유기물에서 전기발광연구가 활발히 진행되었었다.

초기의 단일층 유기물 전기발광은 다결정이나 비결정질인 안트라센을 이용하여 많은 연구가 진행되었다. 전극으로부터 전하들의 주입이 매우 중요하다는 것이 밝혀졌으며 현재 OLED(organic light emitting diodes)에서 사용되는 전하 이동과 재결합 모델은 이 때 발전된 것들이다[2-7]. 이때 사용된 모델 중에서 강한 전장에 의한 충돌-이온화-여기-발광과정 등도 배제 되지 않았었다. 그러나 전하 주입-재결합-발광 과정이 증착박막 소자에 적합하다고 받아들여졌다. 최근의 단일층 소자 연구에서 fac-tris

(2-phenylpyridine) 이리듬 덴드리머(dendrimer)를 이용하여 4,4-bis(N-carbazolyl)biphenyl과 전자 수송 물질인 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene을 섞어서 제작한 단일층 발광소자는 매우 좋은 특성의 인광소자로 알려졌다[8].

우리는 발광층으로 많이 사용되는 Alq₃를 단일층으로 하여 제작한 발광다이오드에서 정공의 주입을 도와주기 위하여 테플론을 Indium Tin Oxide(ITO)와 Alq₃ 사이에 삽입하여 소자의 발광특성을 측정하였다. 테플론은 테트라플로로에틸렌으로서 탄소와 플루오린원자가 사슬고리로 하여 이루어진 폴리머이다. 테플론은 화학적, 열적, 및 전기적으로 안정하여 섭씨 400도가 넘는 환경에서도 잘 견디며 전기 비저항이 10¹⁸ Ω-cm 이상이다. 이러한 부도체 박막은 정공의 터널링 전류를 증가시킬 수 있다. 테플론 박막을 진공열 증착 방법으로 1-6 nm 두께로 증착한 OLED 소자의 전기 발광 특성을 조사하였다. 또한 전자의 주입을 증가시켜주기 위한 알루미늄 산화막을 발광층과 전극 사이에 증착하여 보았다. 그 결과 전류 및 효율의 증가가 관측되었다.

주사전자현미경(SEM)으로 Si 웨이퍼위에 증착된 테플론 박막의 모폴로지(morphology)를 조사한 결과 수 nm 두께에서 섬유형태의 라멜라가 형성되는 것이 관측되었으며 이들이 전기적 및 발광특성에 영향을 주는 것으로 나타났다.

2. 실험 방법

삼성코닝사의 ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판을 사용하였다. 코팅된 ITO 박막의 두께는 180 nm이며 면저항은 10 Ω/□이다. 패터닝은 리소그래피 방법으로 20 mm × 20 mm의 크기의 유리기판에 폭 2 mm의 ITO 라인 2개를 만들었다. 패터닝된 ITO glass는 크로르포름, 아세톤, 메틸 알코올, 이소프로필 알코올 순서로 60°C 이상의 온도에서 각 용액마다 초음파 세척을 15분 동안 한 후, 질소 가스로 건조시켰다.

진공증착방법으로 소자를 만들었으며 압력은 5×10⁻⁶ Torr 이하로 유지하였다. 테플론, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)의 증착속도는 1-1.5 Å/sec를 유지하여 박막을 형성시켰으며, Al₂O₃는 0.1 Å/sec로 박막을 형성하였다. Al₂O₃의 경우는 Al을 먼저 증착한 후 대기 중에 5분 정도 노출시켜 산화시키는 방법으로 Al₂O₃를 만들었다. 음

극으로는 Al을 사용하였으며, 증착속도는 유기물 손상을 고려하여 1-2Å/sec로 증착한 후, 10 nm 이상에서는 10-15Å/sec로 속도를 증가시켜 증착하였다.

테플론 시료는 알드리치사 제품으로 99.9 % 순도의 파우더를 사용하였다. 주로 플라즈마 코팅 등을 이용하여 파우더와 열을 함께 가하는 방법을 사용하는데 유기물 기판을 가열하게 되어 적절하지 못하다. 우리는 진공열증착법을 이용하여 증착하고 주사전자현미경으로 박막의 모폴로지를 함께 연구하였다. 테플론은 부도체이기 때문에 전자빔에 의한 전자의 축적(charging)을 방지하기 위해서 얇은 금 박막을 코팅하였다.

소자의 구조는 PTFE의 두께를 변화시키며 제작한 ITO/PTFE(0, 1, 2, 6 nm)/Alq₃(60 nm)/Al와 ITO/PTFE(2 nm)/Alq₃(60 nm)/Al₂O₃(0.3 nm)/Al를 제작하였다. 두께는 Quartz Crystal Microbalance(QCM)과 파워 서플라이(HP E3631A)와 진동수측정기(HP 53131A)를 PC에 연결하여 측정하였다.

제작된 소자들의 특성은 source-measure unit(Keithley 236), Spectrometer, pico ammeter(Keithley 487)을 연결하여 측정하였다. 사용된 Photo diode는 전류값을 표준 광원에 보정된 CS-1000 Minolta를 사용하여 측정된 값을 서로 비교, 보정하여 휘도를 나타내었다.

3. 결과 및 논의

테플론 박막의 두께를 1-6 nm로 변화시키며 증착한 ITO/PTFE(0, 1, 2, 6 nm)/Alq₃(60 nm)/Al 구조를 갖는 OLED의 전류밀도-전압을 그림 1에, 휘도-전압 곡선을 그림 2에, 그리고 전류효율 대 전압관계를 그림 3에 나타내었다.

전류밀도는 테플론 박막의 두께가 2 nm에서 가장 크게 증가하였다. 동작 전압도 2 nm에서 가장 낮았으며 발광 휘도 또한 2 nm에서 가장 크게 나왔다. 두께가 1 nm 이거나 6 nm로 두꺼워질 경우에 동작 전압이 더 높아지며 발광휘도가 낮아진다. 이러한 현상은 부도체 박막의 두께에 따른 정공 터널링 전류의 증감으로 설명된다. 테플론은 좋은 부도체로서 에너지 갭이 약 9 eV에 이를 정도로 높다. 따라서 전극에 있는 전하가 터널링 장벽을 뚫고 흐를 확률은 외부에서 걸어주는 전압에 의하여 삼각형 장벽 모형을 이룬다. 이때 터널링 확률은 장벽의 두께와 높이에 관계있다[9, 10]. 즉, 삼각형 장벽의 넓이와 관

계있으며 전극의 페르미 레벨과 유기물의 에너지레벨의 일치도(alignment) 정도에도 관계있다.

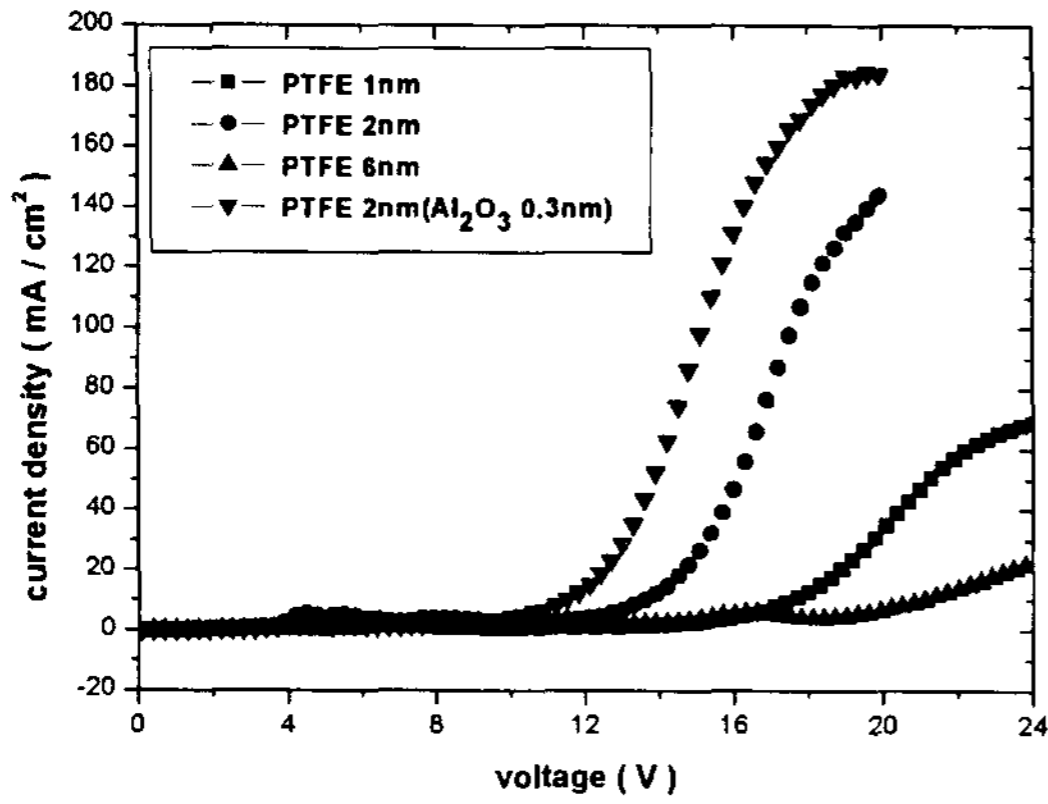


그림 1. ITO/PTFE/Alq₃/Al 소자에서 PTFE 두께 변화에 따른 전류밀도 대 전압 관계. PTFE 2 nm(Al₂O₃ 0.3 nm)은 정공버퍼층으로서 PTFE 2 nm와 전자주입층으로서 Al₂O₃ 0.3 nm 사용한 소자.

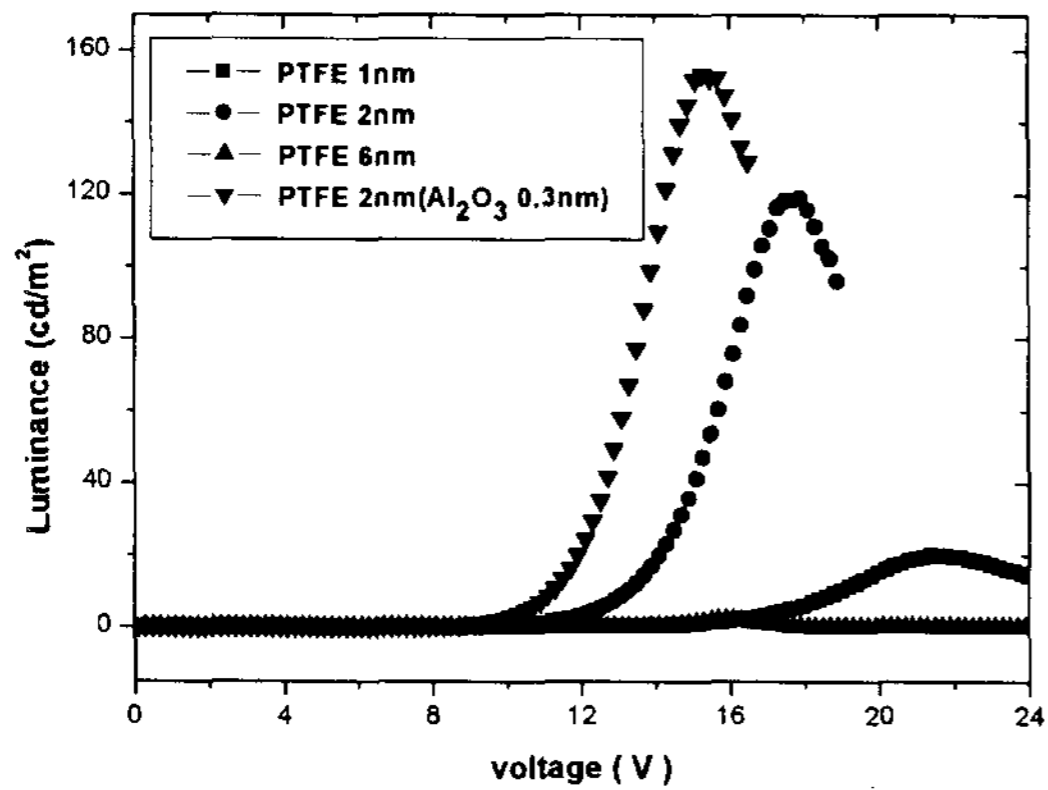


그림 2. ITO/PTFE/Alq₃/Al 소자에서 PTFE 두께 변화에 따른 휘도 대 전압 관계. PTFE 2 nm(Al₂O₃ 0.3 nm)은 정공버퍼층으로서 PTFE 2 nm와 전자주입층으로서 Al₂O₃ 0.3 nm 사용한 소자.

테플론에 의한 정공의 터널링 모델에서는 두께가 2 nm에서 터널링 전류가 가장 크게 흐르는 결과를 보여준다. 여기에 더하여 전자 주입을 도와주기 위하여 Al 전극을 증착하기 바로 직전에 알루미늄 산화막을 3 Å 증착한 결과 전류밀도와 전류효율이 모두 매우 증가하였다. 이는 산화막에 의한 전자 터널링 전류의 증가에 의한 것이다. 위에서 설명한 바와 같이 삼각형 터널링 모델을 도입하면 부도체 박막이 외부 전장의 영향 하에서 터널링 장벽의 역할을 하여 터널링 전류의 증가를 야기한다. 이렇게 됨으로써 전자와 정공의 전류가 함께 증가하여 전하 발란

스가 좋아져서 전류발광효율이 증가하게 된 것이다.

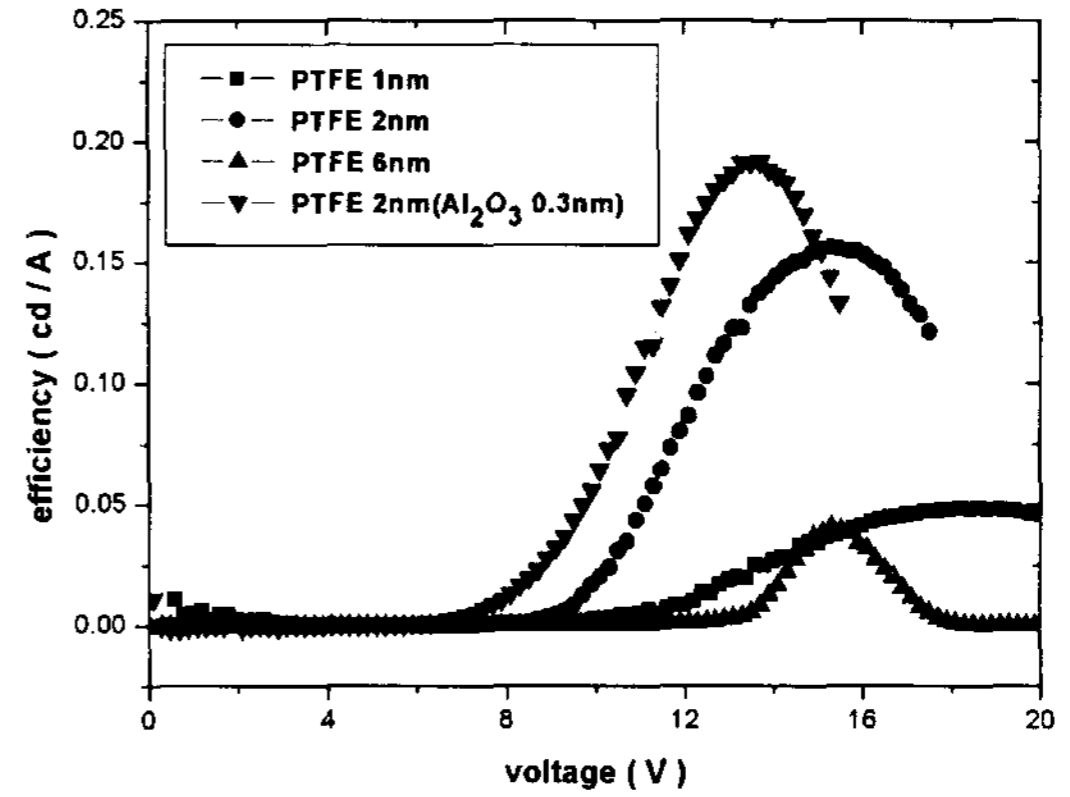


그림 3. ITO/PTFE/Alq₃/Al 소자에서 PTFE 두께 변화에 따른 전류효율 대 전압 관계. PTFE 2 nm(Al₂O₃ 0.3 nm)은 정공버퍼층으로서 PTFE 2 nm와 전자주입층으로서 Al₂O₃ 0.3 nm 사용한 소자.

이들 소자의 발광스펙트럼을 측정하여 그림 4에 보였다. 테플론 두께 변화에 관계없이 발광 최대치는 525 nm에서 나타났으며 Alq₃의 스펙트럼과 동일하였다.

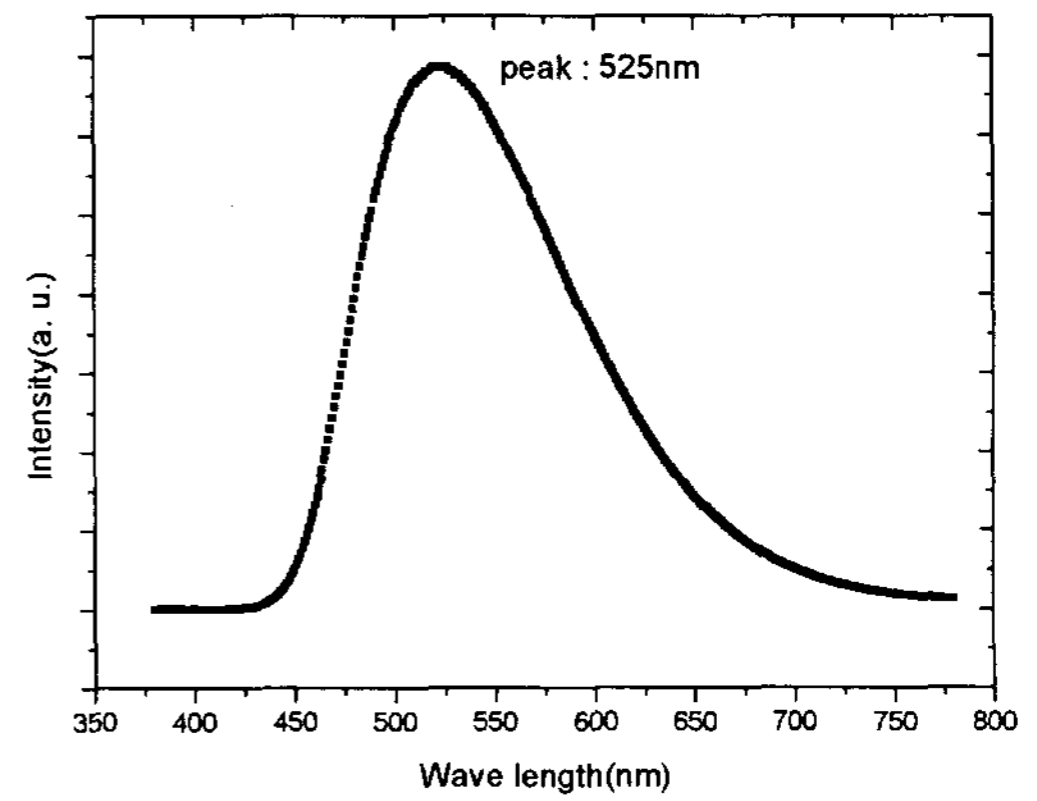


그림 4. ITO/PTFE/Alq₃/Al 소자의 발광스펙트럼.

주사전자현미경을 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 증착된 테플론 박막의 모폴로지를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 두께가 두꺼워 질수록 벌레모양의 섬유조직이 보인다. 이를 라멜라(lamellar)라고 부르는데 테플론과 같은 폴리머 박막이나 덩어리에서 흔히 발견되는 조직모양이다. 이는 열역학적으로 폴리머가 형성되는 과정에서 폴리머 사슬들의 겹쳐지는 현상(chain folding)으로서 잘 알려져 있다. 즉, 증발되어 날아온 모노머(결정화의 최소단위)들이 결정의 최전방으로 확산하여 핵생성이 되면서 결정화가 이

루어지는 과정에서 chain folding이 일어나며 섬유 조직과 같은 길이가 긴 결정이 만들어 진다[10]. 이때 결정면은 길이방향에 수직이 된다. 진공열증착 방법으로 만든 테플론 박막에서도 이러한 라멜라가 형성되는 과정이 두께가 증가되면서 진행되는 것을 볼 수 있다. 1 nm에서는 거의 섬유 조직을 볼 수 없으며 균일한 박막을 보이고, 2 nm 두께에서 라멜라의 길이가 100-200 nm 정도, 직경이 20 nm 정도로서 라멜라끼리의 연결은 아직 약하다. 그러나 3 nm 두께 박막에서는 라멜라들이 연결이 되어 길이가 수 마이크로에 이르는 것도 있다. 7.9 nm의 두께를 가지는 테플론 박막에서는 라멜라 직경이 40-50 nm로 두꺼워 졌으며 평면에서 많이 돌출되어있으므로 거칠기도 매우 증가하였다. 박막으로서의 균일도는 매우 떨어진다.

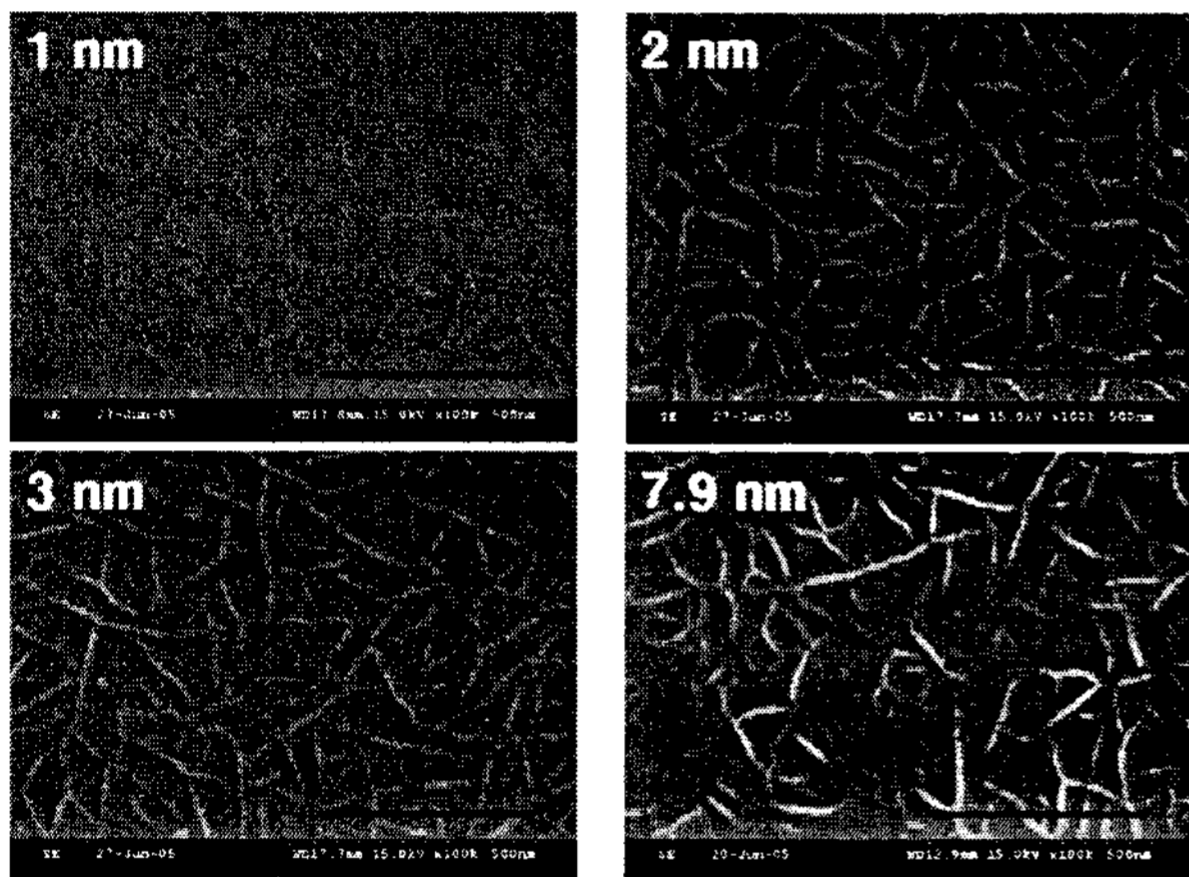


그림 5. 주사전자현미경에 의한 테플론 박막의 micro graph. 테플론 박막은 실리콘 웨이퍼 위에 진공 열증착법으로 증착하였다. 테플론 박막의 두께는 각각 1, 2, 3, 7.9 nm이다.

전기발광 데이터와 같이 비교를 하면 2 nm 두께의 테플론 박막에서 가장 정공의 터널링이 잘 일어났으며 라멜라가 막 형성이 되기 시작하여 길이가 수백 nm 정도가 되는 두께에 해당한다. 더 두꺼워지면 라멜라끼리 연결되어 수 마이크로미터에 이르게 되고 표면으로부터 돌출되어 거칠기가 증가하게 되어 터널링이 잘 일어나지 않게 된다. 이들 박막의 열증착과정에서 열분해된 테트라플로로에틸렌이 화학정량적(stoichiometry)으로 얼마나 완전하게 되었는지 연구할 필요가 있다.

4. 결 론

발광층의 대표 물질인 Alq_3 를 한층(single layer)만 사용하고 정공의 주입을 도와주기위하여 폴리테트라플로로에틸렌(테플론)층을 얇게 증착하여 두께 변화에 따른 소자의 전기적 발광 특성을 측정한 결과 터널링 전류가 두께 2 nm에서 가장 크게 증가하였으며 효율도 최대에 이르렀다. 실리콘 기판에 증착시킨 테플론 박막의 조직을 주사전자현미경을 이용하여 조사한 결과 박막의 두께가 두꺼워 질수록 라멜라가 발달함을 알 수 있었으며 2 nm에서부터 라멜라가 형성되기 시작함을 알 수 있었다. 전자 주입을 도와주는 터널링층으로서 알루미늄산화막을 Alq_3 위에 3 Å 증착한 결과 전류밀도, 발광휘도 및 전류효율이 모두 더 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 순천향대학교 교수 연구년제 지원에 의하여 이루어짐.

참고문헌

- [1] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [2] N.P. Sinha, Y. Misra, L.N. Tripathi, and M. Misra, Solid State Commun., 39, 89 (1981)
- [3] J. Dresner, RCA Rev., 30, 302 (1969)
- [4] J. Dresner and A.M. Goodman, Proc. IEEE, 58, 1868 (1970)
- [5] A.R. Elsharkawi and K. C. Kao, J. Phys. Chem. Solids, 38, 95 (1977)
- [6] P.S. Vincett, W.A. Barlow, R.A. Hann, and G.G. Roberts, Thin Solid Films, 94, 171 (1982)
- [7] J. Kalinowski, J. Godlewski and Z. Dreger, Appl. Phys., A37, 179 (1985)
- [8] T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, D. W. Samuel, S. C. Lo, and P. L. Burn, Appl. Phys. Lett. 82, 26 (2003) 4824
- [9] J. M. Zhao, X. M. Ding, J. M. Zhao, H. Z. Shi, J. He, Z. H. Xiong, H. J. Ding, E. G. Obbard, W. Huang, and X. Y. Hou, Appl. Phys. Lett. 84, 425 (2004).

- [10] S. T. Zhang, X. J. Wang, Y. Q. Zhan, X. Z. Wang, G. Y. Zhong, Z. J. Wang, X. M. Ding, W. Huang, and X. Y. Hou, Appl. Phys. Lett. 84, 2913 (2004).
- [11] U. W. Gedde "Polymer Physics" Chapman & Hall, London, 1995