

논문 16-1-10

무기 박막형 보호층을 이용한 고분자 유기발광 다이오드의 특성 평가

Characterization of the Polymer-based Organic Light Emitting Diode having Inorganic Thin Film Passivation Layer

김훈^{*}, 김광호^{*}, 김재경^{*}, 이윤희^{**}, 한정인^{***}, 도이미^{****}, 주병권^{*}
(Hoon Kim^{*}, Kwang-Ho Kim^{*}, Jae-Kyung Kim^{*}, Yun-Hi Lee^{**}, Jeong-In Han^{***},
Lee-Mi Do^{****}, and Byeong-Kwon Ju^{*})

Abstract

In this study, the inorganic thin-film passivation layer was newly adopted to protect the organic layer from moisture and oxygen. Using the electron beam evaporation system, the various kinds of inorganic thin-films were deposited onto the organic layer and their interface properties between organic and inorganic layer were investigated. In this investigation, the MgO layer showed the most suitable properties, and based on this result, the time-dependent emission properties were estimated for the OLED with and without passivation layer. In this experiment, we can see that the time-dependent emission properties of MgO passivated OLED had longer life-time compared to non-passivated OLED. Therefore, we can consider that the MgO thin film is one of the most suitable candidates for the thin-film passivation layer of OLED.

Key Words : OLED, Thin film passivation, MgO, Life-time

1. 서 론

유기 전계발광 표시기(유기 EL : Organic Electroluminescent Display)는 1960년대에 연구가 시작되어, 1987년 미국 Eastman Kodak의 Tang에 의해 유기 EL의 휘도화에 관한 논문이 발표된 이후 디스플레이로서 본격적으로 검토되기 시작했다 [1]. 유기물로 제작된 EL 소자는 유기물의 합성 경

로가 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나므로 청색 발광이 용이하고 컬러화가 가능하다. 현재 고휘도, 저소비전력의 실현으로 유기 EL은 액정을 대신하는 차세대 평판디스플레이로서 크게 기대 받고 있다[2]. 이렇게 차세대 디스플레이 시스템으로 각광 받고 있는 유기EL은 그 특성상 온도와 수분에 매우 취약한 특성을 보이고 있다. 이러한 취약성을 보완하기 위한 방법으로 현재는 금속 캔을 유기EL 소자 위에 덮어 씌우는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이러한 방법을 사용하는 경우에도 소자의 실장이 수분 및 습도를 완벽하게 차단하지 못하며, 그 공정 방법이 복잡하다. 또한 차세대 디스플레이 시스템의 하나인 flexible display의 적용은 불가능한 방법이라고 할 수 있다[3]. 투습율 및 산소 투과율을 최소화 하기 위하여 대두되는 박막형 보호 기술에 사용될 수 있는 것은 무

* : 한국과학기술원 마이크로 시스템
(서울특별시 서북구 하월곡동 39-1)
Fax : 02-958-5692
Corresponding Author : hoon@kist.re.kr
** : 고려대학교 물리학과
*** : 전자부품연구원
**** : 한국전자통신연구원
2002년 7월 31일 접수, 2002년 9월 16일 1차 심사완료,
2002년 10월 10일 2차 심사완료

기 박막과 유기 박막으로 구분할 수 있다. 일반적으로 유기물을 박막화 하기 위해 용매류와 유기물을 혼합한 용액을 이용하는 spin-coating 방법이 사용되고 있다[4].

그러나 이러한 spin-coating 방법을 사용하는 경우에는 기판 위에 정의된 유기 박막이 보호층을 유기물로 사용하기 위하여 준비한 용액에 존재하는 용매류에 매우 치명적인 영향을 받게 된다. 따라서 무기 박막형 보호층 개발을 통하여 유기 박막형 보호층의 적용도 기대할 수 있게 된다.

유기 박막을 형성하는 또 다른 방법으로 CVC (Chemical Vapor Condensation) 방법이 있으나, 이러한 방법으로 형성된 유기 박막의 경우에는 그 접합 특성을 향상시키는 기술과 함께 선택적 식각 또는 증착에 관한 기술이 요구되고 있다. 본 연구에서는 유기EL에 치명적인 손상을 주는 수분과 산소로부터 유기 박막을 보호하기 위하여 박막형 보호층 (passivation layer)이 제안되었다. 본 실험에서는 고분자 유기 박막 위에 전자선 증착기를 이용하여 여러 가지 무기 박막을 증착하였으며, 그 계면 특성을 분석하였다. 이러한 계면 특성 분석을 바탕으로 보호층이 있는 고분자 유기 EL과 보호층이 없는 고분자 유기 EL의 수명 특성을 비교 측정하였다.

2. 본 론

2.1 무기물 보호 박막의 기본 특성

수분과 산소로부터 유기 박막을 보호하기 위하여 박막형 보호층 (Passivation layer)의 특성에 관한 연구를 위하여 매우 많은 변수에 대하여 고려되어야 한다. 즉, 박막에 관한 연구를 통하여 매우 이상적인 특성을 지닌 보호 박막을 얻을 수 있다고 해서 이러한 것이 실제 유기EL의 보호층으로 사용될 수 있기까지는 또 다른 방식의 연구가 반드시 진행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 발광층으로 사용한 Poly (vinyl carbazole)을 ITO가 증착된 유리 기판 위에 100nm의 두께로 spin-coating 한 후 전기적 절연 특성이 우수한 무기 박막들을 전자선 증착기를 이용하여 증착하여 유기물과 무기물간의 기본적인 계면 특성을 확인하였으며, 이러한 결과를 기반으로 보호 박막이 적용된 유기EL의 전기적 특성을 확인하였다.

2.2 무기 보호 박막의 기본 특성

일반적으로 논의되는 하부 발광 방식 (bottom-

type) 유기EL의 가장 기본적인 구조는 유리 기판 위에 애노드인 ITO를 증착하고 각종 기능성 유기 박막 (홀 전도층, 발광층, 전자 전도층) 등을 형성한 후 캐소드가 형성된 구조를 가지고 있다[5,6]. 따라서 박막형 보호층으로 사용되기 위한 가장 중요한 조건 중에 하나가 바로 전기적으로 절연 특성을 가져야 한다는 것이다. 따라서 본 실험에서는 전기적으로 절연 특성을 가지고 있는 무기 박막들을 미리 준비한 고분자 유기 박막이 증착된 기판 위에 전자선 증착법을 사용하여 증착한 후 유기 박막과 무기 박막의 계면 특성을 중심으로 그 사용 가능성을 확인하였다. 우선 본 실험에서 발광층으로 사용한 Poly (vinyl carbazole)을 ITO가 증착된 유리 기판 위에 spin-coating 한 후 표 1에 나타낸 것과 같은 전기적 절연 특성이 우수한 무기 박막들을 전자선 증착기를 이용하여 증착하였다. 각 박막은 표에 나타낸 것과 같은 조건하에서 증착하였으며 기본적으로 300nm의 두께로 증착하였다. 표에서와 같이 TiO₂와 Al₂O₃의 경우에는 증착층의 온도가 100°C 이상으로 매우 높게 나타났다. 따라서 이렇게 온도가 증가하는 경우에는 유기 박막에 치명적인 영향을 줄 수 있으므로 그 두께를 300nm 이하로 제한하였다. 각 박막증착 후의 표면을 그림 1에 나타내었다. 그림에 나타낸 것과 같이 MgF₂의 경우에는 박막에 crack이 발생하였으며, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂의 경우에는 재료의 melting

표 1. 유기박막위에 증착된 무기박막의 종류 및 증착조건.

Table 1. The various kinds of inorganic thin films deposited onto the organic film and their deposition condition.

deposition condition material	initial temperature	working temperature	working pressure	thickness
MgF ₂	21°C	27°C	3.0 × 10 ⁻⁵	300 nm
Al ₂ O ₃	21°C	102°C	2.4 × 10 ⁻⁴	200 nm
MgO	21°C	47°C	1.4 × 10 ⁻⁴	300 nm
CeO ₂	21°C	69°C	1.7 × 10 ⁻⁴	300 nm
TiO ₂	21°C	110°C	6.0 × 10 ⁻⁴	120 nm
ZrO ₂	21°C	110°C	2.0 × 10 ⁻⁴	300 nm
Si ₃ N ₄	21°C	73°C	1.0 × 10 ⁻⁴	200 nm
BN	21°C	90°C	1.0 × 10 ⁻⁴	200 nm

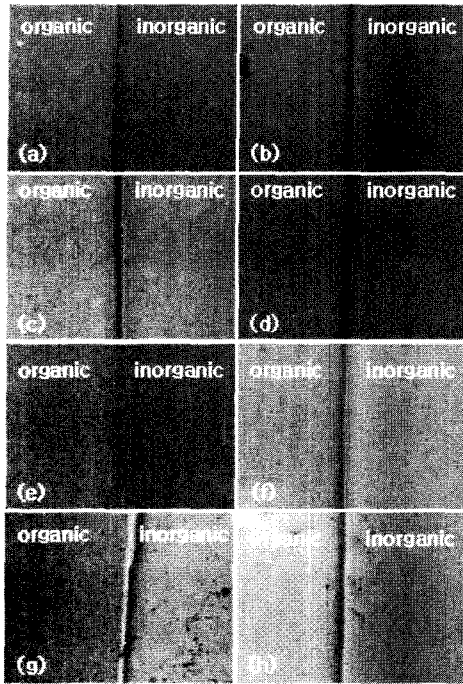


그림 1. 유기 박막위에 (a) MgF_2 , (b) Al_2O_3 , (c) MgO , (d) CeO_2 , (e) TiO_2 , (f) ZrO_2 , (g) Si_3N_4 , (h) BN 박막이 증착된 샘플의 표면 특성.

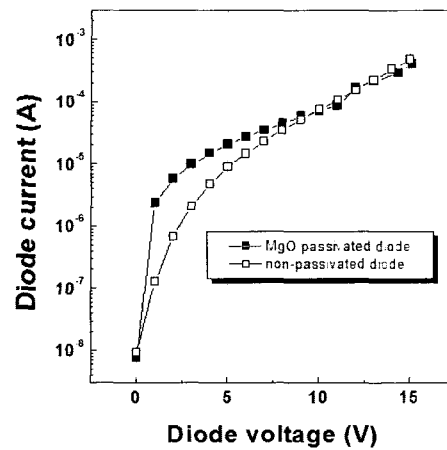
Fig. 1. Surface images of the MgF_2 (a), Al_2O_3 (b), MgO (c), CeO_2 (d), TiO_2 (e), ZrO_2 (f), Si_3N_4 (g), and BN(f), deposited onto the organic film.

point가 높기 때문에 증착시의 온도가 매우 높은 것으로 확인되었다. 따라서 그 증착 두께를 증가시킬 수 없는 단점이 있었다. 또한 CeO_2 , Si_3N_4 , BN의 경우에는 증착 후 유기물에 dark spot이 심하게 발생하는 것을 알 수 있었다. 그러나 MgO 의 경우에는 유기 박막과의 접착 특성도 우수하며, 증착 온도가 낮아 그 두께를 증가시킬 수 있으며, 증착 후 표면에 crack 이나 dark spot과 같은 이상 현상을 보이지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 유기 박막의 보호막으로써 사용하기 위한 무기 박막으로 MgO 가 가장 우수한 특성을 보이는 것으로 판단할 수 있었다.

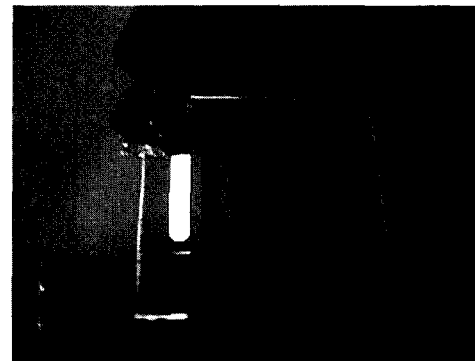
2.3 MgO passivated 유기EL의 특성

유기 박막의 보호막으로써 사용하기 위한 무기

박막으로 가장 우수한 특성을 보이는 MgO 를 고분자 중심으로 제작된 유기 EL의 보호막으로써 사용하고 그 특성을 조사하였다. 본 실험에서 제작된 유기 EL은 하부 발광 방식 (bottom type) 유기EL의 가장 기본적인 구조로 제작되었다. 본 실험에서 사용된 유기 EL의 구조는 애노드로 사용하기 위한 ITO가 증착된 유리 기판 위에 홀 전도층인 Poly (ethylene dioxythiophene)과 발광층인 Poly (vinyl carbazole)을 각각 50 nm, 100 nm의 두께로



(a)



(b)

그림 2. MgO 보호층의 존재 유무에 따른 (a)전류-전압 특성 및 (b) MgO 보호층이 있는 유기EL의 발광 사진.

Fig. 2. The current voltage characteristics of the OLEDs with and without MgO passivation layer(a), and light emission pattern of the MgO passivated OLED(b).

spin-coating 하였다. 그 후 캐소드 전극으로 150 nm 두께의 LiAl을 열 증착기(Thermal Evaporator)를 통하여 증착하였다. 증착시에 새도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 길이 13 mm, 폭 2 mm의 캐소드 전극을 형성하였다. 즉, ITO가 코팅된 유리 기판위에 기능성 유기 박막인 홀 전도층과 발광층을 형성한 후 캐소드가 형성된 구조로 제작하였다.

이렇게 제작된 유기EL과 MgO를 보호막으로 코팅한 유기EL의 전류-전압 특성 및 발광 특성을 조사하여 보았다. 전류-전압 특성의 측정에는 Keithley 237 measure unit을 사용하였으며, Minolta luminance meter LS-110을 사용하여 소자의 밝기를 측정하였다. 보호막의 존재 유무에 따른 전류-전압 특성은 그림-2(a)에 나타낸 것과 같이 유기EL의 diode 전압에 따른 diode 전류에 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 따라서 유기 박막과 캐소드 전극이 유기EL 소자의 보호막으로 사용할 MgO의 증착에 의해 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있으며, MgO를 유기EL의 보호막으로써의 사용 가능성을 확인할 수 있었다. 그림-2(b)에 MgO를 보호막으로 사용한 소자의 전류-전압 측정 시 나타난 발광 특성을 나타내었다. 이 때의 밝기는 약 100 cd/m² 로써 MgO를 보호막으로 사용한

는 공정에 의해 유기 박막과 캐소드 전극이 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

이렇게 제작된 MgO로 보호된 유기EL의 수명 특성을 조사하여 그림-3에 나타내었다. 보호막의 존재 유무에 따른 특성을 보다 정확히 나타내기 위하여, 수명 측정 초기의 밝기를 100 cd/m²로 정의하였으며, 이 때의 diode 전류가 절반 이하로 감소하며 그 밝기가 50cd/m² 이하로 감소되는 시간까지를 나타내었다. 이러한 밝기의 반감기 측정치를 통하여 비교한 결과, 보호층이 없는 유기EL의 경우에는 반감기가 약 40분으로 매우 짧은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 발광층인 유기 박막과 캐소드 전극인 LiAl alloy가 대기중에 포함되어 있는 수분과 산소에 취약하기 때문에 나타나는 결과이다. 이에 비하여 MgO 보호층이 증착된 소자의 경우에는 보호층이 없는 소자에 비하여 매우 긴 약 25시간의 반감기를 가지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 유기EL의 보호를 위하여 현재 사용되고 있는 SUS로 제작된 캔 형태의 구조체를 이용한 소자의 수명 특성과는 비교하기 어려운 결과이지만, 상기에서 서술한 것과 같은 유기 박막과 캐소드 전극이 가지고 있는 수분과 산소에 대한 취약성이 현저히 개선된 것으로 생각할 수 있다. 따라서 유기 박막 및 일함수가 낮아서 대기중에서 쉽게 그 성질이 변화되는 박막의 보호층으로써 MgO가 매우 이상적인 무기 박막형 보호층 중 하나라고 할 수 있으며, 이러한 무기 박막은 진공 증착이 가능하고 그 증착 조건 및 박막 자체가 유기 소자에 미치는 영향이 매우 적은 매우 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

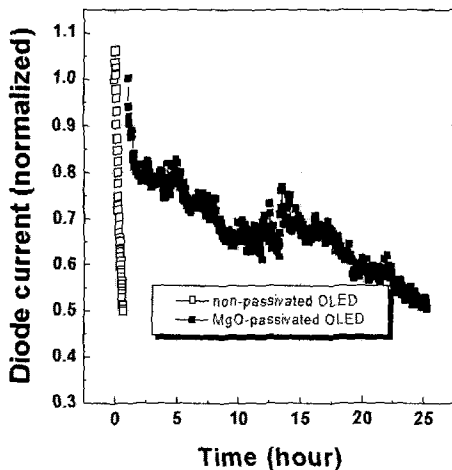


그림 3. MgO 보호층의 존재 유무에 따른 시간-전류 특성.

Fig 3. The time-current characteristics of the OLEDs with and without MgO passivation layer.

3. 결론

본 실험에서는 수분 및 산소로부터 유기EL의 보호를 위하여 무기 박막형 보호층의 적용이 제안되었다. 전자선 증착기를 이용하여 여러 가지 무기 박막을 유기 박막위에 증착하였으며, 그 계면 특성을 분석한 결과, MgO 박막과 유기 박막과의 계면 특성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 또한, 보호층이 없는 고분자 유기발광 다이오드에 비하여 MgO 보호층이 있는 소자의 경우에는 그 수명 특성이 현저히 개선된 것을 알 수 있었다. 따라서 유기 EL을 위한 무기 박막형 보호층으로써 MgO의 활용 가능성을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과를 바탕으로 유기 박막형 보호층의 개발도 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 중소기업 거점 사업인 고효율 장수명 유기EL 소자 및 핵심부품 소재 기술 개발 사업과 정보통신 연구개발사업인 플라스틱 유기 반도체 EL passivation 기술 개발 사업, 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 지능형 마이크로시스템개발사업(<http://www.microsystem.re.kr>)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다. ; 과제협약번호 MS-01-325-01.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol 51, p. 913, 1987.
- [2] 박용필, 고영혁, 강희조, "평판 디스플레이의 시장 전망 및 전략", 전기전자재료학회, 15권, 1호, p. 22, 2002.
- [3] H. Kubota, S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, T. Miyake, M. Tsuchida, I. Ohshita, and T. Tohma, "Organic LED full color passive matrix display", J. of Luminescence, Vol. 87-89, p. 56, 2000.
- [4] 정태형, "전기발광 고분자 소재 및 소자", "Polymer Science and Technology", Vol. 7, No. 6, 1996.
- [5] 이상윤, 김태완, 최종선, 김영관, 김정수, "다층막 구조를 이용한 유기 EL 소자의 제작과 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 1997춘계학술대회논문집, p. 249, 1997.
- [6] 노병규, 강명구, 오환술, "다층 구조 백색 유기 발광 소자의 제작 및 특성 분석에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 15, No. 5, p. 429, 2002.