

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조에서 MEH-PPV농도에 따른 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성

공수철 · 백인재 · 유재혁 · 임현승 · 장호정 · 장지근*

단국대학교 전자공학과

The Electrical and Optical Properties of Polymer Light Emitting Diode with ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al Structure at Various Concentration of MEH-PPV

Su Cheol Gong, In Jea Back, Jae Hyouk Yoo, Hun Seung Lim,
Ho Jung Chang, and Gee Keun Chang*

Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan-Si 330-714, Korea

초 록: 패터닝된 ITO/Glass 기판위에 정공수송층으로 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate))를 발광층으로 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylvinylene))을 사용하여 스핀코팅법으로 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조의 고분자 유기전계 발광소자 (polymer light emitting diode, PLED)를 제작하였다. MEH-PPV 용액의 농도(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.5 wt%) 변화를 변수로 하여 제작된 PLED 소자의 전기·광학적 특성 변화를 조사하였다. MEH-PPV의 농도가 0.5~0.9 wt%에서 가장 양호한 전기·광학 특성을 보여 주었다. 한편 1.5 wt%의 고농도의 MEH-PPV를 갖는 PLED 소자에서는 전류와 휘도 값이 크게 감소하였다. 즉, MEH-PPV의 농도가 0.5 wt%일 때 9V 전압 인가시 최고 발광 휘도와 효율은 409 cd/m²와 4.90 lm/W를 각각 나타내었다. PLED 소자의 발광 스펙트럼은 560~585 nm 파장을 갖는 오렌지 계열의 발광을 나타내었다.

Abstract: In this report, Polymer light emitting diodes (PLEDs) with an ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al structure were prepared by spin coating method on the glass substrate patterned ITO (indium tin oxide), using PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) as the hole transfer material and MEH-PPV(poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylvinylene)) having a different concentration (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.5 wt%) as the emitting material. The electrical and optical properties of the prepared PLED samples were investigated. The good electrical and optical properties were observed for the PLED samples with a MEH-PPV concentration ranging from 0.5 to 0.9 wt%. However, the current and luminance values for PLED sample with 1.5 wt% of MEH-PPV decreased greatly. The maximum luminance and light efficiency for the PLEDs with concentration of 0.5 wt% MEH-PPV were 409 cd/m² and 4.90 lm/W at 9 V, respectively. The emission spectrums were found to be 560~585 nm in wavelength showing orange color.

Keywords: MEH-PPV, PEDOT:PSS, PLED, Concentration, Luminance, Spectrum

*Corresponding author
E-mail: semicgk@dku.edu

1. 서 론

현재 주로 17인치 이하급에서 양산이 되고 있는 저분자 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED)에 비하여 고분자 유기발광다이오드(polymer light emitting diodes, PLED)는 신뢰성에 다소 문제점을 안고 있어 실용화에 어려움이 있다. 그러나 PLED는 저분자 OLED에 비하여 열적, 기계적 안정성이 뛰어나고 제조공정이 간단하며 대화면 디스플레이로서의 응용은 물론 플렉서블(flexible) 디스플레이로의 응용이 가능하기 때문에 차세대 디스플레이 소자로서 많은 연구가 진행되고 있다^{1,5}. 고휘도, 고효율의 PLED를 개발하기 위해서는 내부 양자효율이 높고 수명이 긴 발광재료의 개발이 우선 이루어져야 하고, 저분자 OLED에서와 마찬가지로 다층 구조의 발광메커니즘의 확립과 각 박막계면에서의 전자-정공의 주입과 이동, 결합이 원활하게 이루어 질 수 있도록 박막 계면에 대한 캐리어 주입 이론과 특성연구가 진행되어야 한다^{2-4,6-8,10}.

본 연구에서는 패터화된 ITO/Glass 기판 위에 정공 수송층으로 PEDOT:PSS과 발광층으로 MEH-PPV를 스핀코팅법으로 증착하여 3층 구조의 PLED를 제작하였다. 제작시 MEH-PPV의 농도변화가 PLED 소자의 전기, 광학적 특성에 미치는 영향에 대해 조사, 연구하였다.

2. 실험방법

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조의 소자를 제작하기 위하여 $8\Omega/\square$ 의 저항을 갖는 ITO (Indium Thin Oxide)/Glass 기판을 준비하였다. 세정된 ITO/Glass 전극은 0.3 mm 폭에 전극간 간격은 0.2 mm로 Photolithograph를 이용하여 패터화하였다. PEDOT:PSS는 Isopro-pylalchole과 1:1(wt%)로 혼합하여 24시간 교반한후 스핀코팅법으로 약 400Å 두께로 코팅하였다. MEH-PPV 유기 발광막은 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.5 wt%로 농도를 조정하였으며 Toluene에 희석하여 발광용 고분자 용액을 제조하였다. 스핀 코팅시 박막의 두께를 결정하는 가장 큰 요인은 용액의 점도와 스핀 코터의 회전속도(R.P.M)이다. 본 연구에서는 농도에 관계없이 박막 두께를 약 800Å로 동일하게 유지하기 위해

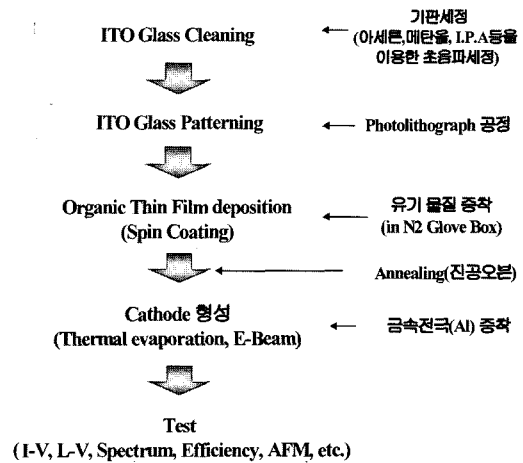


Fig. 1. Fabrication process of the Polymer Light Emitting Diode.

MEH-PPV 농도별로 스핀코터의 회전속도를 다르게 하여 박막을 형성하였다. 상부금속 전극인 AI는 Thermal Evaporation법으로 3×10^{-6} Torr의 고진공 상태에서 1200Å 두께로 증착하여 PLED 다이오드를 제작하였다. PLED 소자 제조는 O_2 와 H_2O 의 영향으로부터 보호하기 위하여 N_2 를 주입한 상태의 glove box 안에서 이루어졌다. 제작된 박막의 두께는 α -step profile-meter를 이용하여 측정하였고, 전기적 특성은 HP4145B semiconductor measurement system을 이용하였으며, 휘도 및 광스펙트럼, 색좌표는 Minolta CS-1000 spectro-radiometer를 이용하여 측정하였다.

Fig. 1에 본 연구에서 제작한 PLED 소자의 제작공정도를 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 제작된 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AI 구조의 PLED 소자 단면 모식도이다. PLED 소자 형성시 PEDOT:PSS과 MEH-PPV 유기 박막의 잔존 용매를 완전히 제거하기 위하여 진공 오븐(oven)에서 발광 유기물의 유리 전이온도 이하인 $70^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 온도로 2시간 동안 열처리를 실시하였다.

Fig. 3은 MEH-PPV의 농도 변화에 따른 전류-전압 (Current-Voltage) 특성 그래프이다. PLED는 전류 구동 소자로서 소자내의 전류-전압 특성은 소

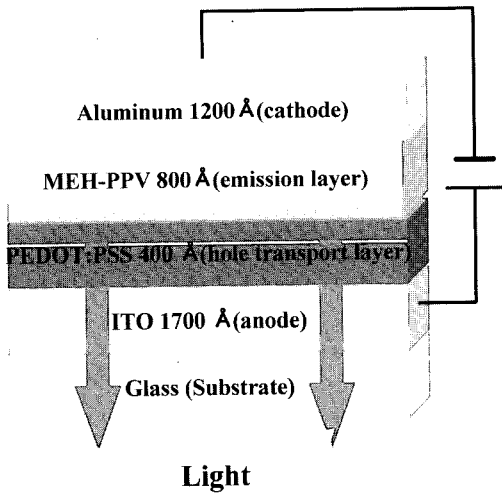


Fig. 2. Cross-sectional schematic diagram of the Polymer Light Emitting Diode.

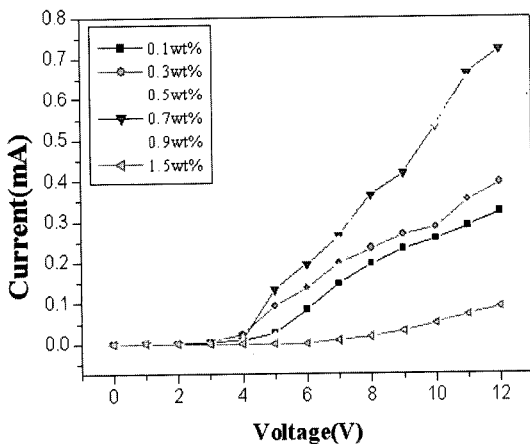


Fig. 3. Current-Voltage characteristics of the Polymer Light Emitting Diode at various concentration of MEH-PPV.

자의 발광특성에 큰 영향을 미친다. 모든 시료에서 임계전압은 약 5 V 전후에서 나타났으며 전압 증가에 따라 전류는 선형적으로 증가하는 경향을 보여준다. 또한 MEH-PPV 농도 범위가 0.7~0.9 wt% 일 때 10 V 전압에서 약 540 μ A의 가장 큰 전류 증가를 가져왔다. 한편 농도가 0.3 wt% 이하 일 때 소자내 전류의 크기는 250 μ A로 감소하였고, 1.5 wt% 일 때 소자내 전류의 크기는 50 μ A로 크게 감소하는 경향을 보였다.

소자내 전류의 크기와 휘도 특성과의 연관성을 알아보기 위해 동일한 시료에 대해 전압 인가에

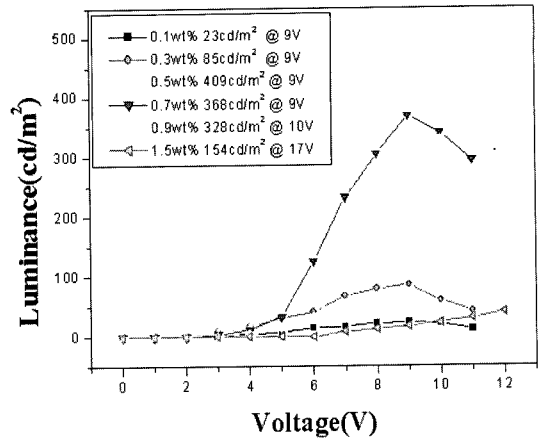


Fig. 4. Luminance-Voltage characteristics of the Polymer Light Emitting Diodes at various concentration of MEH-PPV.

다른 휘도 특성을 조사하였다.

Fig. 4는 MEH-PPV의 농도에 따른 휘도-전압 (Luminance-Voltage) 특성 그래프이다. 전체적으로 전류-전압 특성 곡선과 유사한 경향을 나타내어 초기 발광개시 전압은 약 5 V 근방에서 나타난다. MEH-PPV 농도가 0.5~0.7 wt%의 범위에서 높은 발광을 나타내었으며 최대 휘도는 0.5 wt% 농도에서 9 V 전압 인가시 409 cd/m^2 의 최고 값을 보여주었다. 0.3 wt% 이하와 1.5 wt%에서 작은 휘도 특성을 보인다.

전류-전압 특성과 휘도 특성의 결과로부터 본 연구에서 최적 MEH-PPV 농도가 약 0.5~0.9 wt%로 확인할 수 있었다. 특히 0.3 wt% 이하의 저농도에서 전류와 휘도 값이 저하하는 것은 농도 저하에 따른 전자-정공 엑시톤(exciton)의 형성 확률이 그만큼 작아지기 때문으로 판단된다¹¹⁾. 1.5 wt%의 고농도에서 전류와 휘도 값이 크게 감소하는 것은 MEH-PPV의 농도가 임계값 이상으로 증가할 경우 유기분자들간의 응집력이 커지게 되어 전자와 정공의 원활한 이동과 수송을 방해하거나 또는 농도가 증가시 toluene 용매와 MEH-PPV 분자간의 결합력이 커져 열처리 이후에도 유기 박막 내에 발광을 억제하는 불순물이 존재하기 때문으로 판단된다¹¹⁾.

Fig. 5는 전압인가에 따른 PLED 시료의 발광효율을 나타내는 특성 그래프이다. 발광효율은 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있으며

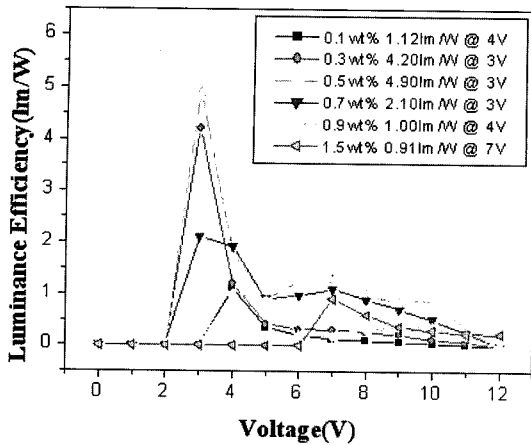


Fig. 5. Luminance efficiency versus input voltage for the Polymer Light Emitting Diodes at various concentration of MEH-PPV.

$$\eta_L = (\pi \times L) / (J \times V) \quad (1)$$

여기서, $J(A/m^2)$ 는 소자내 흐르는 전류밀도, V 는 인가전압, $L(cd/m^2)$ 은 PLED 소자의 휘도 값이다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 발광효율은 휘도에 비례하고 인가전압과 주입전류에 반비례한다. Fig. 5의 특성 그래프에서 발광 휘도는 발광 개시전압 근방의 미소 전류 증가 영역에서 가장 높게 나타났으며 MEH-PPV 농도가 0.5 wt%를 갖는 PLED 소자에서 약 4.90 lm/의 최대 발광효율을 나타내었다. MEH-PPV농도가 0.7~0.9 wt%의 경우 휘도는 높게 나타났으나 발광효율이 감소한 것은 동일 전압에서 전류 증가에 비해 휘도 증가율이 떨어지기 때문이다. 이는 주입된 전류에 비하여 발광에 기여하는 전자와 정공의 재결합율이 떨어지는 것을 의미한다.

Fig. 6은 제작된 PLED 소자의 MEH-PPV 농도에 따른 CIE 색좌표 그래프이고, Table 1에는 이들 색좌표와 발광스펙트럼을 표로 정리하였다. 색 좌표에서 보여지듯이 MEH-PPV는 560~585 nm의 오렌지 계열의 발광을 한다. 또한 MEH-PPV의 농도가 증가할수록 발광은 적색 계열으로 다소 천이(shift)하는 경향을 보였다. 이러한 결과에 대해 M. Zheng, F. Bai, D. Zhu⁹⁾의 보고에 의하면 PPV계 고분자의 경우 농도에 따라 PL(Photo-luminance)의 특성이 변화하는 것과 유사하게 박막(thin film)에서도 농도에 따라 발광 파장이 천이하는 결과를

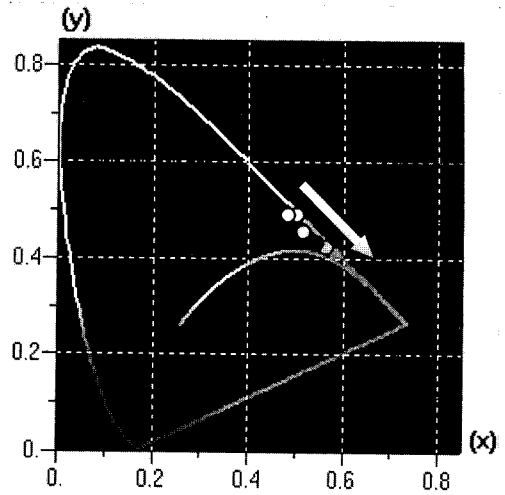


Fig. 6. CIE coordinates chart of the Polymer Light Emitting Diode at various concentration of MEH-PPV.

Table 1. CIE coordinates chart and Emission spectrum of the Polymer Light Emitting Diode.

	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.5
X	0.49	0.50	0.53	0.57	0.57	0.58
Y	0.49	0.49	0.45	0.40	0.42	0.41
파장(nm)	562	568	570	572	579	585

보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 ITO/glass 기판위에 정공수송층으로 PEDOT:PSS을 발광층으로 MEH-PPV를 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al 구조의 PLED 고분자 유기발광소자를 제작하였다. 소자 제작시 MEH-PPV의 농도변화에 따른 전기, 광학적 특성 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MEH-PPV의 농도가 0.5~0.9 wt%일 때 PLED 소자의 전류-전압 및 휘도-전압 특성이 가장 우수하게 나타났다. 9 V 전압 인가시 최대 전류 및 휘도는 약 500 μA 와 409 cd/m^2 이었다.

2) 0.5 wt%의 MEH-PPV 농도에서 PLED 소자는

약 4.90 lm/W의 가장 우수한 발광효율을 보여주었다.

3) PLED 소자는 560~585 nm의 파장을 나타내어 오렌지 계열의 발광을 하며 MEH-PPV의 농도가 증가할수록 적색 계통으로 다소 천이(shift)하는 경향을 보인다.

4) PLED 소자 제작시 가장 적절한 MEH-PPV 농도는 0.5~0.9 wt%로 유지할 때 가장 양호한 전기·광학 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI 04-01-02)의 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. 신동찬, "OLED 소자의 광학특성 향상기술", 인포메이션 디스플레이, 제5권, 제4호, pp. 13-17 (2005).
2. T. P. Nguyen, P. Le Rendu, P. D. Long, S. A. De Vos, "Chemical and thermal treatment of PEDOT:PSS thin films for use in organic light emitting diodes", Surface and Coating Technology, 180-181, pp. 646-649 (2004).
3. M.K. Kim, D. I. Kim, et al., "The Investigation of Photolithographic Patterning Methode for Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs)", Asia Display/IMID'04 DIGEST, pp. 592-594 (2004).
4. 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).
5. K. H. Kim, S. I. Kho, J. H. Boo, D. G. Jung, "Lifetime characteristics of Flexible Organic Light Emitting Diodes on PET Substrates with Plasma Polymer BARRIER Layers.", Asia Display/IMID'04 DIGEST, pp. 41-43 (2004).
6. Joseph Shinar, "Organic Light-Emitting Devices - Organic Microcavity Light Emitting Diodes" Springer, AIP press, pp. 103-124 (2004).
7. F. Jonas, J. T. Morrison, "3,4-Polyethylenedioxythiophene(PEDT):Conductive Coatings Technical Applications and Properties", Synthetic Metals, 85, pp. 1397-1398 (1997).
8. 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).
9. M. Zheng, F. Bai, D. Zhu, "Photoluminescence of Poly(1,4-phenylenevinylene) Derivatived in Solution and Film", Poly. Adv. Technol., 10, pp. 476-480 (1999).
10. Jun Seo Noh, Ho Jung Chang, "Preparation and properties of Organic Electroluminescent Devices", J. Microelectronics & Packaging Soc., 9, 1, pp. 9-13 (2002).
11. Joseph Shinar, "Organic Light-Emitting Devices-Polymer Morphology and Device Performance in Polymer Electronics", Springer, AIP press, pp. 156-185 (2004).