

정공 주입층 및 수송층에 따른 고분자 유기발광다이오드의 특성 연구

신상배 · 장호정*

단국대학교 전자컴퓨터공학과

The Properties of Hole Injection and Transport Layers on Polymer Light Emitting Diode

Sang-Bae Shin and Ho-Jung Chang*

Department of Electronics and Computer Engineering, Dankook University

초 록: 본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/PFO:MEH-PPV/LiF/AI의 구조를 갖는 고분자 유기발광다이오드를 제작하여 정공 주입층으로 사용되는 PEDOT:PSS의 두께 변화와 PVK 정공 수송층을 도입하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO:MEH-PPV/LiF/AI 구조를 갖는 고분자 유기발광 다이오드를 제작하여 정공 수송층이 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사, 비교하였다. 실험에 사용된 모든 유기물은 플라즈마 처리된 ITO/glass 기판위에 스픬 코팅법으로 도포하였다. 정공 주입층인 PEDOT:PSS 두께를 약 80 nm에서 50 nm로 감소한 경우 PLED 소자의 휘도는 약 220 cd/m²에서 450 cd/m²으로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 정공 주입층의 두께가 감소할수록 ITO 전극에서 발생한 정공이 보다 쉽게 발광막으로 전달되기 때문이다. 또한 PVK 정공 수송층을 도입한 PLED 소자에서 최대 전류밀도와 휘도는 268 mA/cm²와 540 cd/m²(at 12V)의 값을 각각 나타내었다. PVK 정공 수송층이 도입되지 않은 소자에 비해 전류밀도는 약 14%, 휘도는 약 22%의 특성개선을 나타내었다.

Abstract: We fabricated the polymer light emitting diodes (PLEDs) with ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO:MEH-PPV/LiF/AI structures. The effect of the thickness of PEDOT:PSS hole injection layer (HIL) on the electrical and optical properties of PLEDs was investigated. In addition, PVK hole transport layer (HTL) was introduced in the PLED device, and compared the properties of the PLEDs with and without PVK layer. All organic film layers were prepared by the spin coating method on the plasma treated ITO/glass substrates. As the thickness of PEDOT:PSS film layer decreased from about 80 nm to 50 nm, the luminance of PLED device increased from 220 cd/m²에서 450 cd/m². This may be ascribed to the increased transportation efficiency of the holes into the emission layer of PLED. The maximum current density and luminance were obtained for the PLED device with PVK hole transport layer, showing that the current density and luminance were 268 mA/cm² and 540 cd/m² at 12V, respectively. These values were improved by about 14% and 22% in current density and luminance compared with the PLED device without PVK layer.

Keywords: PLED, PEODT:PSS, PVK, Luminance, Current Efficiency, Hole Injection Layer, Hole Transport Layer

1. 서 론

양극과 음극 사이에 다층의 유기물을 적층하여

가해진 전계에 의해 발생되는 전자(electron)와 정공(hole)의 재결합을 통하여 빛을 내는 자발광형 소자인 유기발광다이오드(organic light emitting

*Corresponding author

E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

diode, OLED)는 저전압 구동, 빠른 응답속도, 얇은 시야각 등의 장점으로 평판디스플레이인 LCD (liquid crystal display), PDP (plasma display panel) 등을 대체할 차세대 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.^{1,3)} OLED는 수 μm의 초박형 화화와 수 g의 초경량화의 소자의 제작이 가능하며 유기물이란 특성으로 플라스틱 기판 등을 이용한 유연성 (flexible) 디스플레이 소자에 적합한 특성을 지니고 있다.^{4,5)} 그러나 이러한 장점에도 불구하고 디스플레이 소자로서 사용되기에에는 신뢰성 및 안정성 등에 대해서 개선해야 할 많은 문제점이 있다. 특히 고분자 유기물을 용액공정(ink-jet, spin-coating 등)을 이용하여 제작하는 고분자 유기 발광다이오드(polymer light emitting diode, PLED)는 저분자 OLED에 비하여 낮은 휘도와 효율 그리고 얕은 수명 등의 단점을 가지고 있다. 용액공정은 진공증착 공정에 비하여 공정이 간단하고, 공정설비 및 공정시간을 단축하여 양산 단가를 낮출 수 있고, 대형화에 적합하기 때문에 근래에는 용액 공정을 통한 PLED 소자에서 휘도, 효율의 향상과 소자의 수명을 개선하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.^{6,7)} PLED 소자의 특성을 개선하기 위해서는 저분자 재료와 같이 고순도, 고성능의 고분자 재료가 개발되어야 하고 원활한 전자와 정공의 수송을 위한 다층 구조의 확립이 필요하다. 지금까지 정공주입층과 정공수송층에 대한 고분자 유기다이오드의 특성평가에 대한 연구는 다수 발표된 바 있다.^{8,9)} 그러나, 정공주입층의 최적두께 확립 및 정공수송층의 도입에 대한 효과를 동시에 측정·평가한 연구에 대해서는 거의 발표된 바 없다.

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조를 갖는 PLED 소자를 제작하여 정공 주입층 (hole injection layer, HIL)으로 사용된 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate))^{10,11)}의 두께 변화에 따른 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 관찰하였다. 또한 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO:MEH-PPV/LiF/Al 구조의 소자를 제작하여 PVK(N-vinylcabazole)^{12,13)} 정공 수송층 (hole transport layer, HTL)의 유, 무에 따른 전기·광학적 특성을 조사하여 다층 구조에서 정공 주입층과 수송층이 소자의 휘도 및 효율에 미치는 영향에 대하여 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

ITO/glass 기판을 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), D.I Water, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 1차 초음파 세정을 실시한 후 photolithography 공정을 통하여 ITO 투명 전극을 2 mm×2 mm 크기로 패터닝을 하였다. 패터닝 된 ITO/glass 기판위에 남아 있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 반도체 공정에 주로 사용되는 SC-1 ($H_2O_2:NH_4OH:D.I = 1:1:5$) 방법을 이용하여 80°C의 온도에서 3분간 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, D. I Water를 이용하여 각각 10분간 2차 초음파 세정을 실시하였다.

양극으로 사용된 ITO 전극 막은 약 150 nm의 두께와 약 $10\Omega/\square$ 이하의 면저항을 갖으며, 광투과도는 약 90% 이상이다. 실험에 사용된 모든 고분자 유기물은 spin-coating 법으로 박막을 형성하였다. 또한 ITO 투명전극과 유기물간의 계면 접합력을 향상시키기 위하여 O_2 gas를 이용하여 40 mtorr 압력에서 100 watt 전력의 RF 강도로 30초간 ITO 전극표면에 대해 plasma 처리를 실시하였다. 정공 주입층으로는 PEDOT:PSS 고분자 물질을 사용하였으며, 스펀코팅 회전수를 2000~6000 rpm으로 변화시켜 약 50~80 nm의 다양한 두께의 정공 주입층 막을 형성하였다. PEDOT:PSS는 내화학성이 우수하여 박막이 유기 용매에 쉽게 손상되지 않는 특성을 가지고 있으며, 표면 거칠기(surface roughness)를 개선시켜 ITO 투명 전극과 유기 박막간의 접합을 용이하게 할 수 있다. 정공 수송층으로는 PVK 물질을 사용하였으며 클로로벤젠(chlorobenzene) 용액에 용해하여 0.1 wt% 농도의 PVK 용액을 제조한 후 3000 rpm으로 20초간 spin-coating하여 박막을 형성하였다. 또한 발광층(emission later, EML)으로는 PFO-poss를 호스트(host)로¹²⁾, MEH-PPV를 게스트 (guest)로¹³⁾ 모두 톨루엔 (toluene)을 사용하여 고분자 용액을 제조하였으며 3000 rpm으로 20초간 spin-coating 하여 발광층을 형성하였다. 유기 박막은 산소와 수분에 취약하여 대기에 노출 시 소자의 특성 저하를 초래할 수 있다. 이러한 외부환경의 영향을 최소화 하기 위하여 모든 유기 박막은 N_2 글로브 박스 안에서 박막을 형성하였다. 전자 주입층(electron injection layer, EIL) 및 버퍼층(buffer layer)으로

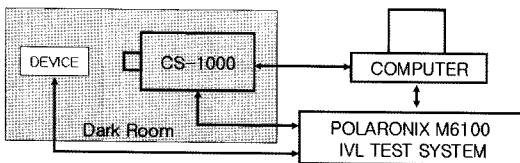


Fig. 1. Measurement system of PLED with Polaronix M6100 and CS-1000.

LiF를, 음극으로 Al을 진공 열 증착(thermal evaporation)법으로 증착하여 다층구조의 PLED 소자를 제작하였다.

그림 1은 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 측정하기 위한 시스템의 개략도이다. 제작된 PLED 소자의 두께는 α -step surface profiler를 이용하여 측정하였고, 전기·광학적 특성은 Polaronix M6100 IVL test system과 CS-1000 spectroradiometer를 이용하여 각각 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEDOT:PSS 정공 주입층의 두께에 따른 PLED 소자의 전기·광학적 특성

그림 2는 제작된 PLED 소자의 구조도이다. 정공 주입층의 두께 변화에 따른 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 비교하기 위하여 PEDOT:PSS 을 50, 55, 60, 70, 80 nm로 박막 두께를 다르게 하여 소자를 제작하였다. PFO:MEH-PPV 발광층은 60 nm, LiF 전자 수송층은 1 nm 그리고 음극인 Al은 120 nm로 각각 증착하였다.

그림 3과 그림 4는 PEDOT:PSS 정공 주입층의

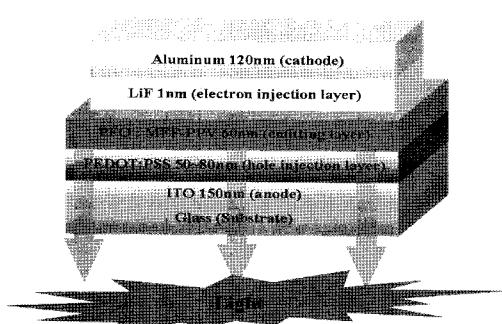


Fig. 2. Cross-sectional structure of PLED with various PEDOT:PSS thicknesses.

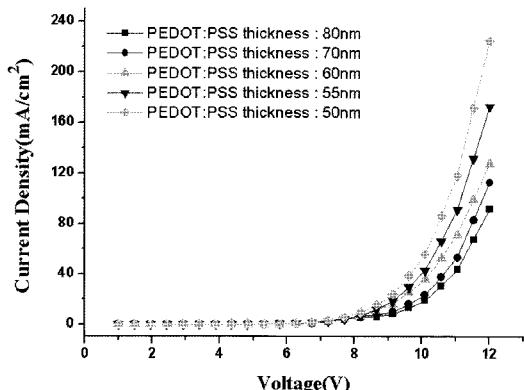


Fig. 3. Current density versus voltages of PLED devices with various PEDOT:PSS thicknesses.

두께 변화에 따른 PLED 소자의 전류밀도-전압과 휘도-전압 특성 그래프이다. 제작된 소자는 PEDOT:PSS의 두께 변화와 상관없이 전류와 휘도는 7V에서 turn-on되기 시작하였다. 또한 PEDOT:PSS의 두께가 감소할수록 전류밀도는 향상되었으며, 휘도 역시 전류밀도에 비례하여 증가하는 경향을 보여주었다. 즉, PEDOT:PSS 두께를 약 80 nm에서 50 nm로 감소한 경우 PLED 소자의 전류밀도와 휘도는 12V 인가전압에서 약 $105 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 와 $220 \text{ cd}/\text{m}^2$ 에서 약 $236 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 와 $450 \text{ cd}/\text{m}^2$ 으로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 정공 주입층의 두께가 감소할수록 ITO 전극에서 발생한 정공이 보다 쉽게 발광 막으로 전달되기 때문이다.

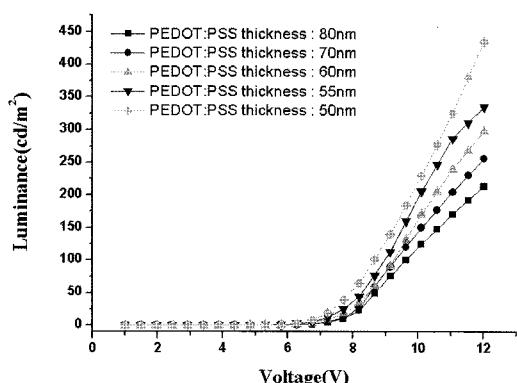


Fig. 4. Luminance versus Voltages of PLED devices at various PEDOT:PSS thicknesses.

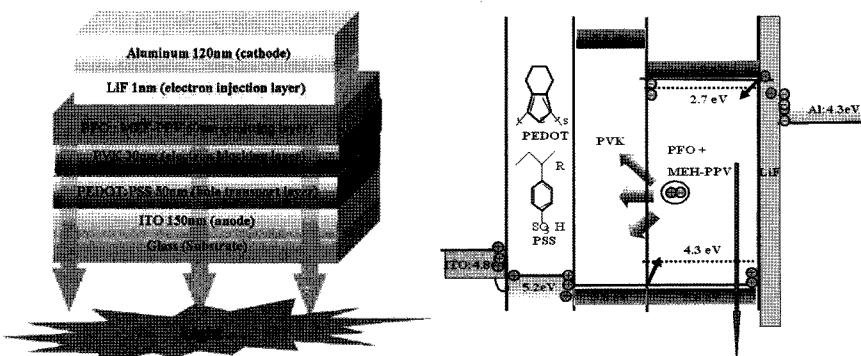


Fig. 5. Cross-sectional structure (Left) and energy band diagram (Right) of PLED with PVK hole transport layer.

Spin-coater의 회전수가 6000 rpm 이상에서의 PEDOT:PSS의 두께는 거의 변화가 없었고 약 50 nm의 정공주입층 두께에서 가장 우수한 전기, 광학적 특성을 나타내었다.

3.2 PVK 정공 수송층의 유, 무에 따른 PLED 소자의 전기·광학적 특성

그림 5는 PVK 정공 수송층이 삽입된 PLED 소자의 구조와 에너지밴드 다이어그램을 보여준다. 정공 주입층인 PEDOT:PSS는 최적화 두께인 50 nm로 코팅하였으며 정공 수송층으로 사용된 PVK 물질의 두께는 약 30 nm를 나타내었다. 일반적으로 정공수송층의 도입은 정공 주입층과 발광층사이의 에너지 장벽을 낮추어 정공 주입효율의 증대를 가져올 수 있다. 본 연구에서는 PVK 정공 수송층의 유, 무에 따른 PLED 소자의 전기·광학적 특성을 조사하고, 전류효율 및 전력효율을 계산하여 정공 수송층의 도입이 PLED 특성에 미치는 영향에 대하여 비교, 분석하였다.

그림 6과 그림 7은 PVK 정공 수송층의 도입 여부에 따른 PLED소자의 전류밀도-전압 및 휘도-전압 특성 그래프이다. 그림에서 보여 주듯이 PVK layer를 도입한 PLED 시료에서 보다 개선된 전기·광학적 특성을 나타내었다. 즉, PVK 정공수송층을 도입한 PLED 소자에서 최대 전류밀도와 휘도는 268 mA/cm² 와 540 cd/m²(at 12V)의 값을 각각 나타내었다. PVK 정공 수송층이 도입되지 않은 소자의 최대 전류밀도와 휘도는 236 mA/cm², 450 cd/m²(at 12V) 의 값으로 PVK 정공 수송층을 도입한 경우 전류밀도는 약 14%, 휘도는 약 22% 특

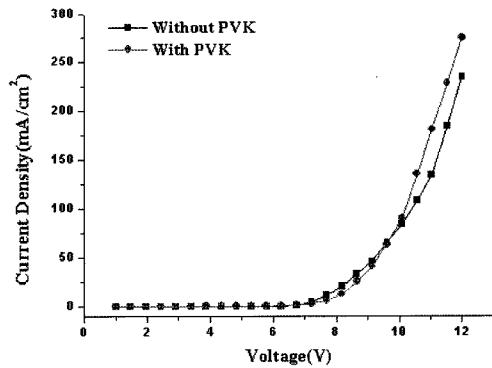


Fig. 6. Current Density versus Voltages of PLED devices with and without PVK layer.

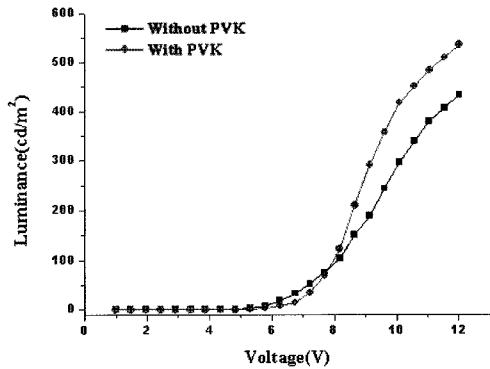


Fig. 7. Luminance versus Voltages of PLED devices with and without PVK layer.

성이 향상됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 PVK 정공 수송층의 도입으로 인하여 PFO:MEH-PPV 발광층 내부로 정공의 원활한 주입이 이루어졌기 때문이다. 또한 정공 수송층은 발광층 내에서 실제

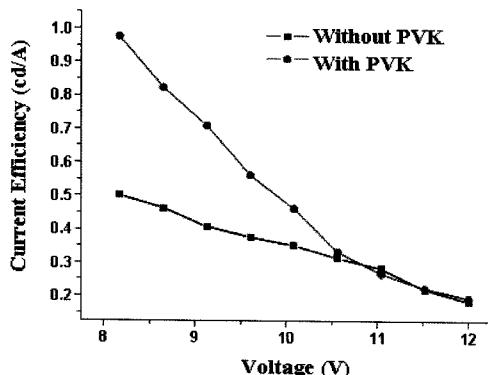


Fig. 8. Current efficiency versus voltages of PLED devices with and without PVK layer.

발광에 기여하는 도편트 (dopant) 물질인 PFO-poss 고분자 물질 보다 LUMO (lowest unoccupied molecular level)이 0.6 eV 에너지 준위가 높기 때문에 발광층으로 유입되는 전자가 ITO 전극 쪽으로 이동하는 것을 방지하는 전자주입 억제층 (electron blocking layer, EBL) 역할을 하기 때문에 발광층 내에서 전자-정공의 재결합 효율을 증대시키는 것으로 판단된다.

그림 8은 PVK 정공 수송층의 유, 무에 따른 PLED 소자의 전압에 따른 전류 효율에 대한 특성 그래프이다. 전류 효율은 제작된 소자에서 유효 효율을 계산하기 위하여 휘도가 약 100 cd/m² 이상에서 계산하였다. 또한 전류 효율은 아래 식(1)식에 의하여 계산되었다.

$$\eta_c [cd/A] = \frac{L [cd/m^2]}{J [A/m^2]} \quad (1)$$

PVK 정공 수송층이 도입된 PLED 소자의 최대 전류 효율은 0.96 cd/A (at 8V)로 PVK 가 도입되지 않은 0.52 cd/A (at 8V)에 비하여 효율이 약 45% 정도 더 높게 나타났다. 그러나 그림에서 보여지듯이 PVK 정공 수송층의 유, 무에 상관없이 전압의 증가에 따라 효율은 지속적으로 감소한다. 이것은 발광막내에서 그림 6에서 보여진 전류 밀도의 증가에 따라 그림 7의 휘도 특성이 비례적으로 증가하지 않고 인가전압과 전류의 증가로 인한 열화 (fatigue)에 따른 전자-정공 쌍 (exiton)이 발광에 기여하지 못하는 소멸발광을 하기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 ITO/PEDOT:PSS/(PVK)/PFO:MEH-PPV/LiF/Al의 구조를 갖는 PLED 소자를 제작하여 정공 주입층인 PEDOT:PSS의 두께 변화와 정공 수송층인 PVK층의 도입에 따른 소자의 전기·광학적 특성을 비교, 조사하였다. PEDOT:PSS 정공 수송층의 두께가 얇아질수록 정공의 주입 특성이 향상되어 소자의 저류밀도와 휘도 특성은 크게 개선 되었다. 또한 정공 수송층인 PVK layer를 도입함으로써 전기·광학적 특성 및 효율의 향상이 이루어 졌다. 이는 PVK 정공 수송층으로 인하여 정공주입층과 발광층사이의 에너지 장벽을 낮추고 전자 억제층 역할을 함으로써 PLED 소자의 특성을 개선시킬 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2006년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, No. 93, pp 913-915(1987).
- Y. Xu, J. Peng, Y. Mo, Q. Hoe and T. Cao, Appl. Phys. Lett., 86, 163502 (2005).
- Y. Xu, J. Peng, J. Jiaxing, W. Xu, W. Yang, and Y. Cao, Appl. Phys. Lett 87, 193502 (2005).
- A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera and M. Tsuchida, IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 10, No. 1, pp 107-114 (2004).
- M. Hack, R. Hewitt, R. Ma and J. J. Brown, IMID'07 Digest, pp58-61, (2007).
- Q. Huang, G. Evmenenko, P. Dutta and J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 125, pp 14704-14705 (2003).
- S. Yang, Z. Xu, Z. Wang and X. Xu, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 16, pp 2529-2531 (2001).
- Y. Hong, and J. Kanicki, IEEE Transactions on electron Devices, Vol. 51, No. 10, (2004)
- T. Woundenbergh, J. Wildeman, P. Blom, J. Bastiaansen, and B. Langeveld-Voss. Adv. Funct Mater, 14, No. 7 (2004)
- F. Zhang, A. Petr, H. Peisert, M. Kunpfer and L. Dunsch, J. Phy. Chem. B, 108, pp 17301-17305 (2004)
- A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A.

- Kabach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, Synthetic Metals, 111-112, pp 139-143 (2000).
12. J. Chung, B. Choi and H. H. Lee, Appl. Phys. Lett., Vol 74, No. 24, pp 3645-3647 (1999).
13. Y. C. Shin, J. H. Song and C. H. Lee, IMID'05 Digest, 1404-1405, (2005).
14. Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang and Y. Cao, Macromolecules, 37, pp 6299-6305 (2004).
15. J. Wang, D. Wang, D. Moses and A. J. Heeger, J. Appl. Polym. Sci., Vol 82, pp 2553-2557 (2001).