

패시베이션 박막이 녹색 유기발광다이오드의 광학특성에 미치는 영향

문세찬¹ · 이상희¹ · 박병민¹ · 피재호² · 장호정^{1,†}

¹단국대학교 공과대학 전자전기공학과

²단국대학교 자연과학대학 분자생물학과

Effects of Passivation Thin Films on the Optical Properties of the Green Organic Light Emitting Diodes

Sae Chan Mun¹, Sang Hee Lee¹, Byung Min Park¹, Jaeho Pyee² and Ho Jung Chang^{1,†}

¹Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan-si, Chungnam 330-714, Korea

²Department of Molecular Biology, Dankook University, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received January 25, 2016: Corrected March 15, 2016: Accepted March 19, 2016)

초 록: 유기발광다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs)는 대형 유연 디스플레이와 발광원으로서는 사물인터넷 (IoT)의 하드웨어 기기 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다. 그러나 낮은 일함수의 금속 및 쉽게 반응하는 유기 재료 자체의 특성으로 인하여 외부환경에 매우 취약한 단점을 가지고 있으며 특히, 수분과 산소에 민감하여 외부와의 접촉 시 성능이 급속도로 저하되는 현상을 나타내게 된다. 이를 방지하기 위해 PVD, CVD, ALD 와 같은 방법으로 보호막 형성 연구를 진행 중에 있지만 복잡한 공정 및 높은 비용의 문제점 등이 있다. 그러므로 외부 환경에 의한 성능 저하를 차단해주는 저렴하고 단순한 공정의 패시베이션(passivation) 박막 기술 개발이 매우 중요하다. 본 연구에서는 유기발광다이오드의 수명 향상을 위하여 스피코팅(spin-coating) 방법으로 녹색 유기발광다이오드 소자 위에 조성비에 따른 패시베이션 박막을 형성한 후 녹색 유기발광다이오드의 휘도특성 변화를 조사하였다. 패시베이션 용액은 poly vinyl alcohol (PVA)를 기반으로 sodium alginate (SA)를 0, 10, 20, 40 wt%의 조성비로 제조하였으며, 40 wt%의 조성비에서 가장 좋은 배리어 보호 특성을 나타내었다. 최종적으로 PVA + SA 용액의 최적화된 패시베이션 보호막을 제작할 수 있었다.

Abstract: The organic light emitting diodes (OLEDs) have been studied as large flexible displays, light source and hard wares of internet of things. However, OLEDs show some drawbacks in terms of external environments due to the low work function of the metals and the reactive organic materials. In particular, the operation functions of the OLEDs tend to deteriorate rapidly by exposing the oxygen and moisture. So as to prevent it, domestic and overseas studies underway in various method such as ALD, PVD, CVD. But it has complex process and high cost. Therefore In order to protect devices from the external environments, it is important to develop the passivation thin films of low-cost and simple process which can prevent the devices from the penetration of the oxygen and moistures. In this study, to improve the reliability, passivation thin films were coated onto the green OLEDs by spin coating method and investigated the changes of the optical properties of the prepared devices at various doping concentrations of sodium alginate (SA). The passivation solutions were synthesized by using polyvinyl alcohol (PVA) host material with a dopant of SA which were added with the amounts of 10, 20 and 40 wt% into the PVA. As a result, the best barrier properties of the OLEDs were obtained for the samples with 40 wt% SA. Finally, the passivation films can be optimized by using the mixture solution of PVA and SA materials.

Keywords: Passivation Film, Polyvinyl alcohol (PVA), Sodium Alginate (SA), Spin Coating, Green Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)

1. 개 요

최근 디스플레이 시장의 대부분을 차지하고 있는 액정디스플레이는 낮은 전력 소비량, 경량화, 박형, 높은 해

상도의 장점을 가지고 있지만 광학적 이방성의 문제로 시야각이 좁으며 천연색의 재현성이 떨어지고 응답속도가 느리다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이 문제점들을 해결해줄 대체품으로 주목 받고 있는 유기발광다이오드는

[†]Corresponding author
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유리나 플라스틱과 같은 기판 위에 용액공정 또는 진공 열증착(thermal evaporation) 장비로 유기물을 적층 한 후 음극과 양극 전극에 전압을 인가하여 발광시키는 광전소자이다. 유기발광다이오드는 백라이트(back light)가 필요 없는 자발광형 디스플레이이며, 초경량, 초박막, 높은 천연색 재현성과 같은 장점들이 있으며 디스플레이 산업뿐만 아니라 IoT (internet of things) 산업의 스마트팜(smart farm)용 조명이나 치료용 웨어러블 조명장치와 같은 다양한 분야에 적용 가능한 높은 잠재성을 가지고 있다.^{1,2)} 그러나 낮은 일함수(work function)의 금속 및 유기재료 자체의 한계 때문에 수분과 산소에 취약하며 수명이 짧다는 단점을 가지고 있어 상용화에 문제가 되고 있는 실정이다.^{3,7)} 이에 외부의 성능저하 요인인 수분과 산소를 막아주는 높은 배리어(barrier) 특성을 한 보호막 형성 기술이 필요하다. 지금까지 산소와 수분과 같은 외부 요인을 차단하기 위하여 금속이나 유리에 흡습제를 부착하여 소자에 캡(cap) 형식으로 밀봉하는 금속-캡 봉지기술을 사용하였다. 이러한 봉지기술의 경우 소자 내부에 존재하는 비활성 기체로 인해 열전도 특성이 나쁘고 복잡한 구조로 인하여 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 결과적으로 높은 배리어 특성, 높은 열전도 특성, 짧은 공정시간과 같은 조건들을 충족시킬 수 있는 페시베이션 공정이 필요하다.^{8,9)} 본 연구에서는 유기발광다이오드에 수분과 산소를 차단하여 수명 연장을 위한 페시베이션 박막층에 대해 구조 및 공정 설계를 하였으며 제작된 소자에 대해 페시베이션 물질의 조성비에 따라 소자의 수명에 미치는 영향을 조사하였다. 기본소자 제작에 있어 정공주입층으로는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)를 사용하였다. 또한 발광층으로는 [poly(9-vinylcarbazole)] (PVK)를 호스트로 사용하였고, Tris[2-phenylpyridinato-c₂,N]iridium(III) (Ir(ppy)₃)를 인광도펀트로 사용하여 용액화 한 후 스핀코팅 방법으로 형성하였다. 또한 전자수송층으로는 TPBi를 전자주입층 및 음극으로는 LiF/Al을 진공열증착 장비로 증착하여 유기발광다이오드 소자를 제작하였다.

최종적으로 유리변형자인 SA의 물질을 PVA 유기물에 혼합하여 조성비에 따른 페시베이션 용액을 스핀코팅 기

법으로 박막을 제작하고 소자의 특성변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

페시베이션 박막을 제작하여 특성을 평가하기 위한 기본소자로써 유기발광다이오드 소자를 제작하였다. 기판으로는 1×1 inch 크기의 ITO 투명 양극 막이 패터닝 된 glass를 사용하였다. 기판 표면에 불순물이 있으면 계단도포성(step coverage)이 생겨, 전극의 단선 및 균일하지 못한 박막이 제작되므로 이를 방지하기 위해 아세톤, 메탄올, IPA를 5분씩 초음파 세정하였다. 잔여 수분은 N₂ 가스를 이용하여 제거한 뒤 100°C에서 10분간 열처리를 진행했다. 세척 후 Ar/O₂에 의한 플라즈마 표면처리를 진행하여 기판의 성질을 친수성으로 변화시키고 홀 주입 에너지장벽을 낮추도록 유도하였다. 전처리한 ITO glass에 정공주입층(hole injection layer)인 PEDOT:PSS (제품명 : CLEVIOS AI 4083)를 6000 rpm으로 35초 동안 스핀코팅하여 박막을 형성하였다. 형성된 박막은 150°C에서 12분간 안정화 열처리하여 수행하였다. 열처리된 PEDOT:PSS 박막층 위에 발광층인 PVK를 호스트(host)로 사용하였으며, 도펀트(dopant)로서 Ir(ppy)₃를 모노클로로 벤젠(monochloro benzene) 솔벤트에 용해시킨 후 100:6 vol% 비율로 혼합한 후 5000 rpm으로 35초 동안 스핀코팅하여 다층구조의 발광층 박막을 형성하였다. 형성된 발광층은 진공 오븐에서 100°C에서 50분간 열처리를 진행하였다. 이후 발광층위에 진공열증착 장비로 버퍼층(buffer layer) 및 전자주입층으로서 LiF와 TPBi 물질을 각각 300 Å, 10 Å의 두께로 증착하였으며, 최종적으로 음극인 Al을 1200 Å 두께로 증착하여 유기발광다이오드 소자를 제작하였다. 한편, 페시베이션 용액 제작은 PVA 물질을 기판으로 SA 유리 변형 물질로 중합반응을 일으키도록 하여 박막 구조의 결함을 최대한 줄이도록 하였다. 페시베이션 용액 합성은 D.I water에 PVA를 8 wt%, SA를 2 wt%로 혼합하여 각각 용해한 후 24시간 교반(stirring)을 진행하였다. 그 후 최적의 페시베이션 박막을 알아보기 위해 PVA와 SA 물질을 혼합하였다. 이때 PVA에 SA를 0, 10, 20, 40 wt% 첨가한 후 교반하여 4종류의 페시베이션 용

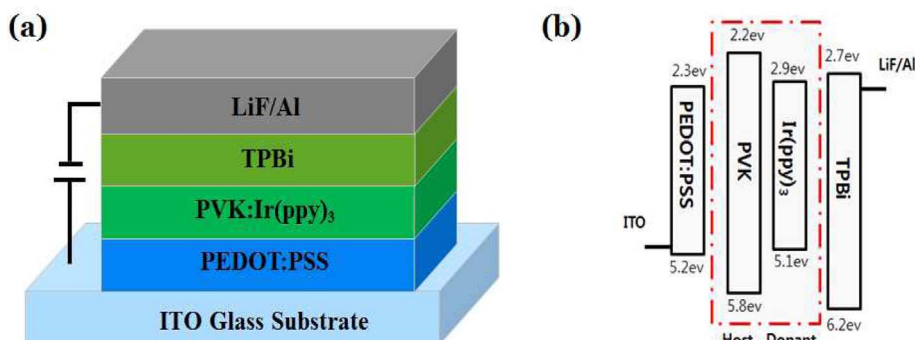


Fig. 1. (a) Schematic device structure and (b) energy band diagram of the green organic light emitting diodes (OLEDs).

액을 형성하였다. 형성된 페시베이션 용액을 녹색 유기 발광다이오드 소자 위 스핀코팅 기법으로 350 nm 두께의 보호막을 형성하고 시간 경과에 따른 소자의 전기적 특성변화를 조사하여 신뢰성 평가를 하였다.

Fig. 1은 녹색 유기발광다이오드의 디바이스 구조 및 에너지밴드 다이어그램을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기발광다이오드의 발광 특성

녹색 발광의 유기발광다이오드 소자의 발광 특성을 측정하기 위해 I-V-L Test System (모델 : Polaronix M6100)을 이용하여 인가전압에 따른 휘도특성을 측정하였다.

Fig. 2는 제작된 유기발광다이오드 소자들에 인가되는 전압에 따른 휘도-전압(Luminance versus voltage, L-V)의 특성을 보여주고 있다. 소자는 7 V에서 turn-on 되기 시작하였으며, 최대 휘도는 12 V의 전압을 인가하였을 때 21,340 cd/m²의 값을 나타내었다.

또한 12 V 이상의 인가전압에서는 소자의 휘도 특성이 크게 저하하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 고전압에서 광특성의 저하는 일반적으로 전류밀도의 증가로 인해 전자-정공 쌍으로 구성된 엑시톤(exciton)의 재결합율이 급격히 저하되는 소광(quenching) 현상으로 설명되고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 페시베이션 보호막의 구성 성분의 첨가비에 따른 소자의 신뢰성 평가에 목적이 있으므로 높은 전압을 주기적으로 인가할 경우 소자의 단락(short) 현상이 일어나 측정이 불가능하게 되는 경우를 예상 할 수 있다. 따라서 페시베이션 보호막이 입혀진 유기발광다이오드 소자에 대해 시간별 측정 편차가 가장 작은 보다 안정적인 발광 특성을 나타내는 10 V의 인가전압에서 시간 경과에 따른 경시변화를 측정하였다. 준비된 as-prepared 녹색 유기발광다이오드 소자의 휘도는 인가전압 10 V에서 약 8150~9617 cd/m² 범위의 특성 값을 나타내었다.

3.2. 페시베이션 박막에 의한 소자의 휘도특성

페시베이션 박막 종류에 따른 유기발광다이오드 소자

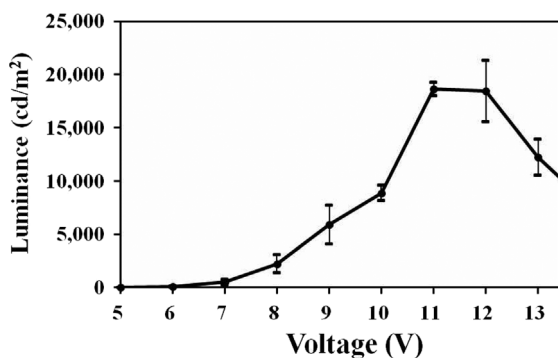


Fig. 2. Luminance versus voltage (L-V) characteristics of as-prepared OLEDs as a function of input voltages.

의 시간경과에 따른 휘도특성 변화를 조사하기 위해 페시베이션 박막용 precursor 용액을 제조하였다. 페시베이션 박막 형성을 위해 순수한 PVA 물질만으로 구성된 용액 샘플과 PVA 물질에 10, 20, 40 wt% 조성비로 SA 물질을 혼합한 후 교반한 4종류의 precursor 용액을 합성하였다. 이후 스핀코팅법으로 유기발광다이오드 음극층 위에 페시베이션 보호막을 형성하였다. 형성된 박막에 대해 SEM (scanning electron microscope) 표면 분석을 통하여 분자간 중합 반응의 확인과 결정 구조 및 형상을 관찰하였다.

Fig. 3 (a)에서는 SA 물질이 첨가되지 않은 순수한 PVA 구성 분자의 스트링(string) 결정체들이 가늘게 분산되어 있음을 알 수 있다. 그러나 PVA 용액에 SA 물질을 10% 첨가한 경우 Fig. 3 (b) 분자 스트링 결정체들이 조금씩 서로 결합되어 결정체 밀도가 증가되는 현상이 관찰되며, 중합반응의 초기 단계임을 알 수 있다. 또한 Fig. 3 (c)와 (d)에서 보는 바와 같이 SA 물질을 20 wt% 이상 첨가한 경우 활발한 중합반응이 일어나서 분자 스트링 결정체들이 서로 응집되어 두꺼운 형태의 결정체로 변화된 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 SEM 분석을 통하여 중합반응이 일어난 현상을 확인 할 수 있었으며, 결과적으로 PVA 호스트 물질에 SA 물질을 40 wt% 첨가한 경우 중합반응이 가장 크게 일어났음을 알 수 있었다. 또한 PVA에 SA 물질의 첨가량을 10 wt%에서 40 wt%로 증가시킬 경우 구성 분자 스트링 결정체가 서로 뭉쳐져 중합반응이 활발히 형성되었으며 결국 이러한 중합 반응의 결과로 생긴 두꺼운 형태의 스트링 결정체 박막구조는 외부로부터의 산소와 수분의 침투를 방어하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.¹⁰⁻¹⁴⁾

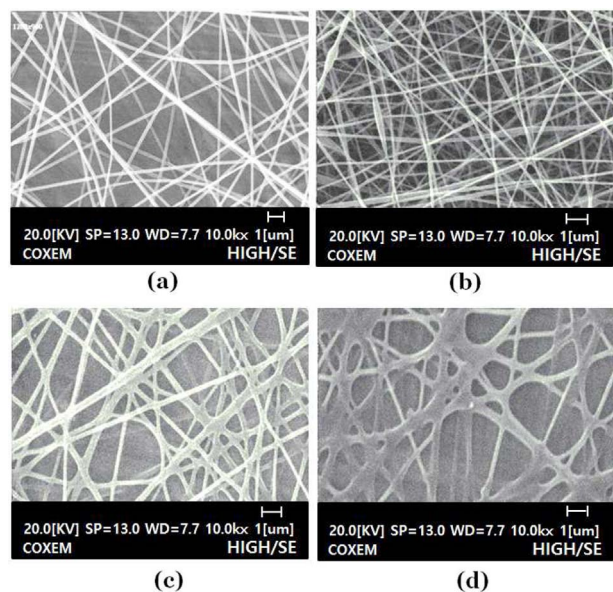


Fig. 3. SEM surface images of passivation thin films coated on OLED devices at various concentrations of SA of (a) PVA (without SA), (b) 10 wt%, (c) 20 wt% and (d) 40 wt% into PVA.

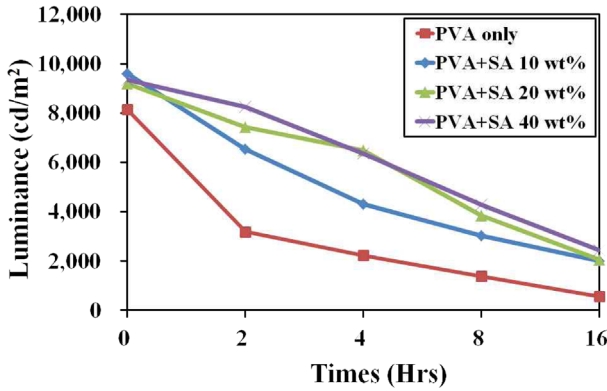


Fig. 4. Luminance changes of green OLEDs with passivation thin films which contain different SA at various exposure times (the input voltage : 10 V).

Fig. 4는 중합반응을 이용한 PVA와 SA 물질을 사용하여 페시베이션 보호막의 적합성을 판단하기 위하여 4종류의 페시베이션 박막을 유기발광다이오드 소자에 적용한 후, 시간 경과에 따른 광학적 특성변화를 조사하였다. 소자는 상온에서 측정하였으며 페시베이션 보호막이 코팅된 소자에 대해 휘도 값을 측정 후, 다시 2, 4, 8, 16 시간 경과한 후 동일한 측정조건에서 휘도 값을 각각 조사하였다. 페시베이션 박막은 4종류로서 PVA 유기 용액만을 사용한 시료[PVA only (without SA)]와 PVA에 10 wt% SA 물질을 첨가한 시료(PVA+SA 10 wt%), PVA에 20 wt% SA를 첨가한 시료(PVA+SA 20 wt%), PVA에 40 wt% SA 물질을 첨가한 시료(PVA+SA 40 wt%)의 4종류의 유기발광다이오드 용액 샘플을 준비하였다. 준비된 용액을 동일한 조건에서 제작된 유기발광다이오드 위에 스펀코팅 기법으로 페시베이션 박막을 코팅한 후 휘도특성을 비교 분석하였다.

Fig. 4는 4종류의 페시베이션 박막을 녹색 유기발광다이오드에 적용시켜 10 V 인가전압에서 시간 경과에 따른 휘도 특성변화를 측정한 결과이다. SA 물질이 첨가되지 않은 순수한 PVA로만 이루어진 소자(PVA only)의 경우 2시간 이후부터 급격한 휘도의 감소가 일어났으며, 16시간이 지난 후 약 571 cd/m²로 약 93%의 휘도 감소가 나타났다. 또한 SA를 10 wt% 혼합한 PVA 페시베이션 보호막의 경우(PVA+ SA 10 wt%) 제작 직후 측정시 약 9617

cd/m²의 휘도 특성이 16시간 후 약 1996 cd/m²의 휘도 감소를 나타내었다. 그러나 PVA 유기물질에 각각 20 wt%와 40 wt%의 SA 물질이 첨가된 보호막의 경우 소자의 휘도는 16시간 후 2054와 2448 cd/m²를 나타내어 다른 시료에 비해 휘도 값의 감소율이 상대적으로 작게 나타남을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 PVA 용액에 SA 물질을 40 wt% 혼합 후 중합반응을 일으켜서 만든 페시베이션 박막의 경우 SA 물질이 첨가되지 않은 순수한 PVA 보호막에 비해 유기발광다이오드 소자는 약 76%의 휘도 유지 비율을 보여줌으로써 신뢰성이 개선됨을 알 수 있다. 이러한 SA 물질이 비교적 다수 첨가된 PVA 계통의 페시베이션 보호막이 우수한 소자 보호특성을 나타낸 것을 Fig. 3에서 나타난 PVA + SA 40 wt%의 SEM 사진에서 중합반응이 활발히 일어나 두꺼운 스트링 결정 구조와 깊은 연관성이 있을 것으로 판단된다. Table 1은 SA 물질의 중량 첨가비가 다른 PVA 계통 페시베이션 보호막을 코팅한 녹색유기발광다이오드 소자의 10 V 인가 전압에서 휘도 특성을 비교한 데이터이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVK와 Ir(ppy)₃의 발광층을 갖는 녹색 발광 유기발광다이오드 소자를 제작한 뒤 페시베이션 박막 종류에 따른 휘도 특성 변화를 조사하였다. 페시베이션 용액은 PVA 호스트 유기물질에 SA를 0, 10, 20, 40 wt%의 중량비로 용액을 혼합하여 제작하였다. PVA 용액에 SA 물질을 40 wt% 혼합한 페시베이션 보호막의 경우 SA 물질이 첨가되지 않은 순수한 PVA 보호막에 비해 10V 인가전압에서 소자의 발광휘도는 처음 특성에 비해 약 76%의 휘도 유지 비율을 보여주어 신뢰성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 PVA에 SA를 10 wt%에서 40 wt%로 첨가량을 증가시킬 경우 구성 분자 스트링 결정체가 활발한 중합반응으로 두꺼운 형태의 스트링 결정체 구조가 형성된 결과와 깊은 연관이 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

This work was carried out with the support of “Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology

Table 1. Luminance properties of green OLED devices with the passivation thin films, which contain the various concentrations of SA materials into PVA as a function of the exposing times (the input voltage is 10 V)

| Exposing Times (hrs) | PVA only (without SA) (cd/m ²) | PVA+SA 10 wt% (cd/m ²) | PVA+SA 20 wt% (cd/m ²) | PVA+SA 40 wt% (cd/m ²) |
|----------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 8152 | 9617 | 9205 | 9337 |
| 2 | 3185 | 6534 | 7434 | 8245 |
| 4 | 2229 | 4298 | 6491 | 6356 |
| 8 | 1386 | 3030 | 3859 | 4276 |
| 16 | 571 | 1996 | 2054 | 2448 |

Development (Project No. PJ010549)” Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

1. J. H. Yoo and H. J. Chang, “Preparation of Polymer Light Emitting Diodes with PFO-poss Organic Emission Layer on ITO/Glass Substrates”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 13(4), 51 (2006).
2. B. M. Park and H. J. Chang, “Preparation of Characterization of White Phosphorescence Polymer Light Emitting Diodes Using PFO:Ir(ppy)₃:MDMO-PPV Emission Layer”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(4), 79 (2011).
3. M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So and A. G. Rinzler, “Low-Voltage, Low-Power, Organic Light Emitting Transistors for Active matrix Displays”, *Science*, 332, 570 (2011).
4. S. Kim, H. J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. S. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I. S. Kee and S. Y. Lee, “Low-Power Flexible Organic Light-Emitting Diode Display Device”, *Adv. Mater.*, 23, 3511 (2011).
5. Y. W. Park, H. J. Choi, J. H. Choi, T. H. Park, J. W. Jeong, E. H. Song and B. K. Ju, “Enhanced Power Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes using Pentacene on CF₄-Plasma-Treated Indium Tin Oxide Anodes”, *IEEE. Electr. Device. L.*, 33, 1156 (2012).
6. G. H. Kim, J. Oh, Y. S. Yang, M. Do and K. S. Suh, “Encapsulation of organic light-emitting devices by mean of photopolymerized polyacrylate films”, *Polymer*, 45, 1879 (2004).
7. J. Jin, J. J. Lee, B. S. Bae, S. J. Park, S. Yoo and K. H. Jung, “Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation”, *Org. Electron.*, 13, 53 (2012).
8. G. H. Kim, J. Oh, Y. S. Yang, L. M. Do and K. S. Suh, “Lamination process encapsulation for longevity of plastic-based organic light-emitting device”, *Thin Solid Films*, 467, 1 (2004).
9. M. D. Clark, M. L. Jespersen, R. J. Patel and B. J. Leever, “Ultra-thin alumina layer encapsulation of bulk heterojunction organic photovoltaics for enhanced device lifetime”, *Org. Electron.*, 15, 1 (2014).
10. S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich and M. E. Thompson, “Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants”, *Org. Electron.*, 2, 53 (2001).
11. J. M. Hohil, A. Bhattacharya and P. Ray, “Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol)”, *J. Polym. Res.*, 13, 161 (2005).
12. C. Tang, C. D. Saquing, J. R. Harding and S. A. Khan, “In Situ Cross-linking of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofibers”, *Macromolecules*, 43, 630 (2010).
13. H. S. Park and K. G. Song, “Preparation of S-keratose/PVA Webs by Electrospinning”, *Text. Color. and Finish*, 17, 45 (2005).
14. S. H. Lee, B. M. Park, Y. G. Jo, J. H. Pyee and H. J. Chang, “Effects of Organic Passivation Films on Properties of Polymer Solar Cells with P3HT:PC61BM Active Layers”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 105 (2014).