

열처리 온도에 따른 ITO/MEH-PPV/Al 구조의 유기 발광다이오드의 특성연구

조종연 · 장호정

단국대학교 전자컴퓨터학부, 전자공학과

Properties of Organic Light Emitting Diode with ITO/MEH-PPV/Al Structure on Heating Temperatures

Jung Yohn Cho and Ho Jung Chang

Department of Electronics and Computer Science, Dankook University, Cheonan-Si, 330-714, Korea

초 록: ITO/glass 기판 위에 발광물질로서 poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV)를 이용하여 스핀코팅법(spin coating)으로 Glass/ITO/MEH-PPV/Al 구조를 가지는 고분자 유기 발광 다이오드를 제작하였다. MEH-PPV 박막형성시 열처리온도에 따른 다이오드의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 열처리 온도를 65°C에서 170°C로 증가함에 따라 유기 발광다이오드의 발광휘도는 10V 인가전압에서 630 cd/m²에서 280 cd/m²로 크게 감소하였다. 또한 65°C에서 열처리한 시료의 경우 약 2 lm/W의 최대 발광효율을 나타내었다. 이러한 결과는 높은 온도에서 열처리시 MEH-PPV 유기 형광층과 전극간의 상호반응에 의한 계면 거칠기의 증가와 새로운 절연층의 형성 등과 관련이 있는 것으로 판단된다.

Abstract: Polymer light emitting diode (PLED) with an ITO/MEH-PPV/Al structure were prepared by spin coating method on the ITO (indium tin oxide)/glass substrates, using poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV) as the light emitting material. The dependence of heat treatment on the electrical and optical properties for the prepared PLED samples were investigated. The luminance decreased greatly from 630 cd/m² to 280 cd/m² at 10V input voltage as the heating temperature increased from 65°C to 170°C. In addition, the luminance efficiency was found to be about 2 lm/W for the sample heat treated at 65°C. These results may be related to the interface roughness and/or the formation of an insulation layer, which is caused by the reaction between electrode and MEH-PPV organic luminescent film layer.

Keywords: MEH-PPV, polymer, heat treatment, organic light emitting diode, spin coating

1. 서 론

고분자 물질은 일반적으로 전기전도성과는 무관한 것으로 알려져 왔으나 1990년 영국 Cavendish 연구소의 Burroughes는 우연히 공액 고분자인 Poly(p-phenylenevinylene)(PPV)에 전기장을 인가할 때 녹색 빛이 나오는 것을 발견하였다¹⁾. 또한 1992년에 Gustafsson는 polyethylene-terephthalate

(PET) 기판 위에 고분자 polyaniline을 하부전극으로 사용하여 높은 효율과 유연성을 갖춘 유기 electroluminescent (EL)의 개발에 성공하였으며, 발광물질로 사용한 유기물질은 PPV의 한 유도체인 MEH-PPV 이었다²⁾. 이러한 고분자 유기 발광 다이오드는 5V 이하의 저 전압구동이 가능하고, 소자구조가 비교적 단순하여 공정 비용의 절감을 기대할 수 있는 차세대 정보디스플레이 소자로서

많은 관심을 받고 있다³⁻⁶⁾. 그러나 보다 높은 효율을 가지는 유기 발광다이오드의 개발을 위해서는 내부 양자효율 (quantum efficiency)이 높고, 수명이 긴 발광물질과 신뢰성 있는 소자구조 및 공정을 개발하여야 한다. 특히 물리-전자적인 측면에서 박막 계면 (interface) 특성과 발광 메커니즘에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 ITO/Glass 기판 위에 MEH-PPV 고분자 물질을 스펀코팅 (spin coating) 방법으로 형성하여, 열처리 온도에 따른 유기 발광다이오드의 전기적, 광학적 특성을 조사, 연구하였다.

2. 실험 방법

Glass/ITO/MEH-PPV/Al의 구조를 가지는 소자를 제작하기 위해 ITO (indium tin oxide)가 코팅된 유리 기판 (면저항: 약 $10\Omega/\square$) 위에 발광층으로 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene) 고분자 물질을 3000 rpm으로 스펀코팅하여 형성하였다. 이를 위해 MEH-PPV 유기물을 톨루엔 (toluene) 용제에 침적하여 약 0.4 wt% 농도로 용해하여 사용하였다. 제작된 MEH-PPV 형광막의 두께는 약 800Å 이었으며, 열처리 효과를 알아보기 위해 65°C~170°C의 온도범위에서 1시간 동안 진공오븐에서 열처리한 후 전기적, 광학적 특성을 조사, 비교하였다. 65°C를 최저 열처리 온도로 설정한 것은 MEH-PPV 고분자 물질의 유리전이온도(glass transition temperature)가 약 65°C로 알려져 있어서 유리전이온도 이상의 열처리가 소자에 가해졌을 때, 소자의 특성변화를 관찰하기 위하여 최저 열처리 온도를 65°C로 설정하였다. 상부전극으로서 알루미늄 (Al) 금속을 진공 열 증착법으로 약 5×10^{-6} torr 에서 증착하였으며, 제작된 유기 발광다이오드의 전류-전압(current-voltage) 특성은 HP4145B semiconductor measurement system을 이용하여 측정하였다. 휘도와 스펙트럼 등의 광학적 특성은 CS-1000 spectro-radiometer를 이용하여 측정하였으며 소자의 두께를 알아보기 위해 α -step profilo-meter를 이용하였다.

Fig. 1에는 제작된 유기 발광다이오드의 단면 구조를 나타내었으며 Fig. 2에는 MEH-PPV 유기 발광물질의 분자구조를 보여주고 있다. 또한 Fig. 3에는 유기 발광다이오드의 제작공정도를 나타내

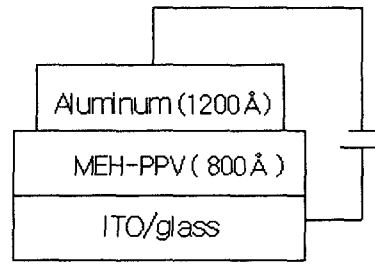


Fig. 1. Cross sectional image of the organic light emitting diode.

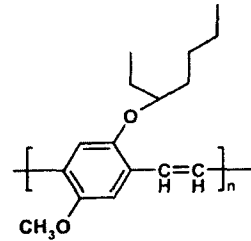


Fig. 2. The chemical structure of MEH-PPV.

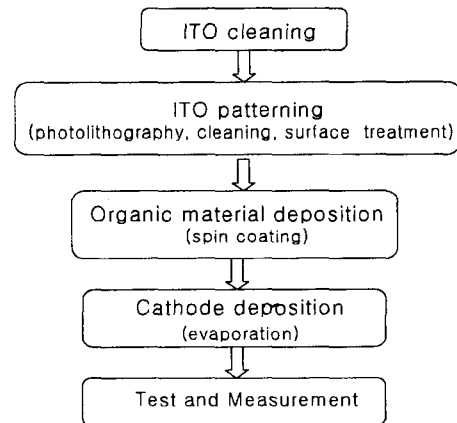


Fig. 3. Fabrication process of the organic light emitting diodes.

었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 유기 발광다이오드의 전류-전압 특성을 측정한 결과이다.

발광 다이오드의 임계전압 (threshold voltage)은 약 4V로 나타났으며 열처리 온도를 65°C에서

170°C로 점차 증가함에 따라 소자내의 전류밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 10V 인가전압에서 발광다이오드의 열처리 온도를 65°C에서 170°C로 증가한 경우 소자내의 전류는 약 470 μA 에서 약 180 μA 로 크게 감소하였다. 또한 80°C 이하의 낮은 온도에서 열처리 한 경우 전압증가에 따른 전류의 증가율 폭이 크게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 소자 내부에서 전류의 증가는 발광다이오드의 휘도 특성에도 영향을 미칠것으로 판단되며, 전압인가에 따른 휘도특성을 측정하였다.

Fig. 5에는 제작된 발광다이오드의 전압인가에 따른 휘도 특성을 측정한 그래프이다. Fig. 4의 전류-전압특성에서 예측한 바와 같이 낮은 온도에서

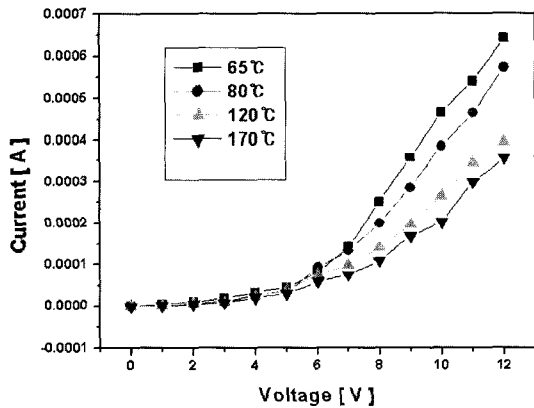


Fig. 4. Current-voltage characteristics of the organic light emitting diodes at various heating temperatures.

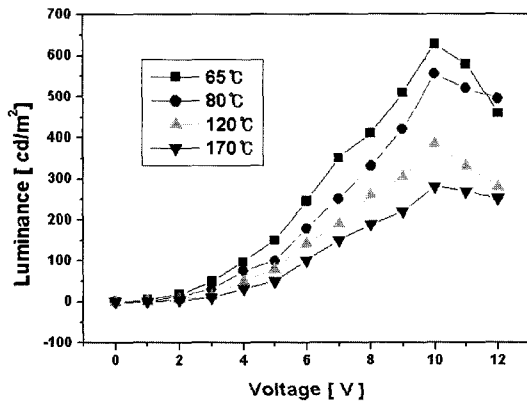


Fig. 5. Luminance-voltage characteristics of the organic light emitting diodes at various heating temperatures.

열처리된 소자일수록 인가전압의 증가에 따라 휘도가 가파르게 상승하였으며 모든 소자가 약 10V의 전압에서 최고 휘도를 나타내었다. 즉, 10V 인가전압에서 열처리 온도를 65°C에서 170°C로 증가한 경우 소자의 발광휘도는 약 630 cd/m^2 에서 280 cd/m^2 로 크게 감소하였다. 한편 10V 이상의 전압이 소자에 가해졌을 경우에는 오히려 휘도가 감소하였다. 이러한 사실은 인가전압이 커짐에 따라 소자내 여기상태 (excited state)에 있는 유기 분자가 불안정한 상태로 존재하거나 이웃하는 분자와 서로 반응을 일으켜 발광 억제부분 (luminescent quenching site)으로 작용하여 소자의 휘도가 감소되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 제작된 유기 발광다이오드에 대해 여러 열처리 온도범위에서 인가전압에 따른 발광효율을 나타낸 그래프이다. 소자의 발광효율은 3V 이하의 전압인가시 낮은 온도에서 열처리를 한 소자일수록 발광효율이 높게 나타났다. 그러나 7V 이상의 전압이 인가될 경우 발광효율은 열처리 온도에 거의 영향을 받지 않았다. 최대 발광효율은 65°C로 열처리한 소자를 1V에서 구동시킬 때 확인되었으며, 그 값은 약 14.7 lm/W 이었다. 또한 최대 휘도를 나타내는 10V 인가전압에서 효율은 약 2 lm/w 1V 이상에서 발광효율이 계속 감소되는 현상은 구동 초기에 캐리어인 전자, 정공의 재결합율이 가장 크게 나타나며, 이후 캐리어들의 재결합율이 점차 감소함을 의미하고 있다.

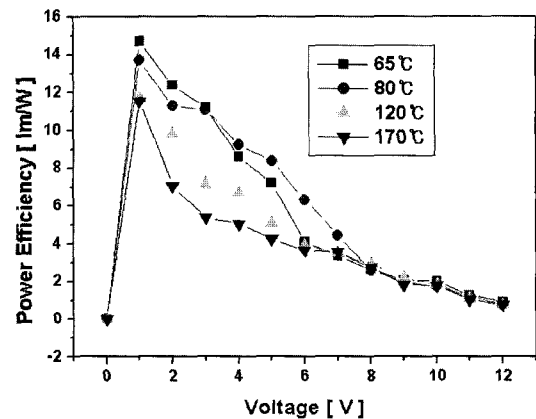


Fig. 6. Power efficiency versus input voltage for the organic light emitting diodes annealed at various heating temperatures.

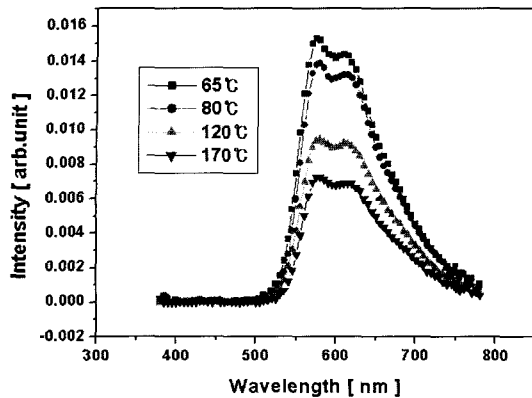


Fig. 7. Emission spectrum of the organic light emitting diodes.

Fig. 7에는 여러 온도에서 열처리한 발광다이오드의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 열처리 온도와 관계없이 최대 발광피크의 파장은 약 580 nm로서 오렌지색 계통의 발광색을 보여주었다.

또한, 열처리 온도가 낮아질수록 발광 세기는 증가하였으며 발광파장의 full width at half maximum (FWHM) 값은 다소 감소하는 경향을 나타내어, 보다 선명한 색상을 가지는 발광 스펙트럼을 얻기 위해서는 65°C의 낮은 온도에서 열처리해야 함을 알 수 있다. 결국, 지금까지 낮은 온도에서 열처리한 고분자 유기 발광다이오드에서 전기적, 광학적 특성이 우수하게 나타난 결과에 대해 열처리 온도가 증가할 경우 ITO와 Al 전극표면과 MEH-PPV의 계면에서 새로운 절연층의 형성이나 표면 거칠기의 증가에 따라 전하 캐리어들을 구속하는 트랩 (trap) 상태가 존재하여 발광영역이 감소되기 때문으로 판단된다^{2,5)}. 본 연구결과에 대한 원인을 밝히기 위해서는 AES, AFM과 TEM 분석 등을 통한 고분자 유기 발광다이오드 계면에서의 물성학적인 추가적인 실험이 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 화합물인 MEH-PPV를 발광물질로 이용하여 ITO/MEH-PPV/Al 구조의 유기 발광다이오드를 제작하고, 열처리에 따른 소자의 전기적, 광학적 특성을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열처리 온도를 65°C에서 170°C로 증가한 경우 10V 인가전압에서 소자의 발광휘도는 약 650 cd/m²에서 280 cd/m²로 감소하였으며 전류는 470 μ A에서 180 μ A로 크게 감소하였다.

2) 열처리 온도와 관계없이 최대 발광피크의 파장은 약 580 nm로서 주홍색(orange-red) 계통의 발광색을 보여주었다.

3) 낮은 온도에서 열처리를 한 소자일수록 발광 효율이 높게 나타났다. 최대 발광효율은 65°C로 열처리한 소자의 경우 1V 인가전압에서 약 14.7 lm/W의 값을 보였으며, 10V 전압인가시 발광효율은 열처리 온도에 관계없이 약 2 lm/W의 값을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, "Surface and interfaces in polymer-based electronics", *Nature*, 347, pp. 539(1990).
2. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Kalvetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* 357, pp. 477 (1992).
3. M. Fahlman, W. R. Salaneck, "Improvement of EL efficiency in polymer light-emitting diodes by heat treatments", *Surface Science*, 500, pp. 904(2002).
4. T. W. Lee, O. O. Park, L. M. Do, T. Zyung, "High efficient polymer light emitting diodes based on poly(phenylene vinylene)s with balanced electron and hole fluxes", *Synthetic Metals*, 117, pp. 249(2001).
5. L. S. Yu, S. A. Chen, "Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light-emitting diodes", *Synthetic Metals*, 132, pp. 81(2002).
6. A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T.M Klapwijk, G. Hadziioannou, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Appl. Phys. Lett.*, 69, pp. 1764 (1996).