반도체디스플레이기술학회지 제16권 제1호(2017년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 1. March 2017.

SiO_2의 첨가를 통한 Polyfluorene계 Polymer-OLED의 발광 동작 개선 가능성

전병주[*]·김효준[**]·김종수[*,**]·정용석[**†]
[*]부경대학교 과학기술융합전문대학원 LED융합공학
[**†]부경대학교 융합디스플레이공학과

Improved On-off Property of SiO_2 Embedded Polyfluorene Polymer-OLED

Byung Joo Jeon[*], Hyo Jun Kim[**], Jong Su Kim[*,] and Yong Seok Jeong[**†]**
[*]Dept. of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School of Science and Technology Convergence, Pukyong National University
[**†]Dept. of Display Science and Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

The effect of weak dielectric silicone dioxide(SiO_2) embedded in polyfluorene(PFO) emitting layer of polymer-based multi structure OLED was investigated. Indium tin oxide(ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)(PFO)/2,2,2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi)/aluminum(Al) structure OLED was fabricated by spin-coating method. Applied electric field causes some effect on SiO_2 in PFO layer. Thus, interaction between polymers and affected SiO_2 might generate electrical and luminance properties change. Experimental results, show the reduced threshold voltage of 6 V(from 23 V to 17 V). The maximum current density was rather increased from 71 A/m^2 to 610 A/m^2 and maximum brightness was also increased from 7.19 cd/m^2 to 41.03 cd/m^2, 9 and 6 times each. Additionally we obtained colour broadening result due to the increasing of blue-green band emission. Consequently we observed that electrical and luminance properties are enhanced by adding SiO_2 and identified the possibility of controlling the emission colour of OLED device according to colour broadening.

Key Words : Organic light emitting diode(OLED), Electroluminescence, Dielectric, SiO_2, Polyfluorene(PFO)

1. 서 론

유기전계발광소자(organic light emitting diode : OLED)는 현재 디스플레이 시장의 대부분을 차지하고 있는 LCD에 비해 상대적으로 빠른 응답속도와 높은 색재현율, 초박형의 두께 및 저렴한 비용 등 다양한 장점이 있어 차세대 디스플레이로 주목 받고 있다[1,2]. 이와 더불어 전도성 고분자로 잘 알려진 polyfluorene(PFO)은 간단한 분자구조와 청색발광을 할 수 있는 넓은 밴드갭(~3.4 eV)을 가진 고분자로써 광전자분야, 광학 등 넓은 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 특히 이와 같은 전도성 고분자를 사용한 OLED는 재료의 특성상 습식 공정에 유리하고, 다양한 형태의 고분자를 화학적 합성을 통해 만들어낼 수 있기에 향후 많은 분야에서의 응용이 기대되고 있다. OLED는 발광층을 중심으로 양단의 두 전극으로부터 주입되는 전자와 정공이 발광층 내에서 서로 재결합하여 여기자(exciton)를 형성하고 다시 붕괴되는 과정을 통해 발광하는 원리를 지닌 소자이다. 그렇기에 OLED는 동작에 있어서

[†]E-mail: jeongys@pknu.ac.kr

전자와 정공이 잘 주입되어야 하는 전류구동의 특징이 매우 중요하며, 이와 더불어 발광하는 빛의 추출 역시 중요한 요소이다. 전류구동 특징을 개선하기 위한 기술로는 계면에 존재하는 전위장벽의 차이를 낮추는 것이 핵심사항으로 알려져 있다. 발광층과 전극사이에 전하주입층을 추가하여 계면에서의 전위장벽 차이를 낮추거나, 일함수가 작은 cathode를 사용하는 방법, cathode와 발광층 사이에 얇은 유전체층(LiF)을 추가하거나[3-5], 전극에 유전체층(LiF)을 도핑하여 이용하는 방법이 보고되었다[6]. 발광하는 빛의 추출을 증대시키는 방법으로는 발광층과 공기 사이의 굴절률 차이를 줄여 반사를 억제하거나, 반대로 반사가 가능한 입자를 소자에 추가하거나 계면에 nano-patterning을 하는 방법을 통해 반사를 통한 광 추출 확률을 증가시키는 방법 등이 있다[7,8]. 반사하는 입자를 추가할 경우 입자의 크기, 표면상태, 분산 정도에 따라 각기 다른 결과를 나타낼 것으로 생각된다. 아울러 표면반사 이외의 광학적인 특징을 보이지 않는 순수한 강유전체인 $BaTiO_3$를 사용한 선행연구에서 $BaTiO_3$는 소자의 J-V 특성 개선 및 green으로의 down-conversion 효과를 보였다[9]. 이에 본 연구에서는 강유전체인 $BaTiO_3$와 대비되는 약유전체인 silicone dioxide(SiO_2)를 사용하여 약유전체가 소자의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험에 사용된 재료

실험에 사용된 소자는 indium tin oxide(ITO)/poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/poly (9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO)/2,2,2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole)(TPBi)/aluminum(Al)의 양극성 다층구조로 하였다. Anode로 사용된 ITO glass는 30 Ω/sq의 면저항 값을 가지는 1 T 두께의 ITO glass를 사용하였으며, cathode는 일반적인 전극재료인 99.999%의 순도를 지닌 Al을 사용하였다. 발광층의 재료인 PFO는 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 추가적인 정제과정 없이 그대로 사용하였다. SiO_2는 유전상수가 5 정도로 약유전체이며, 실험에는 평균입자의 크기가 10 nm 이하의 fume형태의 SiO_2를 사용하였다. Chloroform을 용매로 하여 PFO 고분자를 1 wt%의 농도로 제작하고 이를 기준으로 SiO_2는 PFO 대비 10 wt%를 첨가하여, SiO_2가 들어있지 않은 순수한 PFO 용액과 비교하여 실험을 진행하였다. PEDOT:PSS는 Clevios사의 AI4083을 구매하여 isopropyl alcohol(IPA)와 1:1로 혼합하여 정공수송층(hole transport layer : HTL)으로 사용하였다. TPBi는 methanol과 교반하여 전자수송층(electron transport layer : ETL)으로 사용하였다. Fig. 1에 완성된 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 나타내었다.

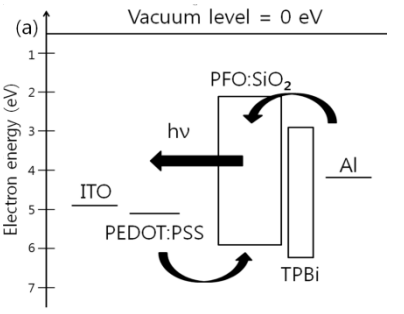

Fig. 1. Energy band diagram of ITO/PEDOT:PSS/PFO:SiO_2/TPBi/Al OLED device.

2.2 소자의 제작 및 측정

소자의 제작은 15 mm x 15 mm 크기의 ITO-glass를 acetone, ethanol, IPA 순으로 각각 10 분씩 초음파 세척을 하고, 고순도의 질소 가스로 불어내어 건조하여 기판을 준비하였다. 다음으로 소자의 정공주입 향상과 표면 평탄화 및 불순물 제거를 위해 산소 플라즈마 처리를 10 분 동안 진행하였다. 준비한 기판에 PEDOT:PSS, 발광층, TPBi를 spin-coating하고 5 x 10^{-6} Torr의 고진공 환경에서 Al cathode를 진공 증착하여 최종소자를 완성하였다. Alpha-step을 통해 PEDOT:PSS층은 70 nm, PFO층은 50 nm, TPBi층은 10 nm의 두께로 각각 측정되었다. PFO발광층에 SiO_2가 첨가되더라도 층의 두께에는 영향이 없는 것으로 확인되었다. 제작된 소자의 발광층 내 SiO_2유전입자의 존재를 확인하고자 Agilent사의 Cary 600 fourier transform infrared 분광기(FT-IR spectroscopy)를 이용하여 발광층에서의 유전입자를 확인하였고, Perkin Elmer사의 Lambda 40 UV-Vis spectrometer로 흡수스펙트럼을 측정하여 SiO_2의 첨가로 인한 PFO의 특성변화 유무를 확인하였다. 그리고 소자의 전기적 특성은 Keithley사의 2400 sourcemeter를 이용하여 측정하였으며, Minolta사의 CS-2000 spectroradiometer를 사용하여 소자의 광발광인 photoluminescence(PL)특성과 전기발광인 electroluminescence (EL) 특성을 동시에 측정하였다.

3. 결과 및 분석

소자의 특성을 측정하기에 앞서 발광층에 첨가한 SiO_2 성분의 존재를 확인하고자 FT-IR 분광법을 통해 PFO, SiO_2와 PFO:SiO_2를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 선행연구결과에 의하면 Si-O-Si 결합의 흡수대역은 약 1000 - 1200 cm^{-1}이며[10], 이는 Fig. 2-(b)와 유사한 결과임을 확인 할 수 있었다. 이를 토대로 유전입자가 분산된 발광층을 측정한 Fig. 2-(c)에서 나타나는 약 1100 cm^{-1}의 흡수가 Si-O-Si 결합에 의한 것이라고 판단된다. 발광층 내 SiO_2의 분산 정도

는 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)를 통해 고르게 분산되었음을 확인하였다.

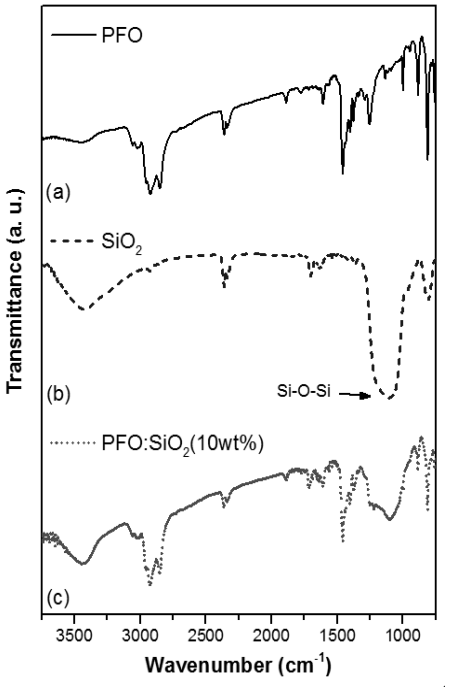

Fig. 2. FT-IR spectroscopy of (a) PFO; (b) SiO_2; (c) PFO: SiO_2.

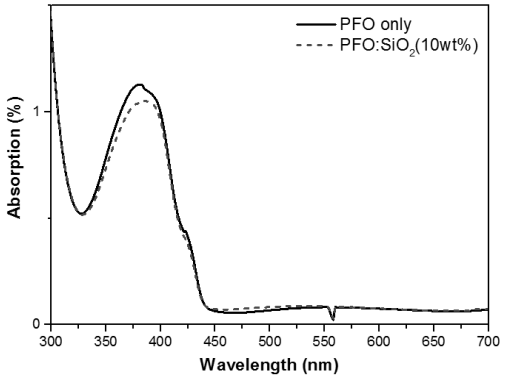

Fig. 3. Absorption spectra of PFO and PFO:SiO_2.

Fig. 3은 각 소자의 발광층의 흡수스펙트럼을 나타낸 그림이다. 순수 PFO발광층과 PFO:SiO_2발광층의 흡수스펙트럼이 크게 다르지 않음으로 미루어보아, SiO_2가 PFO고분자의 고유한 특성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 350 nm ~ 450 nm 부근의 변화는 SiO_2에 의한 PFO고분자의 morphology변화의 결과로 생각된다.

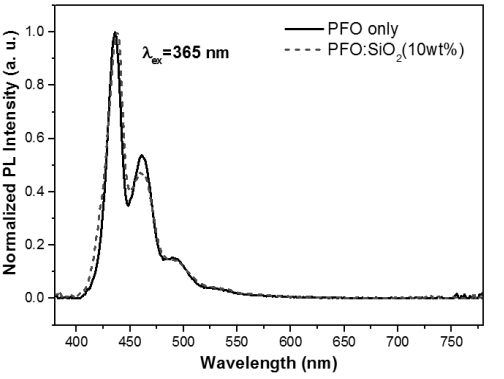

Fig. 4. Normalized PL spectra by 365 nm excitation wavelength(normalized at 435 nm).

Fig. 4는 여기파장을 365 nm로 하여, 각 소자의 PL spectrum을 주 발광대역인 435 nm를 기준으로 표준화시킨 그림이다. SiO_2를 첨가한 소자에서는, blue-green대역의 발광이 다소 감소하고 주 발광대역과 blue-green대역 사이에서의 발광이 증가한 것을 관찰할 수 있다. 유전입자를 첨가한 소자와 그렇지 않은 소자의 주 발광대역과 blue-green대역에서의 발광이 서로 같음으로 미루어보아, SiO_2의 첨가로 인한 PFO 고분자의 고유한 특성 변화는 없다고 판단된다.

제작한 소자의 전기적 특성과 광학적 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5-(a)를 보면, 순수한 PFO를 발광층으로 가지는 소자는 약 23 V에서 전류흐름과 발광이 관찰되었으며, 전류밀도의 증가와 더불어 발광세기의 증가도 관찰되었다. 인가전압이 33 V일 때 최대 71 A/m^2의 전류밀도와 7.19 cd/m^2의 발광세기가 측정되었다. SiO_2가 첨가된 소자는 약 17 V에서 전류흐름이 관찰되나 발광세기의 증가는 약 2 V 후인 19 V에서부터 관찰되었다. 순수한 PFO를 발광층으로 가지는 소자와 같이 대체적으로 전류밀도 증가와 함께 발광세기도 증가하는 것을 관찰하였다. 인가전압 23 V에서 최대 610 A/m^2의 전류밀도와 41.03 cd/m^2의 발광세기가 측정되었다. 동일한 PFO고분자를 사용한 선행연구결과를 보면, 최대 25.4 cd/m^2의 발광세기를 나타내는데 이는 소자의 구조에 의한 차이라고 판단된다[11]. 유전입자인 SiO_2가 분산된 PFO를 발광층으로 가지는 소자는 순수한 PFO 소자와 달리 소자의 on/off에 관련된 문턱전압은 23 V에서 17 V로 약 6 V가 줄어들어 26 % 감소하였고, 최대 전류밀도는 약 9배, 최대 발광세기는 약 6배 증가하는 것을 볼 수 있었다.

평균입자 크기가 10 nm이하이며 약한 유전입자인 SiO_2는 PFO 고분자 사이사이에 분산되어 OLED의 동작 시 발생되는 전계에 의해 약한 표면전하를 띄게 될 것이다. 이 표면전하들은 주입된 전자와 정공의 움직임에 영향을 주

는 trap처럼 작용하여 Fig. 5-(a)에서 SiO_2가 첨가된 소자의 문턱전압과 동작전압의 불일치를 야기하는 것으로 생각된다. Fig. 5-(a)의 삽화는 최대동작전압에서의 소자 발광사진이다. 왼쪽은 순수한 PFO발광층을 가지는 소자의 발광사진이며, 오른쪽 사진은 발광층에 SiO_2가 첨가된 소자의 발광사진이다. 이를 통해 두 소자의 뚜렷한 밝기 비교가 가능하다.

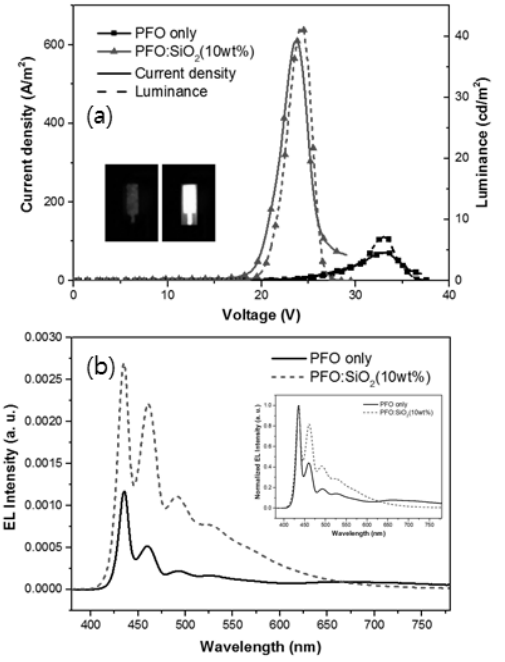

Fig. 5. The electrical and optical characteristics of devices. (a) Current – luminance – voltage property. Inset is the luminescence photograph of our devices(left = PFO, right = PFO:SiO_2); (b) EL spectra of devices. Inset shows the normalized EL spectra(normalized at 435 nm).

Fig. 5-(b)는 제작한 소자들의 EL spectra를 나타내었다. SiO_2의 첨가를 통해 전반적인 영역에서의 EL intensity 증가를 확인할 수 있다. 이와 더불어 두 소자의 차이를 좀 더 명확히 보고자, 주 발광대역인 435 nm 기준으로 표준화하여 Fig. 5-(b)의 삽화에 표시하였다. 표준화된 EL spectra를 보면, SiO_2가 첨가된 소자의 blue-green대역과 주 발광대역의 차이가 줄어들어 있음이 관찰된다. 또한 450 nm이후 영역의 발광비율이 전반적으로 증가함에 따라 colour broadening 현상이 일어났음을 확인할 수 있다. 이는 PFO에 분산되어 있는 SiO_2가 고분자들 사이의 상호interaction을 증가시키기 때문으로 추측한다.

4. 결 론

본 논문에서는 PFO발광층 내에 분산된 SiO_2를 가지는 ITO/PEDOT:PSS/PFO:SiO_2/TPBi/Al 양극성 다층구조의 OLED 소자를 제작하여 불순물의 분산이 소자의 동작에 어떠한 영향을 미치는 지 알아보았다. SiO_2의 첨가를 통해 최대 9배의 전류밀도와 6배의 발광세기, blue-green 대역의 비율 증가를 이끌어냈다. 고분자 사이에 분산된 SiO_2는 인가전압에 의해 약한 표면전하를 띄어 전자와 정공을 잡아두는 trap처럼 작용함과 동시에 PFO 고분자 사이의 energy transfer를 일으켜 상호 interaction을 증가시키게 되어 colour broadening 효과를 유도하게 되는 결과를 나타내었다. 이로써 SiO_2의 첨가를 통해 소자의 발광 특성 개선 및 발광색 조절에 대한 가능성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 부경대학교 자율창의학술 연구비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes”. Appl. Phys. Lett., 51, pp. 913-915, (1987).
2. J. Clack, G. Lanzani, “Organic photonics for communications”. Nature Photonics, vol. 4, pp. 438–446, (2010).
3. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason. “Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode”. Appl. Phys. Lett., 70, pp. 152-154, (1997).
4. Y. Zhao, S. Y. Liu, J. Y. Hou, “Effect of LiF buffer layer on the performance of organic electroluminescent devices”. Thin Solid Films, 397, pp. 208-210, (2001).
5. K. Ihm, T. H. Kang, K. J. Kim, C. C. Hwang, Y, J, Park, K. B. Lee, B. S. Kim, C. H. Jeon, C. Y. Park, K. B. Kim, and Y. H. Tak. “Band bending of LiF/Alq 3 interface in organic light-emitting diodes”. Appl. Phys. Lett., 83, pp. 2949-2951, (2003).
6. Q Yang, Y Hao, Z Wang, Y Li, H Wang, and B Xu, “Double-emission-layer green phosphorescent OLED based on LiF-doped TPBi as electron transport layer for improving efficiency and operational lifetime”. Synthetic Metals, 162.3, pp. 398-401, (2012).
7. R. Bathelt, D. Buchhauser, C. Gärditz, R. Paetzold, P. Wellmann, “Light extraction from OLEDs for lighting applications through light scattering”. Organic Electronics,

8.4, pp. 293-299, (2007).
8. Y. J. Lee, S. H. Kim, J. Huh, G. H. Kim, Y. H. Lee, "A high-extraction -efficiency nanopatterned organic light-emitting diode". Appl. Phys. Lett., 82, pp. 3779-3781, (2003).
9. S. J. Kim, Y. S. Jeong. "Behavior of $BaTiO_3$ ferroelec tric particles embedded in polyfluorene emitting layer of PFO-base OLED". Journal of Korean Society for Imaging Science & Technology, Vol. 20, No. 2. June, pp. 34-38, (2014).
10. W. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, "Optical and microstructural properties of sol–gel derived titania/organically modified silane thin films". Thin Solid Films, 358.1, pp. 16-21, (2000).
11. J. S. Stewart, T. Lippert, M. Nagel, F. Nuesch, A. Wokaun, "Red-green-blue polymer light-emitting diode pixels printed by optimized laser-induced forward transfer". Appl. Phys. Lett., 100, 203303, (2012).

접수일: 2017년 3월 7일, 심사일: 2017년 3월 20일,
게재확정일: 2017년 3월 24일