

광반응성 폴리이미드를 이용한 유기전기발광소자에 관한 연구

노석원 · 신동명 · 손병청

홍익대학교 화학공학과

The Study of Photosensitive Polyimide for Organic Electroluminescence

Rho, Sok-Won · Shin, Dong-Myung · Shon, Byoung-Choung

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, seoul, 121-791, Korea

ABSTRACT

Organic-based electroluminescent devices have attracted lots of interests because of their possible application as a large-area flat panel display. Polyimides have been used for photo-alignment in LCD(Liquid Crystal Display). However, the devices used in this study were fabricated with polyimide doped with N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine(TPD)

(3, 10, 30wt%) for electroluminescent hole tranfoting layer(EHTL). The photochemical and physical properties of EHTL was studied. The film thicknesses were reduced under illumination with UV light. Polyimide films doped with TPD(3wt%) was irradiated and the electrical properties of the films were studied.

1. 서론

고분자 물질은 일반적으로 전기전도성과는 무관한 것으로 알려져 왔었다. 그러나 전도성 고분자 물질이 최초로 합성된 이후 지난 20년 동안에 전기 전도체, 선형 또는 비선형 광학물질 및 공액성 고분자 (Conjugated polymer)와 공액성 소중합체 (Conjugated oligomer)들을 이용한 유기 반도체 소재 등의 개발에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁻⁷⁾. 유기 전기 발광 소자는 단분자나 고분자를 이용하여 제작되며 10V이하의 낮은 전압에서 구동되며 간단한 제조 공정과 높은 발광 효율, 낮은 유전상수를 갖는 장점이 있으나 낮은 기계적 강도, 낮은 열 안정성(재 결정화), 유기/유기 계면에서의 확산 등의 단점도 있다. 이러한 유기 전기 발광 소자는 청색에서 적색까지 거의 모든 색의 발광이 가

능하며 발광 휘도, 발광 효율 면에서도 무기물 소자와 비교해 손색이 없을 정도이다. Fig. 1은 다층막(Multi layer)으로 된 유기 전기 발광 소자의 구조를 나타낸 것이다. 여기서 발광층 상하에 있는 전자 전달층(Electron Transporting Layer, ETL)과 정공 전달층(Hole Transporting Layer, HTL)은 전자와 정공의 주입을 원활하게 해주며, 상부 전극에서 주입된 전자와 하부 전극에서 주입된 정공이 재결합 없이 소멸되는 것을 막아 준다. 본 연구에서는 정공 전달층으로서 광반응성 폴리

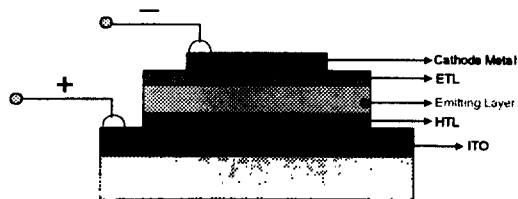


Fig. 1. Multilayer electroluminescent device.

이미드와 TPD를 사용하였으며, 전자 전달층 및 발광층(Emitting Layer)으로는 Alq₃가 사용되었다. 광반응성 polyimide에 TPD를 여러 비율로 혼합시킨 후 광을 조사하여 광 조사 전후의 소자특성을 알아보았다.

II. 실험방법

본 실험에 사용된 폴리이미드는 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride 1,1-bis(4-aminophenyl)-4-methylcyclohexane (BTDA/BAME)으로서 아래의 Fig. 2와 같다.

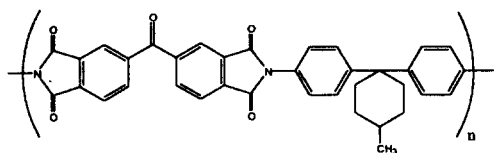


Fig. 2. Structure of BTDA/BAME.

이물질은 유리전이온도(T_g)가 약 320℃ 정도가 되는 열에 강한 물질로서 증착시 열에 의한 파손을 최소로 줄일 수 있는 이점이 있다.

1. 박막의 형성

사용된 시편들은 각각 2개씩을 준비하여 하나는 광을 조사하고 다른 하나는 광을 조사하지 않은 상태로 보관하였다가 연구에 사용하였다. 모든 시편들은 다음의 과정으로 박막을 형성시켰다.

(1) 기판세척

ITO기판 위에 유기물질들을 박막상태로 코팅하기 위해서는 기판의 세척과 깨끗한 상태가 요구되어진다. 본 연구에 사용한 기판세척법은 다음과 같다. 우선 2차 증류수를 사용하여 초음파 세척을 한다. 그 다음 다시 아세톤을 사용하여 초음파 세척을 한다. 세척된 기판을 methylene chloride 환경에서 다시 20분간 초음파 세척한 후, 2차 증류수 : 암모니아수 : 과산화수소의 비율이 5 : 1 : 1

인용액에서 45분간 끓인다. 이렇게 세척된 기판을 또다시 2차 증류수로 3번 이상 세척하고 질소(N₂)를 이용하여 묻어있는 증류수를 제거하고 진공 데시케이터속에 보관한다.

(2) 용액제조

본 실험에 사용된 정공 전달층 제작에는 용액을 회전 도포한다음 열처리하는 방법을 사용하였다. 회전 도포를 하기 위한 용액은 폴리이미드, 폴리이미드 + N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine(TPD) 혼합용액 (3%, 10%, 30%)을 준비하였다. 용매로는 γ -Butyrolactone을 사용하였다. 약 4시간 동안 교반 후, 여과하여 회전 도포에 사용하였다.

(3) 회전 도포

제조된 용액은 EC101 & PM101DT Series photo resist spinners 장비에 의해 회전 도포된 다음 막으로 형성되었다. 회전 도포법은 반도체 기술의 발전과 함께 현재 가장 널리 사용되는 방법이다. 회전 도포 공정은 도포, 회전수 증가, 회전수 유지, 용매증발 등 Fig. 3에서와 같은 4가지 공정으로 나누어 질 수 있다. 도포공정에서는 박막 형성에 필요한 양보다 더 많은 양을 기판 위에 떨어뜨려서 충분히 도포될 수 있게 하는 것이 중요하다. 회전수 증가공정은 원심력을 이용해서 기판을 회전시키는 공정이며, 박막 형성의 여러 가지 특성은 분당 회전 속도와 용액의 점도에 크게 의존한다.

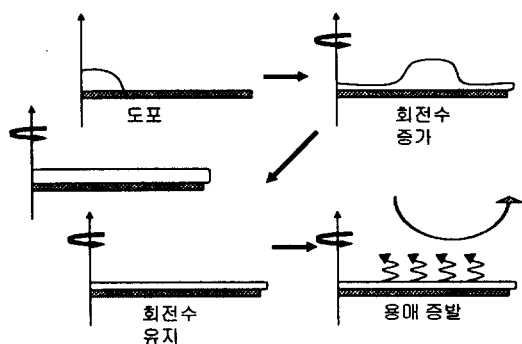


Fig. 3. Spin-coating process.

회전수 유지 공정에서 박막이 얇아질수록 용액의 제거 속도는 감소하는데, 그 이유는 박막의 두께가 얇아질수록 흐름 저항이 증가하고, 또 비휘발성 성분의 농도가 증가되면 점도도 증가되기 때문이다. 용매증발공정에서는 용매를 제거하여 원하는 성분을 기판에 형성시키고, 균일한 표면을 형성하도록 할 뿐만 아니라, 박막의 두께를 더욱 얇게 하는 과정을 수행하게 된다.^{5,7)}

(4) 열처리

회전도포에 의해서 형성된 박막에는 소량의 용매가 포함되어 있으므로 열처리를 하여 용매를 증발시켰다. 열처리는 230℃의 가열로에서 30분간 처리하였다.

(5) 두께측정

열처리된 기판의 두께를 측정하여 열처리 전후의 두께차이를 알아보았다. 사용된 측정기는 Plasmos 사의 SD2100 ellipsometer이다.

2. 광 조사에 의한 광반응

폴리이미드 층에 광을 조사한 시편을 얻기 위해서 수은 자외선 lamp를 사용하였다. 시편들 중 각 하나씩 광을 조사한 후 Hewlett Packard 8452A UV/vis Diode array spectrophotometer를 사용하여 UV 스펙트럼을 측정하였다.

3. 전극 증착

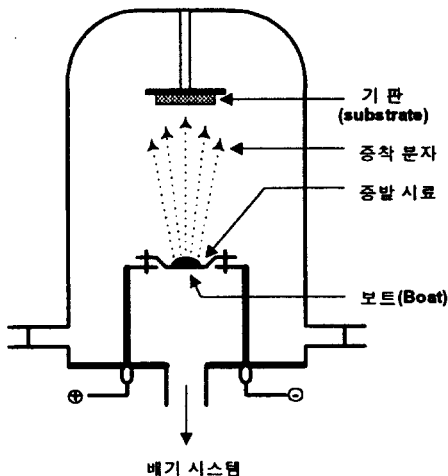


Fig. 4. Physical vapor deposition system

ITO이외에 또하나의 전극으로는 Al을 사용하였다. Al은 증착에 의해 제작되었고 증착 방법은 다음과 같다. 보통의 경우 10⁻⁶ torr 정도의 진공 중에서 소오스(source)라고 불리는 고체의 증발원을 가열하여 시료를 기화시켜, 기판 위에 기화한 원자 또는 분자를 축적시켜 막을 형성시키는 방법이다. 가열 방법은 고융점 금속인 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 등의 보트(boat)에 증착원 물질을 넣고 대전류를 흘려서 가열하는 저항 가열이 일반적이다. Fig. 4는 진공 증착법의 원리를 이해하기 위해 진공 증착 시스템의 구조도를 나타낸 것이다.

4. 전류-전압 특성 곡선

전극까지 제작된 시편은 전류-전압 특성 곡선을 통하여 유기전기발광소자로서의 특징을 확인할 수 있었다. 그러나 전압에 따른 전기발광 곡선은 ITO의 문제점 때문에 측정이 불가능하였으나 어느 정도의 가능성은 알 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

다음은 사용된 polyimide의 광 조사후의 사슬의 다른 부분에 있는 알킬기나 다른 사슬의 알킬기와 결합하여 가교반응을 일으키는 과정을 도식화한 것이다. 처음 생성되는 라디칼은 BTDA/BAME의 카보닐 이중결합이 여기된 상태에서 수소를 잡으면서 형성된 것이다.

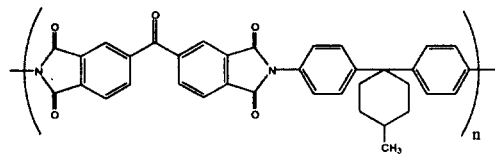


Fig. 5. Change of polyimide by irradiation.

Fig. 5의 아래 쪽 분자는 근처에 존재하는 또하나의 polyimide이거나 같은 사슬의 다른 쪽에 존재하는 polyimide의 알킬기 부분을 나타낸다. 이들이 일정거리(<4Å)이내에 있을 때 가교반응이 가능하게 된다.^{8,9)} 제작된 시편의 진공 전달층의 광 조

사 전후의 두께값 변화가 아래의 Table 1이다.

Table 1. Thicknesses of polyimide films

	Polyimide	Polyimide + TPD 3wt%	Polyimide + TPD 10%	Polyimide + TPD 30%
광 조사 전	413	411	415	427
광 조사 후	340	349	414	425A

Polyimide만 사용한 것과 TPD를 3wt% 섞은 것은 두께가 현저하게 줄어드는 것으로 나타났다. 두께 변화는 10~20% 사이였으며, 이는 광가교 반응에 의하여 사슬과 사슬 사이의 거리가 줄어들면서 막이 얇아지는 것으로 해석할 수 있다. 10%의 TPD를 첨가한 경우와 30%를 첨가한 경우에는 광을 조사하여도 막두께의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이는 TPD가 카보닐기의 여기 상태를 효율적으로 소광시켜서 광가교가 일어나지 않기로 해석된다. Fig. 6, 7, 8은 각각 광 조사 전후의 UV 스펙트럼들이다. TPD를 3wt%첨가한 것은 광 조사 후 변화가 있었지만 10wt%이상부

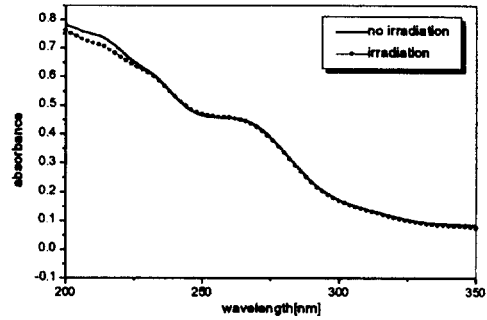


Fig. 8. UV spectra of polyimide+TPD(10wt%)

터는 260nm의 피크 변화가 일어나지 않았다. 막 두께 측정에서도 확인된 사실이지만 10wt% 이상의 TPD 첨가 시에는 광가교가 일어나지 않아서 UV 스펙트럼 상에서 카보닐기의 흡수피크가 변화하지 않는 것으로 사려된다. TPD를 10, 30wt% 첨가한 시편들의 전류-전압 측정을 해보았을 경우는 켜짐 전압이 각각 12V, 13V로 나타났다. 폴리

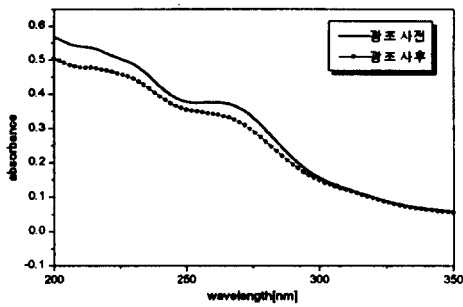


Fig. 6. UV spectra of polyimide.

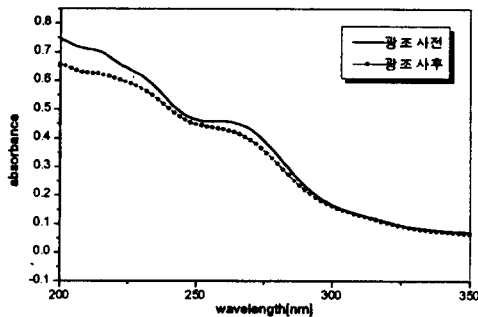
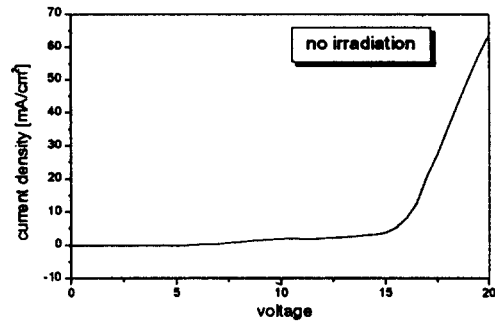


Fig. 7. UV spectra of polyimide+TPD(3wt%)

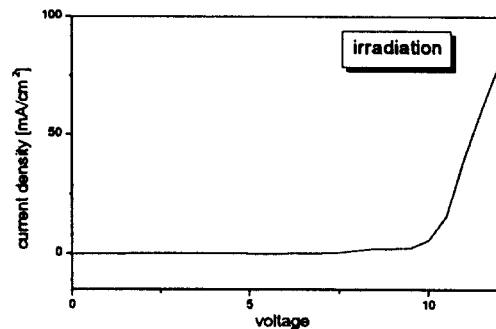


Fig.9. Current-voltage curve of Polyimide+TPD(3wt%)

이미드만의 시편은 광 조사전보다 광 조사 후의 켜짐 전압이 15V로 더 높았다. Fig. 9는 TPD를 3wt% 넣은 것으로 광 조사 후의 켜짐 전압이 내려가고 전류 밀도가 커짐을 볼 수 있다. 켜짐 전압의 변화는 막 두께의 변화에 기인할 수도 있고 고분자 막의 구조에 기인할 수도 있다. 3wt%의 TPD가 첨가된 경우에는 막의 두께가 얇아짐으로 인하여 켜짐 전압이 내려가고, 아민기가 카보닐기와 적절한 구조를 형성하여 전류 밀도가 증가하는 것으로 해석된다.

IV. 결 론

LCD(Liquid Crystal Display)의 광 배향물질로서 사용되는¹⁰⁾ 폴리이미드를 유기전기발광소자의 제작에 도입하여 보았다. 폴리이미드만을 가지고는 소자로서의 특징을 발휘하지 못하고 기존의 TPD(정공 전달층)/Alq3(발광층, 전자전달층)의 구조에 폴리이미드를 도입하여 광 조사 전후의 관계로부터의 특성을 알아볼 수 있었다. 폴리이미드에 TPD를 10wt%이상 넣었던 것은 광반응이 일어나지 않았고 그 이하인 TPD 3wt%는 광반응이 일어났다. 전류-전압 특성 곡선으로 알 수 있듯이 TPD 3wt%의 시편이 실험에 사용된 시편들 중에서는 가장 좋은 결과를 낼 수 있었다. 이러한 결과들로 보았을 때 ITO의 에칭 문제 및 좀 더 세밀한 연구가 따른다면 유기전기발광소자로서의 응용 가치는 충분히 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 '98년도 대학기초연구지원사업(정보통신부)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. D. D. C Bradley, *Synth. Met.*, **54**, 401 (1995).
2. Junji Kido, Masafumi Kohda, Katsuro Okuyama, Katsutoshi Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761(1992).
3. Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama, Katsutoshi Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993).
4. J. W. Park, J. C. Lee, W. Ahn, *SID 96 DIGEST.*, **490** (1996).
5. Donal D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**, 756 (1992).
6. Milan Stolka, Martin A. Abkowitz, *Synth. Met.*, **54**, pp 417-425 (1993).
7. M. Stolka, J. F. Yanus, and D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, **88**, pp 4707-4714 (1984).
8. Breslow R., *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 533 (1972).
9. Winnik, M. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4843 (1974).
10. Malay. K. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimides*, Marcel Dekker, New York,(1996), ch. 18, p505.