

다층 유기 초박막 EL소자에 관한 연구

조성렬·김종진·박종은·손원근*·임기조·박수길·이주성**
충북대, *화학연구소, **한양대

A Study on Organic Multithin Layer EL Devices

S.R.Cho · J.J.Kim · J.E.Park · W.K.Son* · K.J.Lim · S.G.Park · J.S.Lee**
Chungbuk Univ., *KRICT, **Hanyang Univ.

ABSTRACT

Recently lots of study on EL have been performed by other researcher. Organic multilayer system of TPD/Alq3 and Rhodamine 101 perchlorate/Alq3/ was constructed on ITO and finally Al as cathodic electrode. The thickness of emitting layer was 150Å and device was fabricated by changing amount of dopant. AFM image for each surface morphology and EL spectra using fluoromax-2 was investigated. Electrical and emission properties of EL device was dependent on deposition method and condition.

효율을 향상시키기 위해 수많은 연구가 진행 중에 있다. 그 중 하나는 양극으로 주입되는 정공과 정공운송층을 풀러머인 PMMA와 매트릭스를 형성시켜 유기EL소자의 단점중의 하나인 결정성의 문제와 소자의 안정성에 관한 문제를 해결하려는 연구가 그 일환이며 또 한가지는 정공주입을 쉽게 하기 위하여 ITO전극을 아래 그림처럼 에칭하는 기법을 사용하여 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다. 이에 본 연구에서는 정공운송층으로 TPD를 PMMA 매트릭스속으로 분산시켜 준비하였고, 발광층으로 Alq3와 Rhodamine 101 perchlorate를 이용하였고, 음극 전극으로 Al을 사용하여 발광층의 두께를 달리하며 EL소자의 발광효율을 향상시키려는 연구를 수행하였다.

1. 서론

전계발광은 유기재료나 무기재료가 전계하에서 발광하는 현상으로 1963년 Pope이 안트라센 단결정에서 처음으로 관측하였다. 1987년 Tang에 의하여 다층형 EL소자로 발광 효율을 향상시킬 수 있음을 발표하였다. 정보통신의 발달로 디스플레이소자의 구비요건인 저 전력화, 평면패널화, 표시기능의 향상이 요구되어지게 되어지게 되었으며, 현재 광범위하게 이용되는 디스플레이소자로 LCD의 경우 뒷면 편향판과 칼라필터의 투과형 표시를 위해 충분한 휘도의 전력이 높은 후광원이 요구되어지게 되었다. 하지만 기존의 소자로는 이 요구를 충족시키는데 한계가 있어 새로운 기능의 소자 및 향상된 기능을 가진 소자가 필요하게 되었다. 이에 응답할 가능성으로 인하여 유기EL소자가 출현하게 되었다.

1992년 Junji-Kido는 정공운송체로 TPD[N-N' diphenyl-N-N'-bis(3-methyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]를 이용하여 소자의 발광효율을 향상시켰다. 유기EL소자의 발광

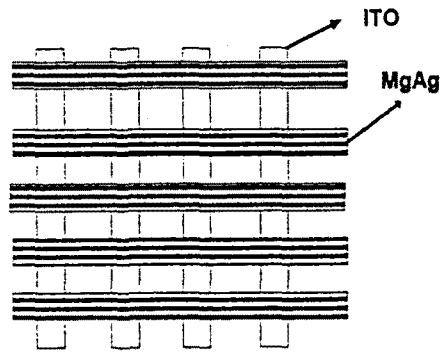


Fig.1 Structure of ITO etched substrate

이미 본 연구실에서 발표한 바 있는 소자의 구성시 증착 정도와 정공운송층의 스펀코팅법의 조건에 의한 소자표면의 모폴로지가 다르게 관측되었고 이것은 유기EL 소자의 안정성의 문제와 큰 관련이 있음을 밝혔다. 표면의 모폴로지를 AFM으로, EL스펙트럼을 Fluoromax로 관측하여 발광강도를 향상시켰다.

2. 실험 방법

15Ω의 면저항을 가진 ITO전극을 aqua regia하에서 Fig.1과 같이 에칭한후 기판의 청결상태가 소자의 효율과 큰 관련이 있으므로 표면을 세제, 아세톤으로 초음파세척을 행한 후 에탄올에서 가열하여 실온에서 건조후 사용하였다. TPD를 분산시켜 정공운송층을 구성한 후 발광층의 두물질 Alq3와 Rhodamine을 CVD법으로 2×10^{-5} Torr에서 증착한 후 배면전극으로 Al을 1000Å 증착하여 소자를 구성하였다.

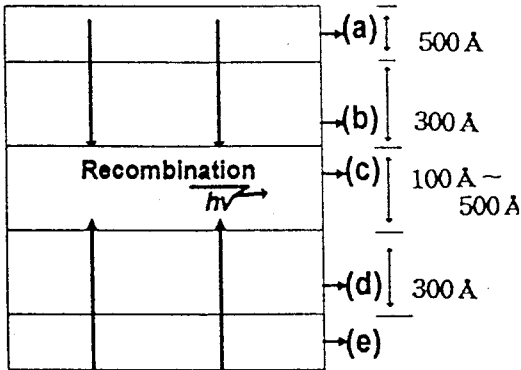


Fig.2 Structure of organic thin film (a) top electrode (b) electron transporting layer (c) emitting layer (d) hole transporting layer (e) ITO (f) glass substrate

정공운송층에 고분자 매트릭스+TPD를 Dichloroethane-용액 0.005wt%를 미리 준비한 전극 위에 고르게 떨어뜨린 후 1차 1000 rpm, 2차 1500 rpm으로 고르게 막을 형성하여 정공운송층으로 사용하였다. 제작한 소자에 V-I특성 및 발광특성을 각각의 기기를 사용하여 측정하였다. 또 표면의 모폴로지를 AFM을 사용하여 관측하였으며 발광특성은 Fluoromax-2를 이용하여 스펙트럼을 관측하였다.

3. 결과 및 토론

발광층의 PL과 제작된 EL 소자의 스펙트럼이 유사함을 확인하였고 이 결과는 주입된 전자 및 정공의 대부분이 발광층에서 재결합하여 emission이 발생됨을 의미한다. 유기 박막EL소자의 발광이 에너지 전달에 의한 메커니즘인지, 캐리어트랩에 의한 메커니즘인지는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다. 하지만 캐리어 주입과 캐리어트랩에 의한 발광쪽 메커니즘이 좀더 타당하다는 보고도 있다. 주입된 캐리어의 대부분이 이층에서 재결합할 때 emission은 발생한다.

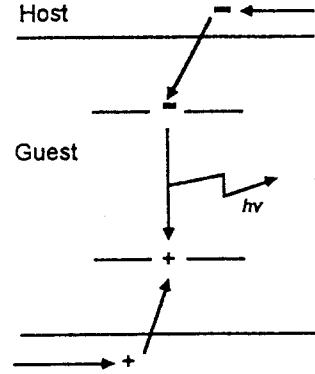


Fig.3 Carrier trap model occurred in emitting layer. Host material is Alq3 and guest material is Rhodamine 101 perchlorate.

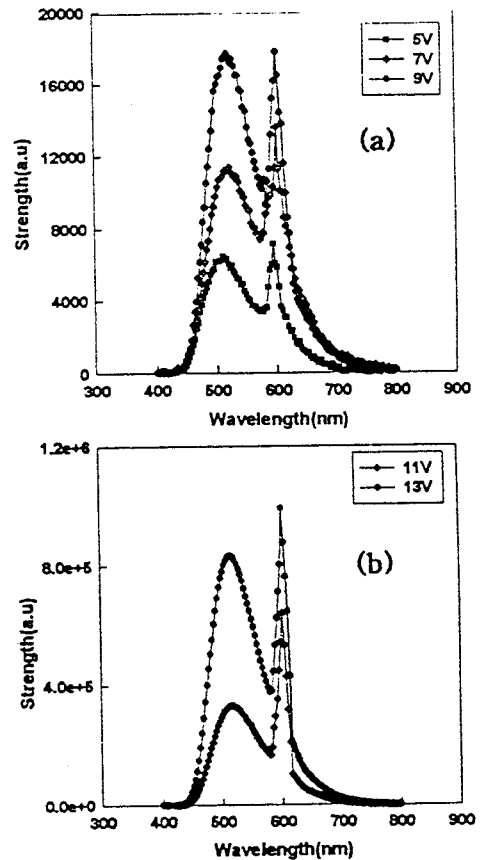


Fig.4 EL spectra for EL devices by different operating voltage at 100 Å emitting layer.[ratio (Alq3:Rhodamine 101 perchlorate)=(0.97:0.03)]. (a) is in low voltage, (b) is in high voltage

또한 여기자의 생성과 여기상태에서 기저상태로 천이하는 과정에서 발광을 나타내는 기본동작 메커니즘을 따른다. 제작한 EL소자에 정방향의 인가전압을 인가하여 전류밀도와 전압과의 관계를 관측하였다. Fig.5는 전압-전류특성이 약 3V의 문턱전압을 가지는 정류특성을 보이고 있다. Fig.4는 박막화의 일환으로 제작한 EL소자의 인가전압에 따른 EL스펙트럼을 관측한 것이다. Fig.4와 Fig.5에서 같은 조건으로 실험하며 발광물질의 증착량을 조절한 경우이다. 로다민의 첨가량이 너무 많아지면 로다민에 정공운송성이 없어 인가전압이 증가하게 되고 발광이 되기 전에 소자의 파손을 야기시킨다고 이미 본 연구실에서 보고한 바 있다. 적당량의 로다민을 첨가해주면 로다민의 발광강도를 증가시켜 적색 발광을 얻을 수 있음을 확인하였다

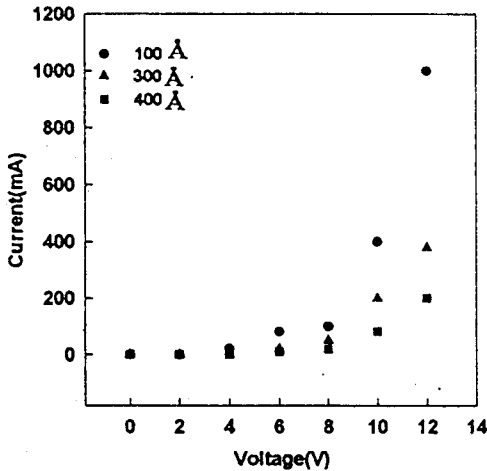


Fig.5. The dependence of current-voltage (I-V) characteristic on EL devices

Fig.4에서 보듯이 두 개의 피크가 관측된다. 약 500nm 정도의 파장에서 emission을 보이는 것은 Alq3로부터의 발광이고, 600nm부근의 피크는 Rhodamine 101 perchlorate로부터의 발광이다. 발광층에 guest재료를 색소도핑법에 의하여 두 가지 발광물질을 CVD를 이용하여 진공증착하였다. 두 피크의 크기는 인가전압에 따라 피크의 크기가 변하며 Rhodamine 101 perchlorate의 증착량을 물질의 전류특성을 고려하며 기존보다 많은 양을 증착한 경우 610nm의 피크의 크기를 증가시켜 적색의 발광피크를 증가시켰다. Fig.5에서 발광층의 두께가 증가할수록 소자에 가해지는 전압은 증가함을 나타내고 있다.

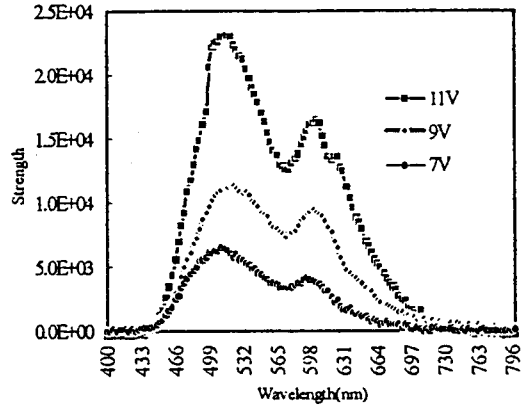


Fig.6. EL spectra for EL devices by different operating voltage at 100 A emitting layer.[Ratio (Alq3:Rhodamine 101 perchlorate)=(0.9:0.1)]

4.결론

Rhodamine 101 perchlorate의 경우 정공운송성이 없어 발광층에 과량이 증착되게 되면 전류특성이 나빠져 인가전압은 증가하고 고휘도를 발하기 전에 소자의 안정성에 문제가 생겨 소자의 파손을 가져온다. 하지만 Fig.5와 Fig.6을 보면 로다민의 도핑량을 적절하게 조절하면 로다민의 발광 피크를 증가시켜 적색의 발광을 얻을 수 있으며 정공주입층인 ITO의 에칭을 통하여 소자의 안정성을 향상시키려는 시도를 하였다.

이 연구는 국책연구 과제의 대학기초연구 지원 사업(96-2-3)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) W.K.Kim et al, CHEMWORLD, Vol.37, No.3, 43-45 (1997)
- 2) T.Miyoshi, Y.Negoro et al, Technical Report of IEICE, Vol.96, No.455, 65-69 (1996)
- 3) Tetsuo Tsutsui, Functional materials, Vol.15, No.8, 30-38 (1995)
- 4) Junji Kido et al, SCIENCE, Vol.267, 1332-1334 (1995)
- 5) Robert F, SCIENCE, Vol.267, 1262 (1995)