

Alq₃를 이용한 다층 구조의 ELD 특성 연구

A Study on the properties of ELD of Multistructure Using by Alq₃

채수길 홍익대학교 전기제어공학과
김태완 홍익대학교 물리학과
강도열 홍익대학교 전기제어공학과

Su-Gil Chai Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.
Tae Wan Kim Dept. of Physics, Hongik Univ.
Dou-Yol Kang Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.

Abstract

In this paper, A double-layer organic electroluminescent(EL) device was fabricated using a TPD(N,N'-diphenyl -N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine : aromatic diamine), as a hole-transport material and tris (8-hydroxy quinolate) aluminum(Alq₃) as an emitting material, and its performance characteristics were investigated. structure of devices is ITO/TPD/Alq₃/Al. we have fabricated hole transport layer of two types. Doping material of Hole Transport material is Poly(methyl methacrylate)(PMMA) and PEI(Poly-Ether-Imide). Carrier injection from the electrodes to the doped PMMA and PEI layer through the dopants and concomitant electroluminescence from Alq₃ were observed. Green emission with luminance of 40cd/m² was achieved at a drive voltage of 30 V

1. 서 론

최근 멀티미디어 기기의 보급과 더불어 많은 정보를 효율적으로 전달할 수 있는 시각 표시 장치에 대한 요구가 증대되고 있다. 현재 보급이 가장 많이 된 CRT(Cathode Ray Tube)는 고 전압에서 작동하고 크기 및 무게 등의 제약을 받음으로 향후 전력소모가 적고 대형화면화가 가능한 평판 표시기로 대체 되리라 예상된다. 그럼으로 전기적, 광학적 성질을 이용한 다양한 디바이스 개발에 있어서 CRT의 단점을 보완할 수 있는 유기 물질들을 이용한 적용 가능성의 확대 및 기초적, 응용적 측면에서의 잠재성으로 볼 때 많은 관심의 대상이 되었다. 이로 인해 유기 박막을 기본으로 하는 Electroluminescent(EL)가 대면적의 디스플레이 소자로서의 응용 가능성 때문에 많은 관심이 되어 오고 있다. 이런 Electroluminescent(EL)가 발광층(emitting layer)에서 정공과 전자의 결합(recombination)이 발생하였다. Tang과 Vanslyke는 처음으로 전극으로부터 발광 층으로 정공주입을 위한 정공전달층(hole-transport layer)을 사용하여 낮은 전압에서 발광하는 EL을 연구하였다. 그

소자들은 주로 유기 정공 전달 층과 발광 전자 전달 층인 다층구조로 되어있다. 이 경우에 정공 전달 층은 정공 전달과 전자 차단(blocking) 역할을 하며 정공과 결합 없이 상부전극으로 이동하는 것을 금지시키는 중요한 역할을 하게된다. 이런 소자들의 문제점중 하나는 무엇보다도 셀(cell)의 수명(life time)일 것이다. 이들 소자들은 약 100시간 미만의 수명을 가진 것으로 알려졌다.¹⁾ 이때 셀의 소멸은 셀에 있어서 유기 층의 부분적인 결정화(crystallization)가 원인이다. 이 경우 각층사이의 접촉이 각층의 결정화에 의해 파괴되는 것이다.²⁾ 그런 문제를 해결하기 위해 결정화가 적은 고분자 물질(polymetric materials)을 사용하며 그 물질은 poly(methylphenylsiline)³⁾과 poly(vinylcarbazole)⁴⁾로 정공 전달 층으로 알려진 물질이다. 이때 두 유기 층은 약한 반데발스힘(Van der waals force)으로 계면으로서 존재하게 되는데 이때 소자로 제작하였을 경우에 오랜 시간 견딜 수 없는 물리적으로 약한 계면을 가지게 된다. 그러므로 이를 개선 하기 위해서 한 층만으로 이루

어진 유기 층 디바이스를 구현하여 구조적 안정성의 문제점을 해결할 수 있다는 점을 발견하게 되었다. 그래서 본 논문에서는 이를 정공 전달 층에 적용을 시켜서 소자를 제작하게 되었다. 정공 전달층과 PMMA 그리고 PEI(poly-ether-imide)를 클로로폼(CHCl_3)에 녹여서 스핀 코팅으로 막을 누적하여 소자를 제작하였고 또 다른 방법으로 그냥 고분자 없이 정공 전달층을 진공 증착으로 하고 발광 층은 기본적으로 진공증착을 동일 적용하여 소자를 제작하였다. 이때 비교 분석 방법으로 I-V 실험 및 PL(photoluminescence) 그리고 EL(electroluminescence)과 빛광도(brightness)를 측정하고 그림으로써 정공 전달층의 누적 방법인 스핀 코팅과 진공의 장단점을 비교 분석하여 소자의 특성을 파악할 수 있었다.

2. 실험 결과 및 검토

2-1. 성막 물질

그림 1은 디바이스 소자에 쓰인 물질들이다 PMMA와 PEI는 정공 전달층에 사용한 고분자 물질로서 TPD와 같이 클로로폼(CHCl_3)에 녹여서 박막을 제작할 수 있는 물질이고 정공 전달 물질에 다른 영향을 주지 않고 정공 전달 물질을 막으로 존재하고 막을 보호하며 정공 전달을 원활히 하는 것을 돕는 역할을 한다. 정공 전달층으로 쓰인 물질은 TPD이고 Alq_3 은 이 디바이스

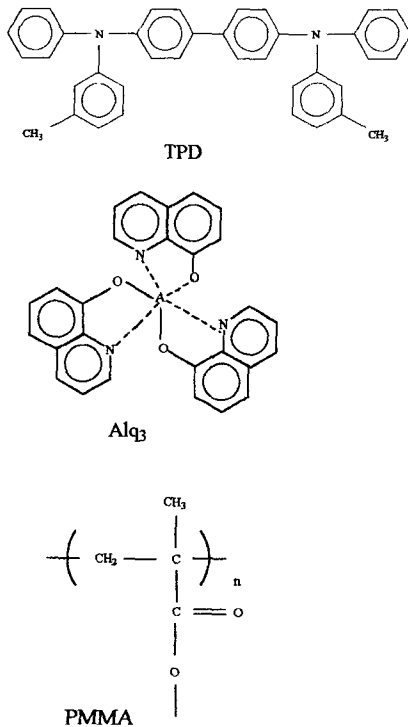


그림 1. 성막 물질

에 쓰인 발광 층인 동시에 전자 전달층으로 쓰인 시료이다.

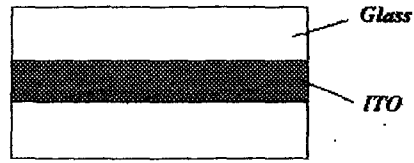
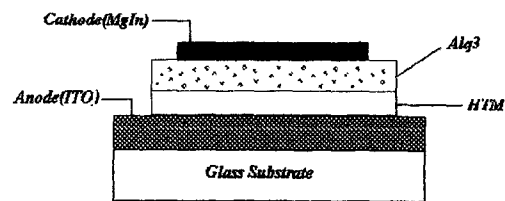


그림 2. 에칭한 ITO 기판

2-2. EL 디바이스 제작과 구조

그림 2는 ITO기판을 $1.9 \times 1.4(\text{cm})$ 크기중 약 3mm 크기의 막대 모양으로 캡톤 테이프로 패턴을 만들어 ITO 부분만 남기고 에칭한 것이다. 소자 제작 방법으로 층에 따라 스핀 코팅(spin coating)과 진공 증착(vacuum evaporation)방법을 이용하여 소자 제작을 하였다. 정공 전달층을 스핀 코팅으로 박막 제작 할 경우 TPD와 PMMA 그리고 TPD와 PEI를 각각 0.01g씩 클로로폼 5ml에 녹여서 스핀코팅을 20초간 2000rpm으로 누적하였다. 이 실험에 쓰인 스핀 코팅 기기는 자체 제작한 기기이다. 그리고 또 다른 방법으로 TPD를 진공 증착으로 박막을 제작하였다. 진공 증착시의 압력은 1.5×10^{-5} torr 이었으며 진공 기기도 자체 제작한 유기물 무기물을 함께 증착할 수 있는 기기이다. 그 위에 발광 층인 Alq_3 은 똑같이 0.005g를 사용하여 진공 증착을 하였다. 역시 압력은 1.5×10^{-5} torr이다. 참고로 Alq_3 은 TCI사보다 Aldrich사의 시료가 약 0.1%정도의 불순물이 적어



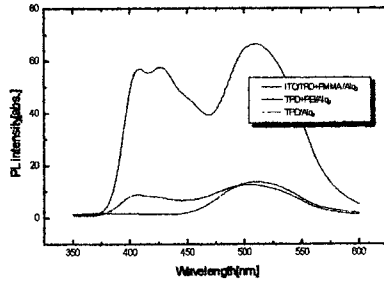
서 더 좋은

그림 3. ITO/HTM/ Alq_3 /Al

누적조건을 보이는 것 같다. 디바이스 구조는 크게 두 가지 구조를 가진다. 그림3은 ITO/HTM/ Alq_3 /Al 구조이며 HTM(Hole Transport Layer)을 클로로폼 5ml에 PMMA와 TPD 그리고 PEI와 TPD를 각각 누적시킨 막을 정공 전달층으로 한 것과 TPD를 진공 증착으로 3가지의 HTM구조를 제작하였다. 이때 EL 셀이 약 $3 \times 3(\text{mm})$ 크기의 셀이 생길 수 있게 상부전극을 ITO와 세로로 3줄을 3mm 크기로 Al으로 증착하였다. 상부전극 증착시의 압력도 위와 같다.

2-3. 디바이스 특성 측정

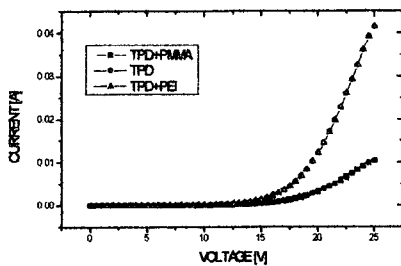
먼저 3가지 디바이스의 박막 광 특성과 누적 여부를 알기 위해서 PL(Photoluminescence)을 측정하였다. 측정 기기는 Perkin elmer사의 LS50B를 사용하였다. PL 피크에서 TPD는 약 400nm 근처에서 2-3개가 있는 것으로 알려져 있고 Alq₃은 510nm에서 한 개의 피크만을 가지



고 있는 것으로 알려져 있다. 그림 4의 결과에서

그림 4. 디바이스의 PL

두 시료의 정확한 피크의 위치로 보아 정공 전달층을 스펀 코팅한 두 경우보다 정공 전달층을 진공 증착한 경우가 TPD와 Alq₃이 균일한 분포를 보임을 알 수 있고 박막이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 그래서 위 결과로 디바이스를 Keithley 236을 사용하여 I-V 실험을 한 결과 역시 정공 전달층의 진공 증착 방법이 스펀 코팅을 사용한 디바이스 보다 동작 특성이 좀 더 나음을 보이고 있다. 디바이스의 동작 전압은 약 10V 미만에서 시작되었으며 약 35V 정도의 전압에서까지 건디는 특성을 나타내었다. 디바이스의 동작 특성 곡선이 다이오드의 전류-전압 특성 곡선과 유사한 곡선을 나타내므로 소자로서 적합함을 나타낸다. 또한 이 디바이스를 다이오드와 같은 소자로 쓰기 위해서는 재생성과 수명이 어느 정도 인지를 파악해야 하는데 이 실험을 위해서 Keithley 236을 가지고 측정시 20V일 때 약 13mA의 최고 전류가 3경우의 디바이스에서 똑같이



호르는 것을 알 수 있었다. 그리고 디바이스의 안정성과 수명을

그림 5. 전류-전압 특성 곡선

알아보기 위해서 전압을 그림 7에서 보듯이 0V에서 약 40V까지 약 1시간 30분 정도를 계속 전압을 올려가면서 흐르는 전류를 측정 한 결과를 그림 6에 나타내었다. 이때 재생성의 실험을 위해 약 5번의 반복 실험을 했고 동일한 결과를 얻은 것이다. 그림에서 보면 정공 전달층이 진공 증착된 디바이스는 약 40분에서 급격한 전류의 상승과 이후에 꾸준한 전류의 소멸이 있는 반면에 나머지 두 디바이스는 약한 전류의 증가와 급격한 전류의 소멸이 있었다. 이로써 정공 전달층을 진공 증착한 디바이스가 좀더 안정된 전류의 상승과 꾸준한 전류의 소멸을 보여 디바이스를 구현할 때 더 안정적인 소자 특성을 나타낼 것이다. 또한 BM-7(Topcon)을 가지고 그림 6 실험과 동시에 전압을 올려가면서 측정 한 Luminance를 그림 7에 나타내었다. 그림 6은 시간에 따른 광도를 측정 한 결과이다. 그림에서 보듯이 시간에 따라 일정한 전류의 흐름을 보이는 현상을 나타내고 있다. 그중 정공 전달층이 진공 증착된 부분이 좀더 안정된 전류의 흐름과 계속성을 나타내고 있다.

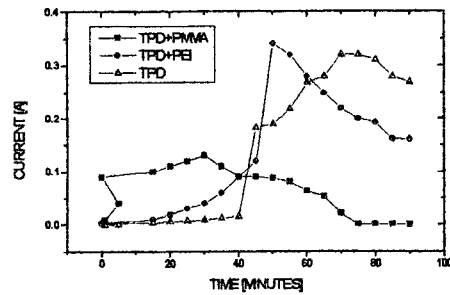


그림 6. 시간에 따른 전류의 흐름.

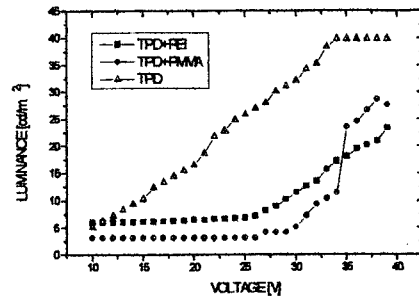


그림 7. 디바이스의 광도.

그림 7은 디바이스의 광도를 찍은 결과로 정공 전달층을 진공 증착한 경우가 일정하게 빛광도가 증가함을 알 수 있었고 나머지 둘은 25V 이상에서 광도의 변화를 알 수 있었다. 앞의 결과들로서 정공 전달층의 박막 누적

조건을 달리할 경우 서로 다른 특성을 얻을 수 있으며 박막 제작 방법 중 스핀 코팅에 비해서 진공 증착 방법에서 좀더 안전한 디바이스 특성을 얻을 수 있었다. 이 논문에서 실을 수는 없지만 진공 증착으로한 박막이 스핀 코팅으로한 박막 보다 훨씬 더 좋은 이미지 상을 얻었으며 좀더 균일한 박막임을 알 수 있었다. 이 결과들로 추측해서 보면 EL의 측정결과도 스핀 코팅으로 제작한 박막 보다 진공 증착의 박막이 훨씬 더 나음을 미루어 짐작 할 수 있을 것이다. 그림 8은 이러한 추측을 뒷받침하는 것으로 디바이스를 EL을 찍어본 결과 정공 전달층의 디바이스가 더 높은 세기의 EL을 얻음을 알 수 있다.

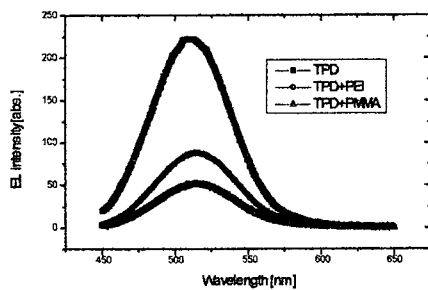


그림 8. 디바이스의 EL 비교

3. 결과 및 검토

위 실험으로서 정공 전달층이 TPD 한 물질만 스핀 코팅한 경우에 잘 누적되지 않는 점을 개선하여 고분자물질인 PMMA와 PEI를 사용하여 좀더 나은 소자 개선을 볼 수 있음을 알았고 전압을 인가 시에 가장 손상을 쉽게 받을 수 있고 열에 의해서 잘 파괴되는 것으로 알려진 정공 전달층을 진공 증착으로 박막제작시 안정적인 전계발광 소자를 만들 수 있다는 것을 실험을 통하여 알 수 있었다.

[참고 문헌]

1. c. w. Tang and S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett. 51. 913 (1987)
2. c. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett 56. 799 (1990)
3. J. kido, K.nagai, Y. Okamoto, and T. Skotheim, Appl. Phys. Lett. 59, 2760 (1991).
4. T. Fuji, M. Fujita, Y. Hamada, K. Shibata, Y. Tsujino, and K. Kuroki, J. Photopolym. Sct. Technol 4, 135 (1991)