

녹색 발광 재료인 8-hydroxyquinoline Zinc(Znq₂)를 이용한 유기 발광소자의 특성

Characteristic of organic electroluminescent devices with 8-hydroxyquinoline Zinc(Znq₂) as green-emitting material

박수길	충북대학교 공업화학과
정승준	충북대학교 공업화학과
정평진	단국대학교 재료공학과
정은실	단국대학교 재료공학과
류부형	동국대학교 안전공학과
박대회	원광대학교 전기공학과
이성구	한국화학연구소

Soo-Gil Park	Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk University
Seung-Jun Jung	Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk University
Pyung-Jin Jung	Dept. of Material Engineering, Dankuk University
Eun-Sil Jung	Dept. of Material Engineering, Dankuk University
Bu-Hyung Ryu	Dept. of Safety Engineering, Wonkwung University
Dae-Hee Park	Dept. of Electric Engineèring, Wonkwang University
Sung-Ku Lee	Korea Research Institute of Chemical Technology

Abstract

Organic electroluminescent devices have attracted a great deal of attention due to thier potential application to full-color flat-panel displays. The 8-hydroxyquinoline Zinc(Znq₂) were synthesized successfully from zinc chloride(ZnCl₂) and zinc acetate(Zn(C₂H₃O₃)₂) as green emitting material. A double-layer ELD consist of an emitting layer of 8-hydroxyquinoline Zinc(Znq₂) and a hole-transport layer of tri-phenylene diamine(TPD) derivatives sandwiched between an Aluminium(Al) and Indium-Tin-Oxide(ITO) electrodes emitted green light resulting from Znq₂. The electroluminescent devices (ELD) exhibited a maximum luminance of 1000cd/m² at a driving voltage of 8V and a driving current density of 0.4mA/cm².

Key word: 8-hydroxyquinoline Zinc(Znq₂), ELD, luminance

1. 서 론

전계발광은 전압인가시 발광하는 현상으로 1963년 안트라센 단결정에서 처음으로 Pope에 의해 발견 되었고, Tang과 VanSlyke에 의해서 고효율과 고휘도를 갖는 다층형 유기 EL소자가 발표되었다[1]. 1987년 이들은 캐리어 주입과 재결합으

로 10V이하의 낮은 전압에서 1000cd/m²이상의 휘도를 얻었다[2]. 이후로 유기 EL소자의 주목할 만한 관심으로 풀 컬러(full color)의 평면 디스플레이와 시각적인 통신에 이용될 수 있기 때문에 정보통신의 발달에 많은 자리를 차지하고 있다. 평판 디스플레이소자의 구비조건인 저 전력화, 높은 휘도의 풀컬러, 평면 패널화, 시야각의

문제를 해결한 표시기능의 향상이 요구 되어지기에 많은 연구가 계속되고 있다[3]. 최근 연구의 목표로는 구동전압, 발광효율과 수명 등의 소자성능의 개발에 초점이 맞춰지고 있다. 소자의 수명이 실제적인 응용에 있어서의 중요한 문제인 반면, 유기 EL소자에서의 열화에 대한 자세한 메커니즘이 아직 규명되고 있지 않은 실정이다. 그러나, 몇몇의 연구가 열화의 주요 원인으로써 특히, 전공운송층인 무정형 유기박막층의 형태학상의 변화에 기인한다고 발표된 바 있다. 또한, 낮은 구동전압으로 충분한 휘도를 가져올 수 있는 소자에 적합한 유기 EL소자가 요구된다. 1992년 Junji-Kido는 정공운송체로 TPD [N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]를 이용하여 소자의 발광효율을 향상시켰고 소자의 수명의 장기화를 도모하는 방법을 제시하였다[4]. 유기 EL소자의 발광메커니즘은 발광물질을 여기시키는 발광층에 양극으로부터의 전공과 음극으로부터의 전자의 재결합에 의해서 발광을 한다[5]. 여기서 전공운송층은 전공을 전달하고 전자가 전공과 재결합하지 않고는 반대전극으로 이동하지 못하게 전자를 막아주는 역할을 한다[5]. 이에 유기 박막을 이용한 발광효율을 높이는 방법으로 정공운송층, 전자운송층, 발광층을 각각 도입하여 다층박막을 만들어 주는 것이다.

본 실험에서는 zinc chloride를 출발 물질로부터 합성된 Znq2를 발광층 및 전자운송층, 정공운송층으로 TPD를 도입하여 Znq2의 두께와 TPD두께를 2 : 1의 비율을 유지하여 각 분말의 양을 2배, 3배 변화시켜서 발광특성과 발광강도 측정하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 실험 재료

본 실험에서 먼저 30Ω의 면저항을 가진 ITO (삼성코닝)기판을 2cm × 2cm의 크기로 자른 후, 염산과 질산의 3대 1 혼산으로 폭 2mm ITO부분을 남긴채 에칭하였다. 소자의 효율과 안정성을 위해 이렇게 만든 셀(cell)을 과산화수소, 암모니아수, 증류수의 부피비를 1 : 1 : 5 로 혼합한 용액에 넣어 약 2시간 동안 끓인 후, 다시 증류수에 넣어 약 2시간 초음파세척을 하여 셀을 준비하였다. 준비된 셀위에 증착 시킬 유기 물질로써 전공운송층에 diamine 유도체인 N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)는 TCI사의 제품을 사용하였다. 한편 발

광층 및 전자운송층으로 이용한 8-hydroxyquinoline zinc (Znq2)는 zinc chloride로부터 합성하여 이용하였다. 그림 1은 TPD와 Znq2의 구조식을 나타낸 것이다.

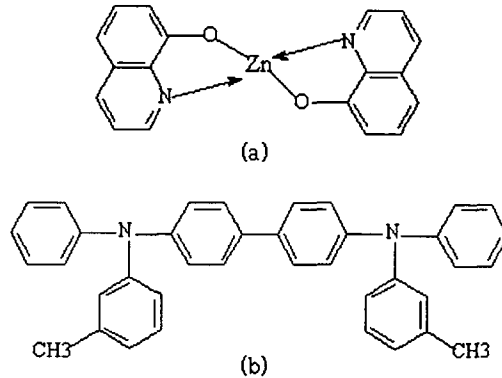


그림 1. 정공운송층(a) 및 발광층(b)으로 이용된 유기화합물

Fig. 1. Organic material used as hole transport (a) N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methyl)-1,1'-di-phenyl-4,4'-diamine and emitting layer (b) Bis(8-oxyquinolino) zinc(II).

2-2. EL 소자 제작

준비된 셀에 진공증착기(CVD)를 이용하여 먼저 TPD를 가열진공증착법에 의해 적층한 후, 발광층으로 Znq2를 증착하였다. 마지막으로 배면전극은 알루미늄을 증착시켜 유기 EL소자를 제작하였다. 증착시 진공도는 2×10^{-5} Torr이고, Znq2의 양을 2배, 3배의 비로 증가시켜서 3가지의 소자를 제작하였다. TPD 및 Znq2의 증착속도는 1Å/sec를 유지하였다. 그림 2는 제작된 셀의 모식도이다.

2-3. PL스펙트럼, EL스펙트럼 및 휘도 측정

제작된 유기박막의 EL 소자의 PL 스펙트럼과 EL스펙트럼은 FluoroMax-2 (Spec Co)와 스펙트로미터(PMA-10)를 사용하였고, 전압에 따른 휘도는 Universal source (HP3245A), Luminance-meter (Dr 2550 millab) 를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PL스펙트럼과 EL스펙트럼

그림 3과 4는 제작한 유기 EL소자의 PL스펙트럼과 EL스펙트럼이다. PL스펙트럼의 Znq2의 메

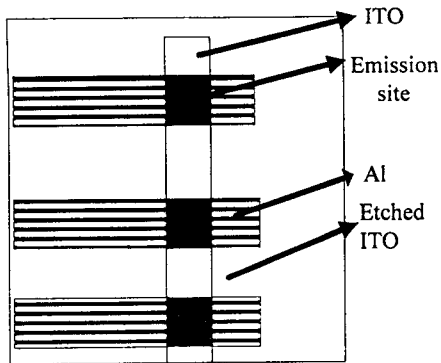


그림 2. 제작된 ITO 테스트 셀.
Fig. 2. fabricated ITO test cell.

인피크가 540nm인것과 비교하여 EL스펙트럼의 메인피크가 약 550nm에서 노란-녹색을 나타내는 EL소자의 발광이 Znq2로부터의 발광됨을 알 수 있다. 이 결과는 주입된 전자 및 정공의 대부분이 발광층에서 재결합하여 발광이 됨을 의미한다. 여기서 전공운송층은 전공을 전달하고 전자가 전공과 재결합하지 않고는 반대전극으로 이동하지 못하게 전자를 막아주는 역할을 하여서 Znq2로부터의 발광을 돕는다.

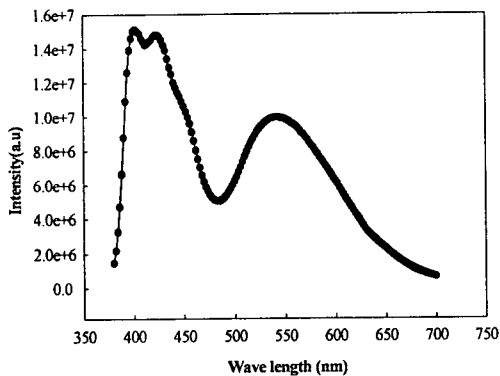


그림 3. 발광물질인 Znq2의 PL 스펙트럼.
Fig. 3. PL spectrum of Znq2 as a emitting materials

3-2. Znq2의 양에 따른 전압-전류밀도 특성

그림 5는 Znq2의 양을 2배, 3배를 증가시켜 증착되는 두께가 동일한 비율로 증가할 것을 예상하여 증착하여 소자를 제작하여 전압에 따른 전류밀도를 측정된 것이다. 단, Znq2의 분말을 모두 셀에 증착시키는 조건하에서 실험하였다. 상대적으로 증착된 형광층의 두께가 가장 얇은 A는 6V

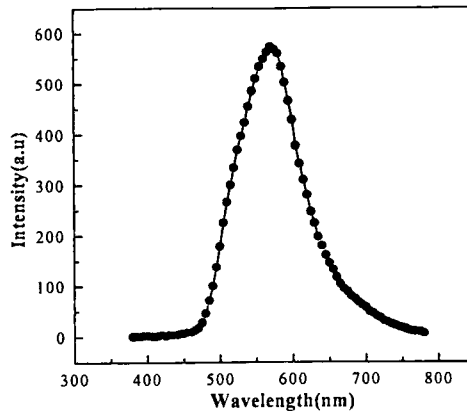


그림 4. 발광층에 사용된 Znq2의 EL스펙트럼.
Fig. 4. EL spectrum of Znq2 as a emitting layer.

에서 전류밀도가 서서히 증가하여 12V에서 2.5mA/cm²에서 전류밀도가 더 이상 변화하지 않고 B는 14V까지 거의 변화가 없다가 15V에서 0.75mA/cm²에서 최대값을 나타낸 반면, 가장 두께가 두꺼운 C의 경우는 15V에서 조차도 0.0014mA/cm²으로 상대적으로 전류밀도가 거의 증가하지 않았다. 이는 증착된 형광층의 두께가 저항역할을 하기 때문에 두께가 두꺼울수록 저항값이 증가하여 전류밀도값이 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

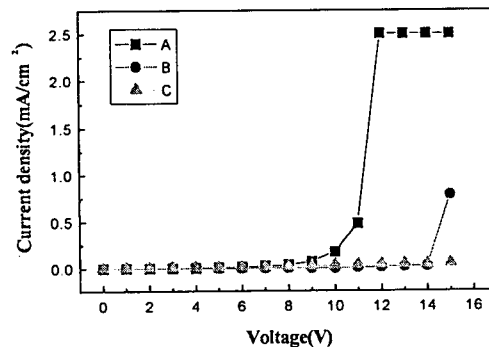


그림 5. Znq2 분말의 무게변화에 대한 Znq2의 V-J 특성 (A : B : C = 1 : 2 : 3)..
Fig. 5. V-J characteristics of Znq2 by changing the weight of Znq2 powder (A : B : C = 1 : 2 : 3).

3.3 Znq2의 양에 따른 전압-휘도 특성

그림 6은 제작한 소자의 전압에 대한 휘도값을

나타낸 것으로 6V의 문턱전압에서부터 발광이 작 되었다. 8V에서 11V까지는 상대적으로 2배의 증 착두께를 갖는 B가 다소 더 높은 휘도를 보이 다 가 12V에서는 A가 더 우세한 휘도를 나타내었다. 이 결과로 볼 때, B의 전류밀도가 큰 변화없이 안정한 경향을 보이는 반면, A의 전류 밀도가 12V에서 갑자기 크게 상승하여 상대적으로 12V 부터 휘도가 더 크게 측정된 것으로 사료된다. 또 한 A가 갑작스런 전류밀도가 증가하여서 순간적 인 휘도값은 B보다 크게 측정되었지만 상대적으 로 소자의 열화가 빨리 진행됨이 관찰되었다. 최 대휘도는 A로 13V에서 838cd/cm²으로 B의 동일 한 전압하에서 731cd/cm²보다 약 100cd/cm²만큼 의 휘도를 얻었다. 실험에 들어가기전 발광층으로 도입된 Znq2의 두께가 증가할수록 전압을 인가하 였을 때 더 높은 휘도를 얻을것으로 예상한 생각 이 맞지 않았다. 이는 소자에 흐르는 전류가 저항 의 역할을 하는 각각의 유기박막층을 지날 때 소 자의 증착두께를 증가시킨 소자일수록 저항으로 인한 전류 밀도의 감소로 인하여 소자의 휘도가 감소되었다고 사료된다. A의 경우 두께가 상대적 으로 적어서 휘도면에서 좋은 결과를 낳았지만, 열화(degradation)이 상대적으로 빨리 진행되어서 소자의 안정성에는 큰 문제를 가져왔다.

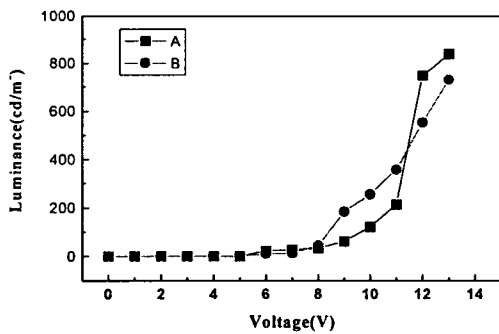


그림 6. Znq2 분말의 무게변화에 대한 Znq2의 V-L 특성 (A : B = 1 : 2).

Fig. 6. V-L characteristics of Znq2 by changing the weight of Znq2 powder (A : B = 1 : 2).

4. 결론

Zinc chloride로부터 합성된 Znq2를 전자운송층 및 발광층으로 이용하고, 전공운송층으로서 TPD 를 사용하여 ITO/TPD/Znq2/Al 전극 순으로 Znq2의 양을 변화시켜서 증착되는 발광층의 두께

가 변화될 것을 예상하여 CVD를 사용하여 증착 시켜 발광소자를 제작하여 PL과 EL 스펙트럼, 전 압-전류밀도, 전압-휘도의 관계를 고찰하였다.

PL스펙트럼과 EL스펙트럼을 비교하였을 때 메인 피크의 파장범위가 비슷한 것으로 제작한 소 자의 발광이 Znq2으로의 발광(emission)임을 알 수 있다.

전압과 전류밀도의 관계에서 두께가 증가할수록 전류밀도가 상대적으로 감소하는 현상이 나타났 다. 이는 소자가 저항역할을 하는데 두께가 두꺼 울수록 소자에 흐르는 전류가 감소하는 것을 알 수 있다.

전압과 휘도특성에서는 상대적으로 발광층의 두께가 더 두꺼운 B가 전류밀도가 전체적으로 안정 적이어서 선형적인 휘도의 증가를 나타낸 반면, A는 12V에서 전류밀도의 갑작스런 상승으로 B보 다 휘도가 크게 증가하지만 열화가 더 빨리 진행 되어 수명이 상대적으로 짧았다. 최대휘도는 A의 경우 13V에서 838 cd/cm², B는 동일한 전압에서 731 cd/cm²의 휘도를 얻었다.

참고문헌

- 1) Tang, VanSlyke, and Chen. J.Appl. Phys. Lett., 65(9). (1989)
- 2) C.W.Tang and S.A.Vanslyke, Appl. Phys. Lett., vol.51 pp.913-915.(1987)
- 3) Hakuvara and Oheitets et.al, *Electronic Information Displays* vol.96 No.455, 65-70. (1996)
- 4) Kido et.al, Appl. Phys. Lett., 61. 761 (1992)
- 5) C.W.Tang, T.Tsutsui, S.Saito, *ibid.* 56, 799. (1990)