

## 금속-킬레이트계( $\text{Snq}_2$ , $\text{Snq}_4$ ) 발광층을 이용한 유기 전기 발광 소자의 제작과 전기·광학적 특성

윤 회찬\*, 유 정현\*, 김 병상\*, 김 정균\*\*, 권 영수\*

\*동아대학교 전기공학과, \*\*동아대학교 화학과

### Fabrication of Organic Electroluminescent Device and electro-optical properties using metal-chelates( $\text{Snq}_2$ , $\text{Snq}_4$ ) for Emitting Material Layer

H.C. Yoon\*, J.H.Yoo\*, B.S.Kim\*, J.K.Kim\*\* and Y.S. Kwon\*

\*Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., \*\*Dept. of Chemistry Dong-A Univ.

**Abstract** - In this study, multi layer type OLED(Organic Light Emitting Diode) has been fabricated using  $\text{Snq}_2$ ,  $\text{Snq}_4$ , and  $\text{Alq}_3$  for development of high efficiency, electrical and optical properties of multi layer type OLED investigated. The HTL(Hole Transfer Layer) and EML(Emitting Material Layer) were fabricated by using vacuum evaporation on ITO electrode, and its thickness controlled using thickness monitor. Al was used as a cathode. The electrical and optical properties such as J-V, brightness-V and EL spectrum of OLED device was measured using I.V.L.T system.

The result, brightness of  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Snq}_2$  and  $\text{Snq}_4$  were  $3900\text{cd}/\text{m}^2$ ,  $63\text{cd}/\text{m}^2$  and  $23\text{cd}/\text{m}^2$  respectively.

#### 1. 서 론

현재의 광 네트워크를 통해 핸드폰으로 받을 수 있는 최대 데이터의 양은 144 kbps이지만 곧 다가올 IMT 2000시대에는 2 Mbps가 되어 고속의 동영상을 핸드폰으로 즐길 수 있게 된다.

따라서 그에 상응하는 응답속도로 동화상을 구현할 수 있는 디스플레이 소자의 개발이 필요하다. 즉 현재 사용하고 있는 액정소자보다는 1000배는 빨라야 한다. LCD의 응답속도는 수십 ms인데,  $\mu\text{s}$ 의 차세대의 디스플레이 소자가 필요한 것이다. 유기EL은 빠른 응답속도 이외에도 기존의 액정보다 소비전력이 작고, 가벼우며 초박형으로 만들 수 있고, 휴대가 매우 좋은 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로 각광 받고 있다.[1]

본 논문에서는 ITO/TPD(40nm)/ $\text{Alq}_3$ (60nm)/Al(120nm)의 소자구성에 따른 전기·광학적 특성과 발광층으로 사용된  $\text{Alq}_3$  대신 합성된 시료인  $\text{Snq}_2$ 와  $\text{Snq}_4$ 를 발광층으로 사용하여 소자의 전기·광학적 특성을 비교 분석하였다.

#### 2. 시료 및 실험방법

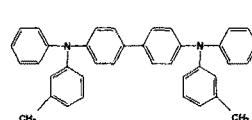
##### 2.1 성막물질

전기발광소자는 빛을 발하는 소자이므로 2개의 전극 중 적어도 하나는 빛을 외부로 전달할 수 있어야 한다. 양극물질로는 주로 indium-tin-oxide(ITO)를 사용하는데 이것은 10mol%의 tin oxide가 indium oxide에 포함되어 있는 것으로 투명도가 높고(85%@550nm), 전도도가 높으며( $10\Omega/\text{m}^2$ ) work function이 4.8eV로 흄(hole)주입이 용이하다.[2]

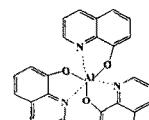
홀 전송층(HTL)은 방향족의 아민 유도체인 TPD를 사용했으며 전자사진의 감광제로 개발되어진 것이지만,

이온화 포텐셜이 5.5eV로 작고, 그 증착막은  $10^{-3}\text{cm}^3/\text{Vs}$ 의 높은 흘 이동도를 나타내고 있기 때문에 전자사진뿐만 아니라 유기EL에 있어서도 홀전송제로서 넓게 사용되고 있다. 또한, 발광층(EML)의 조건으로서는 고체상태에서 높은 양자 효율을 가질 것, 성막성이 좋을 것, 그리고 캐리어 전송성이 높은 것이 요구된다.[3]

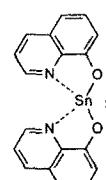
Cathode 물질로는 work function이 낮은 Al(WF: 4.3eV)이 많이 사용되고 있다. 이것은 Al이 상당히 안정하기 때문이다. 그럼 1은 실험에 사용된 분자구조이다.



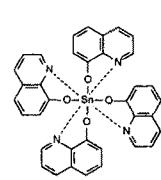
(a) TPD



(b)  $\text{Alq}_3$



(c)  $\text{Snq}_2$



(d)  $\text{Snq}_4$

그림 1. 실험에 사용된 분자구조

Fig. 1. Molecular structure of (a)TPD, (b) $\text{Alq}_3$ , (c) $\text{Snq}_2$ , and (d) $\text{Snq}_4$

##### 2.2 소자제작

양(+)전극으로는  $\sim 15(\Omega/\text{m}^2)$ 의 표면저항과 170 nm 두께의 ITO기판을 다음과 같이 패턴화(pattern)하여 사용하였다.

폭이 5mm인 ITO전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산( $\text{HNO}_3$ )을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 20분 정도 노출시켜 삐각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, 패턴화된 ITO를 흐르는 물에 세척한다.

그 후의 세척과정은 아세톤과 알콜을 사용해 초음파 세척기에 의해 세척하였으며, 전공오븐에 넣어 급속 진조하였다. 세척공정의 시간을 짧게 하는 이유는 ITO표면에 있는 산소(Oxygen)에 의한 특성의 변화를 막음으로써, 표면 손상을 줄일 수 있었다. 정공전달물질인

TPD와 발광층으로 사용한 Alq<sub>3</sub>는 SynTec으로부터 구입하였으며, 나머지 유기재료인 Snq<sub>2</sub>와 Snq<sub>4</sub>는 합성한 시료를 사용하였다.

그리고, TPD의 박막두께는 40nm로 일정하게 하고, 각각 발광층으로 사용된 Alq<sub>3</sub>, Snq<sub>2</sub>, Snq<sub>4</sub>는 60nm로 약 0.5~1.0 Å/s의 비율로 약  $1 \times 10^{-6}$  torr정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였고, 음극으로 사용한 Al 전극은  $1 \times 10^{-5}$  torr의 진공도에서 10~15 Å/s로 두께 120nm를 증착하였다. 소자의 발광면적은 마스크를 사용하여 15mm<sup>2</sup>의 크기로 하였으며, 모든 측정은 DC전압에서 측정하였다.

그림 2는 실험에서 제작한 소자의 구조이다. 발광특성을 비교하기 위해서 ITO/TPD(40nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/Al(120nm), ITO/TPD(40nm)/Snq<sub>2</sub>(60nm)/Al, 그리고 ITO/TPD(40nm)/Snq<sub>4</sub>(60nm)/Al의 구조로 소자를 제작하였다.

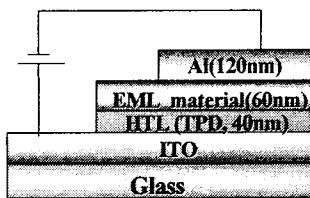


그림 2. 제작한 EL소자의 모식도

Fig. 2. Configuration of an EL cell

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 소자의 발광 특성

그림 3은 사용된 소자의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 최대 피크가 Snq<sub>2</sub>(521nm), Snq<sub>4</sub>(522nm)를 갖는 녹색의 발광특성을 보였다.

UV-visible 흡광도의 결과를 보면 광 흡수가 일어나기 시작하는 부분에서 그래프의 기울기가 급격하게 변함을 알 수 있다. 이는 물질 내의 전자가 외부로부터 빛을 흡수하여 바닥상태에서 들뜬 상태로 전하가 이동함을 의미한다. 물질에 빛을 조사하면 물질 내에서 전자와 포논의 커플링으로 인해 폴라론이 형성된다. 폴라론은 음성과 양성 폴라론의 재결합으로 에너지를 흡수하여 들뜬 상태가 된다. 그런 후에 다시 바닥 상태로 가기 위해 에너지를 방출하는데 그때 방출되는 에너지는 폴라론의 에너지 밴드 갭만큼의 크기를 가지고 빛으로 방출된다.[4]

Perkin Elmer LS-50B spectrophotometer(Xenon flash tube)를 사용하여 광원이 나오는 쪽에 물질이 증착된 기판을 두고 유기물의 에너지 갭  $E_g$ 보다 큰 에너지를 가진 빛을 조사하여 유기물의 PL 스펙트럼을 측정하였다.

그림 4는 발광층을 다르게 한 소자들의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 최대 피크가 Alq<sub>3</sub>(510nm), Snq<sub>2</sub>(530.5 nm), Snq<sub>4</sub>(533nm)를 갖는 녹색의 발광특성을 보였다.

PL 특성과 비교해서 Alq<sub>3</sub>는 1nm 정도 오른쪽으로 이동하는 EL 특성을 보인데 반해, Snq<sub>2</sub>와 Snq<sub>4</sub>는 약 10nm 정도 오른쪽으로 이동하는 발광특성을 알 수 있었다. 즉 물질이 가지는 에너지 밴드 갭 이상의 에너지를 물질에 주입하면 물질내의 바닥 상태의 전자가 들뜬 상태로 이동한다. 이때의 에너지 흡광도를 측정하면 유기물의 에너지 갭  $E_g$ 을 측정 할 수 있다.

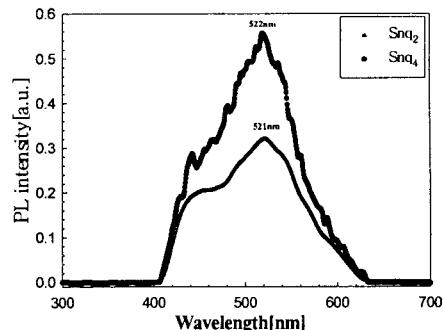


그림 3. Snq<sub>2</sub>와 Snq<sub>4</sub>의 PL spectrum 분석곡선

Fig. 3. PL spectrum of Snq<sub>2</sub> and Snq<sub>4</sub>

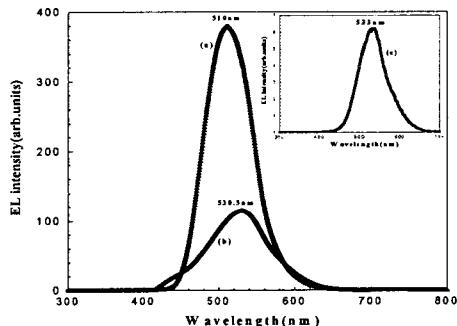


그림 4. 제작된 소자들의 EL spectrum 곡선

Fig. 4. EL spectrum of tested devices

#### 3.2 소자의 전기적 특성

그림 5는 인가전압에 따른 소자의 전류밀도를 나타낸다. 각 소자는 전압 15V일 때 Alq<sub>3</sub>(13.928mA/cm<sup>2</sup>), Snq<sub>2</sub>(366.433mA/cm<sup>2</sup>), Snq<sub>4</sub>(11.0293mA/cm<sup>2</sup>)의 전류가 흘렀음을 알 수 있었다. 그리고, Alq<sub>3</sub>와 Snq<sub>4</sub>는 약 16V부터 빛이 나옴을 눈으로 볼 수 있었으며 Snq<sub>2</sub>는 약 10V부터 빛을 볼 수 있었다. 즉, 높은 인가 전압에서 강한 지수 함수 관계를 보이고 있다. Burrows 등은 Alq<sub>3</sub> 발광층을 갖는 유기 발광 소자에서 전류는 Alq<sub>3</sub>내 전자의 트랩 제한 수송에 의해 제어되고, 전압에 대한 지수 함수 의존성을 보인다고 보고하였다.[5]

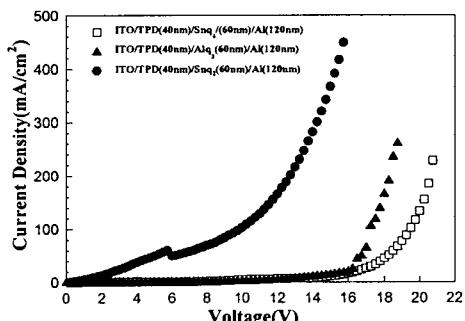


그림 5. 인가전압에 따른 전류밀도 특성곡선

Fig. 5. The current density-voltage characteristics of OLED

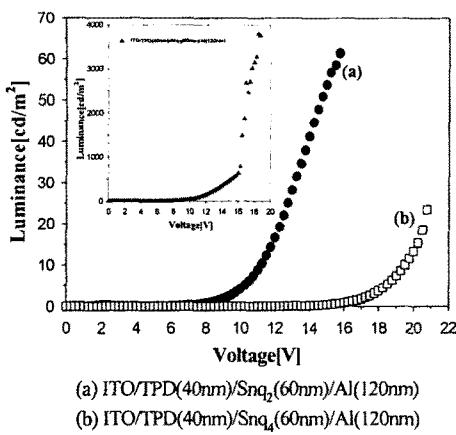


그림 6. 인가전압에 따른 휘도 특성곡선  
Fig. 6. The luminance-voltage characteristics of OLED

그림 6은 인가전압에 따른 휘도값을 나타낸 그래프로서,  $\text{Alq}_3$ 는 19V에서 최대  $3900\text{cd}/\text{m}^2$ 이고,  $\text{Snq}_2$ 는 16V에서  $63\text{cd}/\text{m}^2$ ,  $\text{Snq}_4$ 는 21V에서  $23\text{cd}/\text{m}^2$ 로 측정되었다. 즉, 정공수송층과 발광층의 두께조절을 통한 휘도를 향상 시킬 수 있을 것이다.

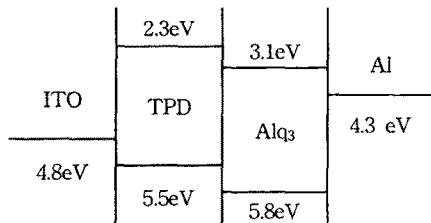


그림 7. ITO/TPD/ $\text{Alq}_3$ /Al 소자의 에너지 준위.  
Fig. 7. Energy diagram of ITO/TPD/ $\text{Alq}_3$ /Al.

그림 7은 ITO/TPD/ $\text{Alq}_3$ /Al의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 음극(Al)쪽 에너지 장벽이 1.2 eV이며 양극(ITO)쪽이 0.7 eV임을 알 수 있다. 이러한 경우 정공에 의한 전류가 지배적일 것으로 예상되며, 발광은  $\text{Alq}_3$  층으로부터 생성된다.[6]

#### 4. 결 론

효율적인 유기 발광 소자를 제작하려면 발광 물질의 이온화 에너지와 전자 친화도를 알아야 한다. 이 값을 측정함으로서 물질의 에너지 준위를 얻을 수 있다. 본 실험 결과를 통해서  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Snq}_2$ ,  $\text{Snq}_4$ 는 녹색발광을 하며, 소자 구성에 있어서 주어진 두께에 따른 휘도는  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Snq}_2$ ,  $\text{Snq}_4$  순으로 높게 나타났다.

본 연구에서 얻어진 결과를 참고로 하여 소자 제작시 에너지 밴드갭을 고려한 기능별 재료의 선택과 적절한 두께 조절을 통한 발광 메커니즘의 연구가 필요하다.[7]

#### 【참 고 문 헌】

- [1] 정광호, 이삼현, 황창훈, 황정남 “유기EL 양산용 증착 장비”, 한국물리학회, April, p.17, 2002.
- [2] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, and A. J. Heeger, J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 2, p. 694, 1995.
- [3] Junji Kido, J.M.Kim(translate) "Basic Knowledge of Organic EL Devices"
- [4] 고삼일, “Organic-Light-Emitting Diodes (OLEDs) using new materials”, 홍익대학교 석사 논문, p.63, 2000.
- [5] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCARTY, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, “Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices”, J. Appl. Phys., Vol. 79, pp.7991-8006, 1996.
- [6] 김상걸, 정택균, 정동희, 홍진웅, 김태완 “유기 발광 소자의 온도 변화에 따른 전기 전도 기구”, 전기재료 연구회 춘계 학술 발표 대회 논문집, p.206, 2002.
- [7] H. Yuji, K. Hiroshi, T. Tsuyoshi, T. Hisakazu, and U. Tatsuro, Appl. Phys. Lett. Vol. 75, p1682, 1999.

#### 감사의 글

본 연구는 홍익대 김태완 교수님의 조언과 도움에 의해 수행되었기에 감사드립니다.