

유기 발광 소자를 위한 금속 착물의 합성 및 그 박막 제조에 관한 연구

황장환 · 김영관 · 김정수* · 손병청

홍익대학교 화학공학과
*홍익대 전기공학과

Study on Synthesis of Metal Complex and Preparation of Its Thin Films for Organic Electroluminescent Device

Hwang, Jang-Hwan · Kim, Young-Kwan · Kim, Jung-Su* · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
**Dept. of Electrical Engineering, Hong-Ik University*

(Received Jun., 20, 1997)

ABSTRACT

Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum complex(AlQ_3) having greenish luminescent characteristics was synthesized and it was confirmed with UV-Vis absorption spectroscopy, elemental analysis, and FT-IR spectroscopy that AlQ_3 was successfully synthesized. Thin films of AlQ_3 having multilayer structure were prepared by spin coating method and vacuum evaporation technique. Photoluminescent characteristics of these films were investigated by Luminescence spectroscopy and Current-Voltage(I-V) characteristics of these films were also investigated.

I. 서 론

무기 반도체 재료를 이용한 multi-color 평판표시 소자용 electroluminescence(EL) 소자에 관한 연구는 매우 오래전부터 진행되어 왔으나, EL의 색광이 다양하지 못하고 발광효율이 낮으며 또한 대면적화하는 데 어려움이 있다. 그리고 구동전압이 매우 높아 소비전력이 큰 단점이 되고 있다. 그러나, 최근에 공액성 고분자로서 반도체의 특성을 가진 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)를 EL 소자에 응용하려는 연구가 성공하였으며 그 후 세계적으로 많은

연구자들이 이 분야의 연구에 뛰어들어 활발히 연구 활동을 하고 있다^{1~7)}. 그리고 또한 그 보다 몇년 전에 벌써 다양한 금속착물을 사용하거나, 또는 여러 가지 고분자 물질들과 혼합하여 유기 발광소자로서 사용하려는 연구도 상당히 많이 진행되고 있다. 이러한 금속착물을 사용하는 경우에는 그 EL의 peak이 앞에서 언급한 고분자를 이용한 소자의 EL보다 매우 sharp하고 또한 그 밝기면에서도 훨씬 유리한 점이 있다. 그러나, 반면에 그 소자의 수명이 고분자를 사용한 것보다 짧다는 단점이 있다^{8~13)}.

본 연구에서 Aluminum(8-hydroxyquinoline)₃(AlQ_3) 착물을 합성하여 정제한 후 그 자체의 발광

특성 및 다른 종류의 발광성 고분자 물질들과 혼합하여 막을 형성한 후 그 막의 여러 가지 분광학적 특성을 측정하여 고분자 발광물질과 금속착물 발광물질과의 PL특성을 조사하고자 하는 데 그 연구의 목적이 있다.

II. 실험

1. 합 성

본 연구에서는 우선 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum complex(AlQ_3) 금속착물을 합성하고자 하며 그 착물의 화학적 구조는 Fig. 1의 (b)에 있는 바와 같다. 8-acetoxyquinoline은 다음과 같이 합성하였다. 8-hydroxyquinoline 0.69mol을 500 mL Claisen flask에 담고 그 속에 acetic anhydride 200mL를 가하고 황색 용액에 색이 없어질 때까지 열을 가하였다. 반응이 끝난 후에 대기압하에서 반응 혼합물로부터 과잉 acetic anhydride와 생성된 acetic acid를 증류하였으며 이 때 끓는 범위는 125~145°C이었다. 플라스크에 남은 액체는 감압증류를 하였으며 몇 시간 후에 응결된 점성이 있는 연노랑의 생성물을 35mmHg와 195~205°C 사이에서 증류하였다. 이와 같이 합성한 8-acetoxyquinoline 1g을 acetic acid 25mL를 넣은 250mL 비이커에 녹인 후 여기에 3~25mg의 알루미늄 용액을 첨가한 후 증류수 150mL로 희석시켰다. 여과된 ammonium hydroxide를 사용하여 pH가 5가 되도록 조절하고 희석 용액 200mL를 시계 접시로 덮고 hot plate 위에서 50°C로 가열하여 3시간 동안 유지하였

다. 그 후 상온으로 냉각하여 여과시킨 후 침전물을 100mL의 냉각수로 세척하였다. 1시간 동안 135°C 근방에서 건조시킨 후 UV-Vis absorption spectroscopy, FT-IR spectroscopy, 그리고 elemental analysis에 의하여 합성여부를 확인하였다. 그리고 합성한 AlQ_3 는 sublimation method에 의하여 정제하였다.

2. 성막 방법

1) 성막 물질

본 연구에 사용된 시료는 Poly(9-vinylcarbazole)(PVK)와 tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(AlQ_3), 그리고 2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4''-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD)로서 PVK는 EL cell내에서 정공 수송 물질로서 사용하여 양극으로부터 발광층까지의 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며 AlQ_3 는 Blue-green의 발광층으로 사용하게 되며 PBD는 전자 수송 물질로서 음극으로부터 발광층까지의 전자 수송을 원활하게 하는 역할을 한다. 한편 이러한 각각의 물질들의 분자 구조는 Fig. 1에 보여준 바와 같다.

2) 다층막 구조 EL cell 제작

PVK는 Headway Research Inc.에서 제작한 photo resistor spincaster로 spin coating하여 박막을 제작하였으며 이 때 용매는 1,2-Dichloroethane을 이용하여 0.068M의 농도로 묽혀 사용하였다. 그리고 AlQ_3 와 PBD는 자체 제작한 진공 증착기를 이용해서 hot filament법으로 진공 증착했다. 하부 전극으로는 indium-tin-oxide(ITO)기판을 사

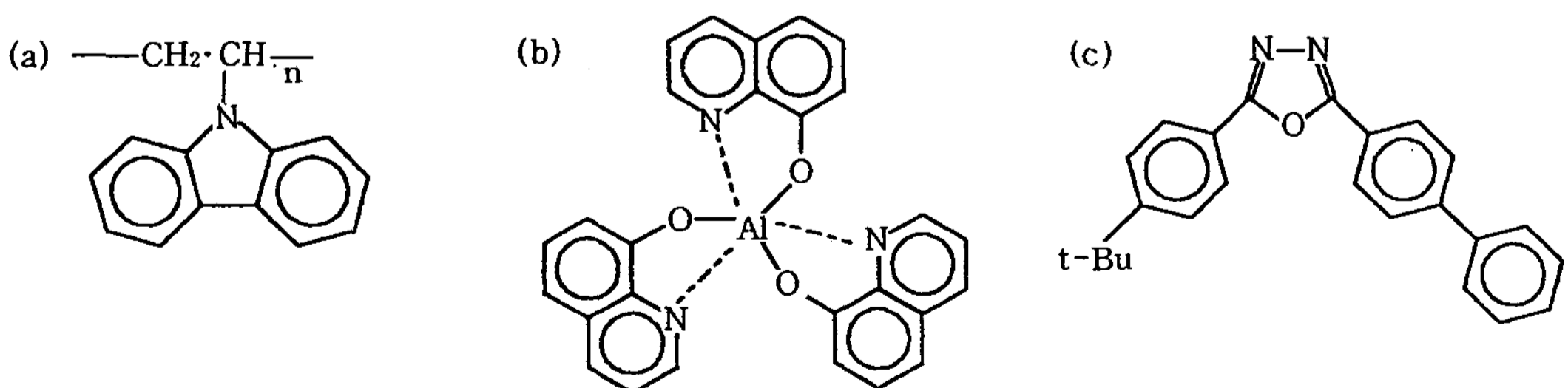


Fig. 1. Molecular structure of (a) PVK, (b) AlQ_3 , and (c) PBD.

용하였으며, 상부 전극은 MgIn을 사용하여 같은 방법으로 진공 증착했다. 그리고 그 구조는 Fig. 2에 보여준 바와 같다.

3) 측정 방법

진공 증착시 AlQ₃의 적정 질량을 알기 위한 Photoluminescence(PL)측정과 제작된 EL cell의 PL 측정을 위해 Perkin-Elmer Limited LS50B를 사용하였으며, 전류-전압(I-V) 특성 실험은 Keithly 238을 이용하여 0V에서 20V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키면서 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

• 합 성

Fig. 3는 합성된 AlQ₃의 UV-Vis spectrum이다.

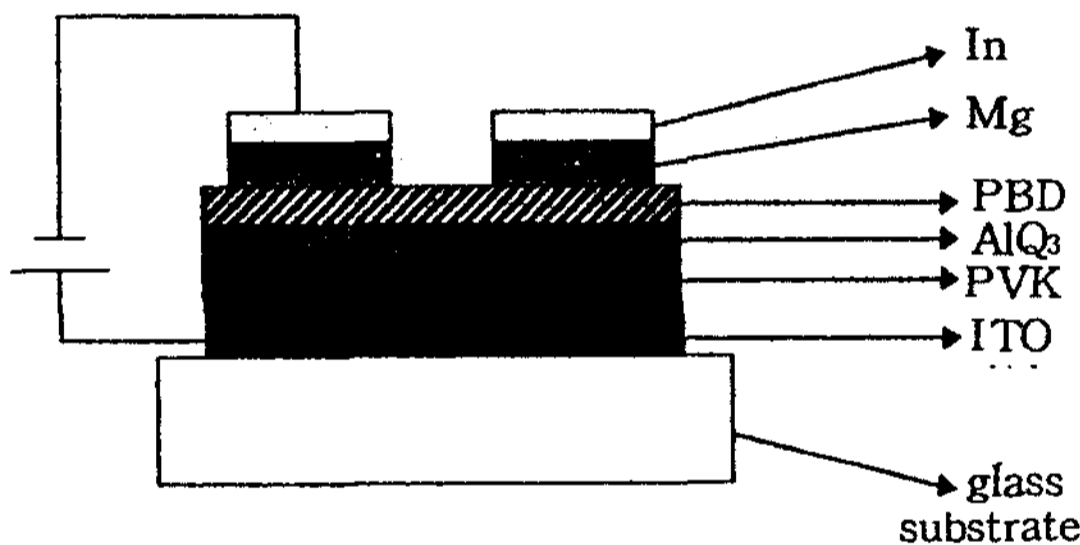


Fig. 2. Structure of EL cell.

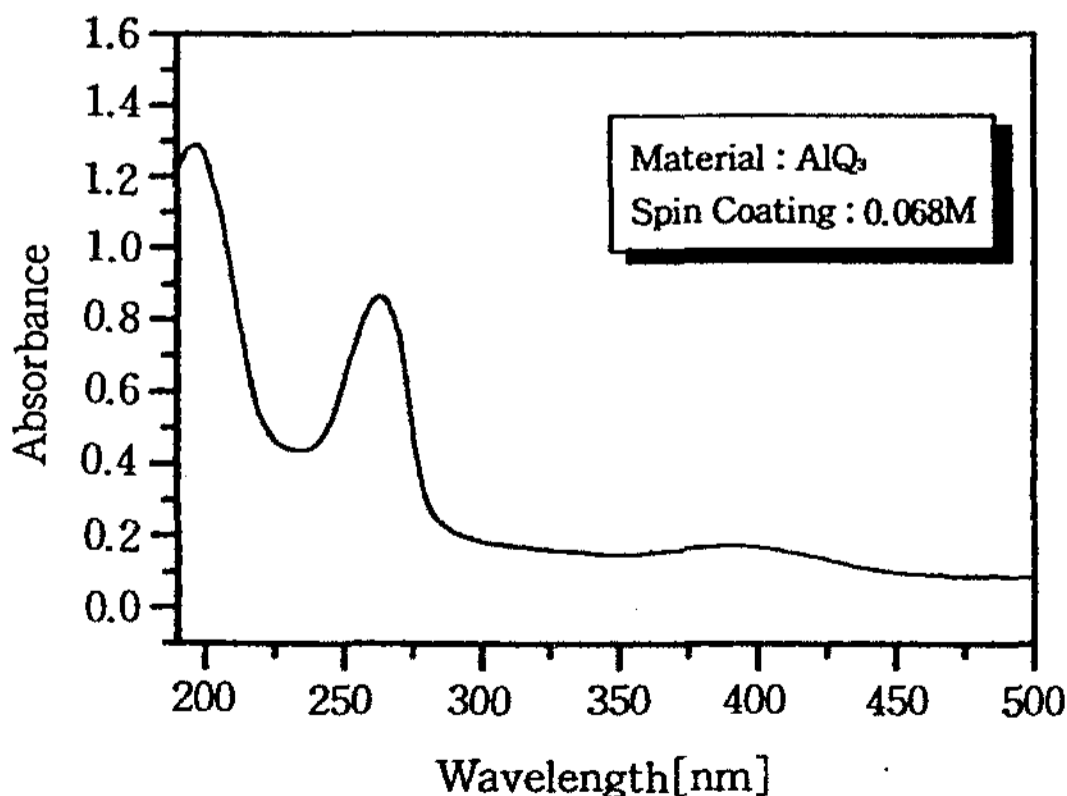


Fig. 3. UV-Vis spectrum of the synthesized AlQ₃.

Table 1. AlQ₃의 원소 분석 결과

시료명	분석 원소 : 측정치(계산치)		
	C	H	N
AlQ ₃	85.1(84.5)	4.5(4.6)	10.4(10.9)

이 spectrum을 보면 210nm 및 270nm에서 흡수 peak를 확인할 수 있는데 이것은 공액화된 8-hydroxyquinoline에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 4는 KBr에 합성한 시료인 AlQ₃를 섞어서 FT-IR spectrum을 측정한 것이다. 3,436cm⁻¹에서 나타나는 peak는 RO-가 킬레이트로 금속과 결합하였을 때 나타나는 분자내부간에서의 약한 결합에 기인하는 것으로 생각되며 이것은 8-acetoxyquinoline이 Al 금속과 킬레이션이 되었다는 것을 의미한다. 그 외에 400cm⁻¹에서 1,471cm⁻¹의 영역 및 825~751cm⁻¹에서의 peak들은 aromatic C-H에 기인한 것이며 C-N 및 C-O의 신축 진동에 의한 값들이 각각 1,384~1,330cm⁻¹ 및 1,283~1,100cm⁻¹의 영역에 나타난 것을 알 수 있었다.

한편 Table 1은 elemental analysis에 의하여 합성물질들의 C, H, N의 성분비율을 분석한 결과이다. 이 Table에 의하면 AlQ₃ 금속 착물내에서의 C, H, N의 이론적인 값이 나와 있으며 또한 합성한 AlQ₃ 내의 C, H, N의 측정치가 나와 있으며 이 두 가지 값을 비교하면 오차의 범위내에서 유사한 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 이와같은 분석결과로부터 원하는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다.

1) AlQ₃ 박막의 제작

AlQ₃ 박막을 제조하기 위하여 boat형의 filament 내에 0.02g의 AlQ₃를 넣은 후 진공 증착하여 박막을 제작하였으며 excitation wavelength를 400nm로 하여 그 박막의 Photoluminescence(PL)를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 5에 나와 있다. 이 그림을 보면 AlQ₃는 510nm에서 λ_{max}를 갖는 peak를 가짐을 알 수 있고 또한 진공 증착을 하여도 AlQ₃가 분해되지 않고 박막이 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 AlQ₃의 양이 0.02g일 때 형성된 막의 두께를 Atomic Force Microscopy(AFM)으로 측정한 결과 약 1,000Å 정도로서 일반적으로 유기 발광소자에서 사용하는 발광층의 두께와 같은 수준이었으며 따라서

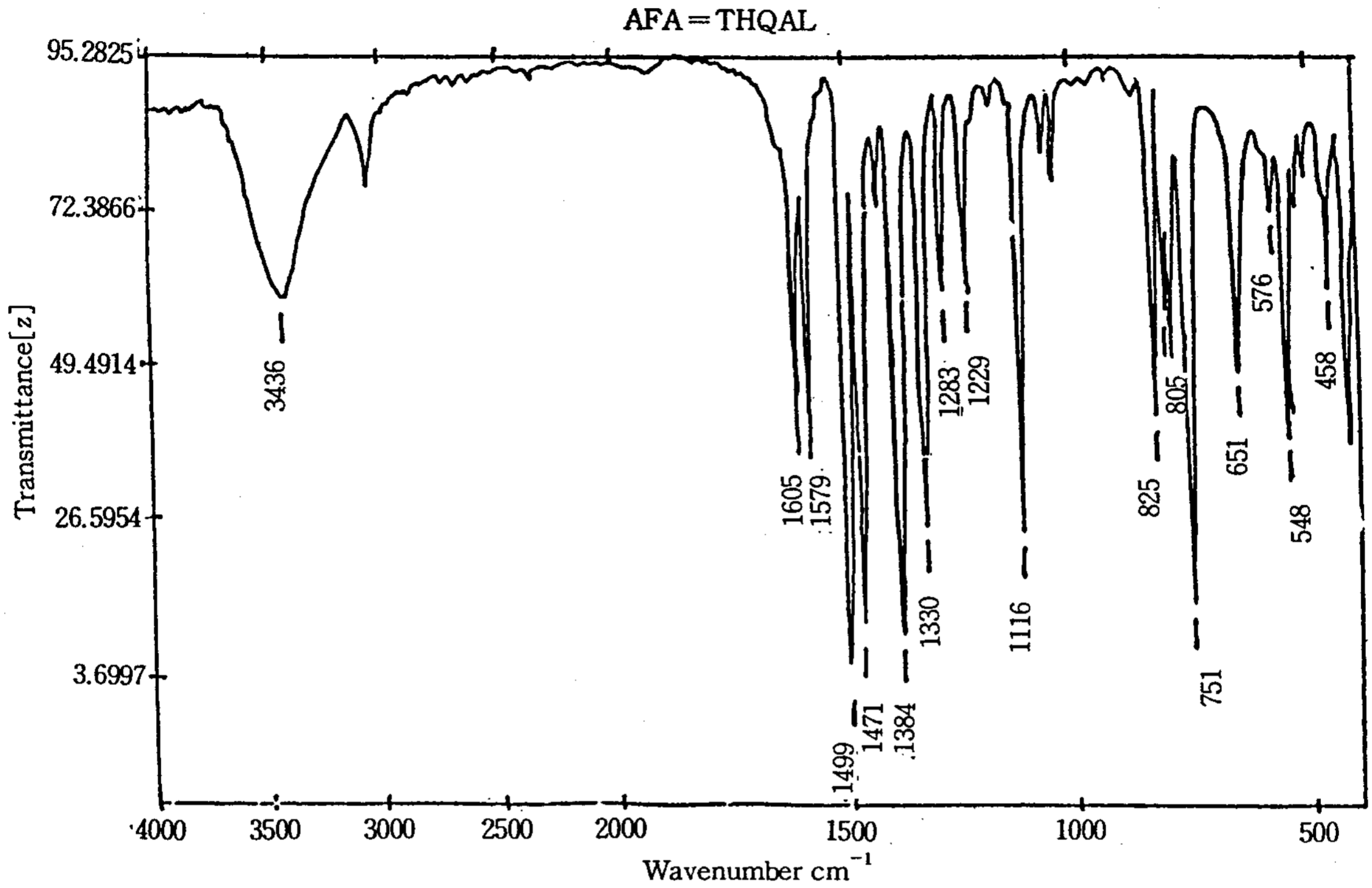


Fig. 4. FT-IR spectrum of the synthesized AlQ₃.

0.02g의 AlQ₃가 원하는 두께를 만들기 위한 적절한 양임을 알 수 있었다.

2) 다층막 구조 sample의 PL특성

Fig. 6은 0.068M의 농도를 가지고 있는 PVK용

액을 ITO 기판 위에 두 번 spin coating한 후 그 위에 각각 0.02g의 AlQ₃와 PBD를 차례로 진공 증착하여 제작한 박막의 PL spectrum을 나타낸 것으로

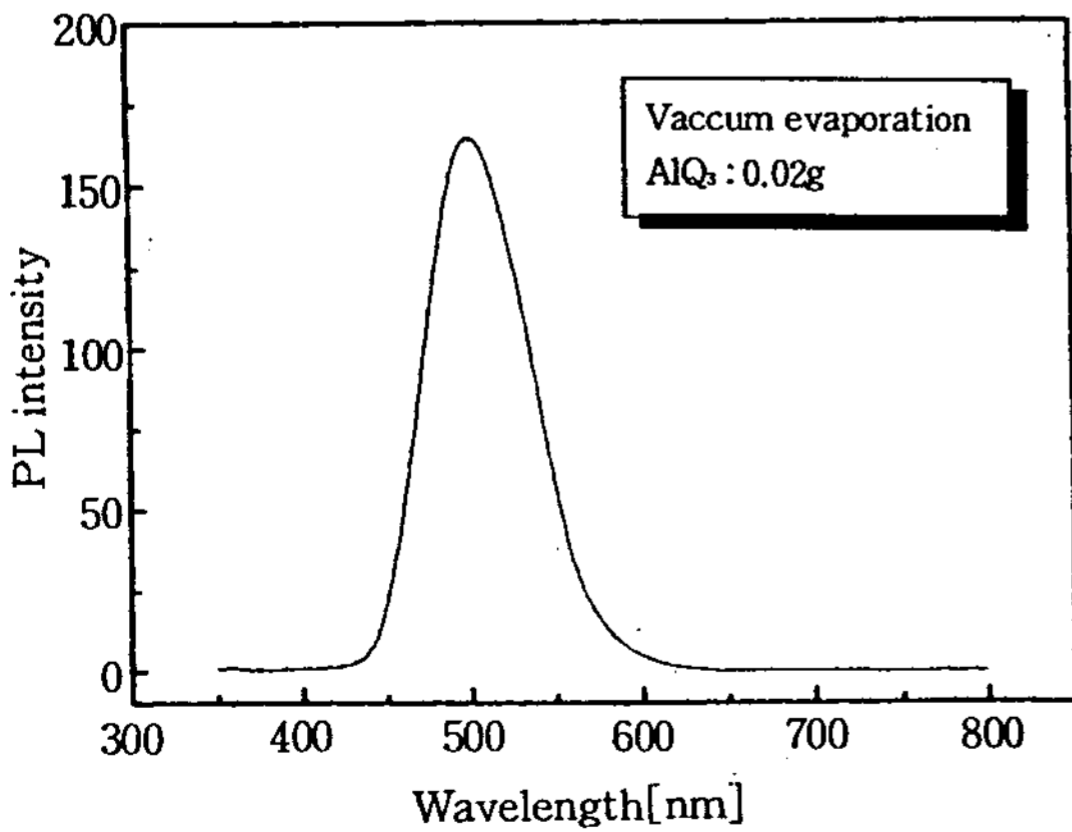


Fig. 5. Dependence of Photoluminescence intensity of AlQ₃ thin films on the amount of AlQ₃ in evaporation boat.

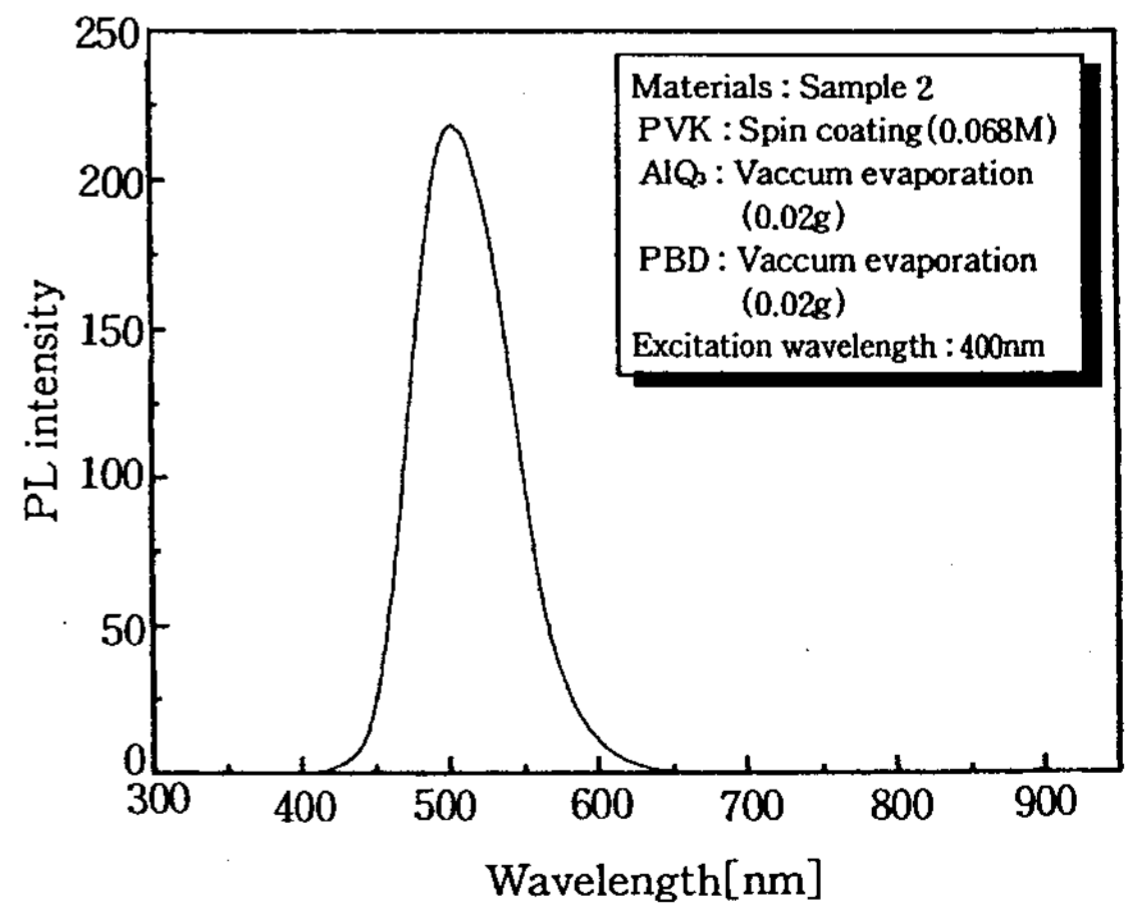


Fig. 6. Photoluminescence characteristics of three layer thin film composed of PVK, AlQ₃, and PBD.

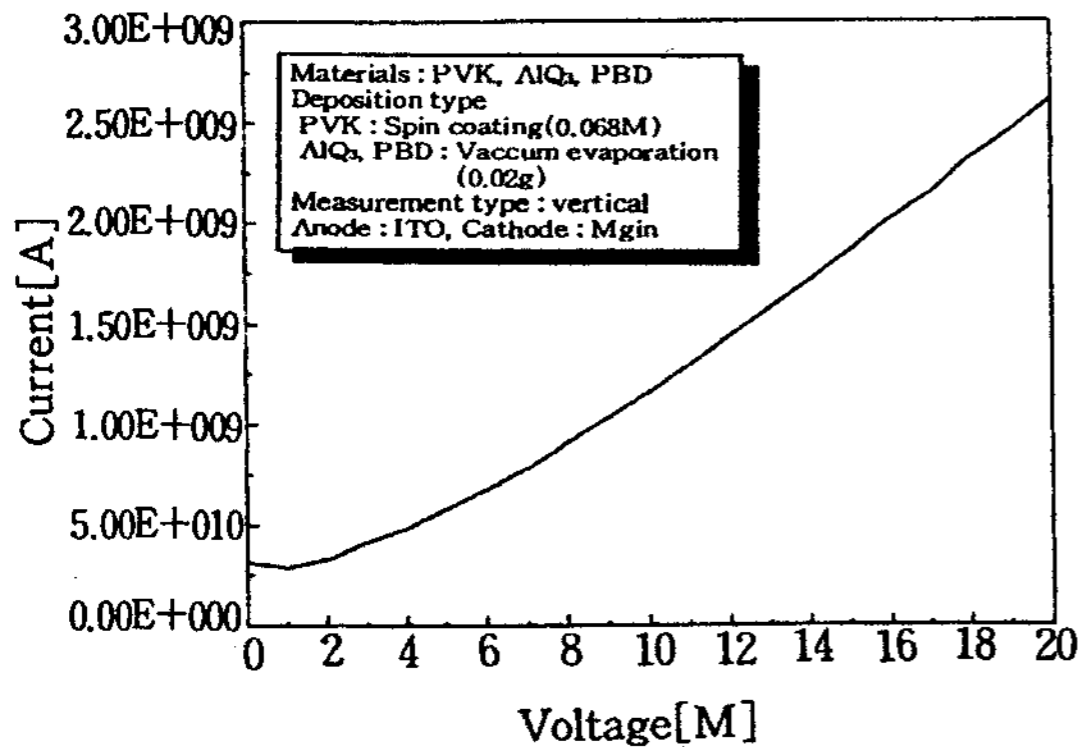


Fig. 7. I-V characteristics of three layer thin films composed of PVK, AlQ₃, and PBD.

이 때의 excitation wavelength는 400nm이었다. 이 다층박막의 PL spectrum에서의 λ_{max} 는 510nm로 AlQ₃ 박막에서의 그것과 큰 차이가 없이 AlQ₃의 peak과 일치함을 알 수 있었다. 따라서 발광층 상부와 하부에 각각 PVK 및 PBD 박막을 위치시키는 경우에도 발광층으로의 정공 및 전자를 이송의 역할만 하며 자체의 발광 특성이 없어 발광층의 발광 파장에는 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

3) 다층막 구조를 가진 EL cell의 I-V특성

Fig. 7에서는 ITO기판 위에 spin coating으로 0.068M의 PVK막을 입히고 각각 0.02g의 AlQ₃와 PBD를 차례로 진공 증착한 sample을 제작한 후, MgIn을 상부 증착한 EL cell의 I-V특성을 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 약 2V 정도에서 turn on되어 전류가 흐르기 시작하는 것을 확인할 수 있었으나, 이 유기 EL소자의 전기발광 특성은 확인할 수 없었다.

IV. 결 론

유기 발광특성이 있는 것으로 알려져 있는 AlQ₃의 합성을 시도하였으며 그 합성여부를 UV-Vis absorption spectroscopy, FT-IR spectroscopy, 그리고 elemental analysis에 의하여 분석하였으며 그 결과 AlQ₃가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 진공 증착법에 의하여 AlQ₃는 물론 전자 및 정공 수송층을 포함한 다층박막의 제작을 시도하였으며 그 결과 전자 및 정공 수송층으로 사용된 PVK 및

PBD는 발광층의 발광 파장에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1996년도 홍익대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었음.

문 헌

1. Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H. and Gymer, R. W., *Nature(London)* 356, 47 (1992).
2. Samuel, D. W., Crystall, B., Rumbles, G., Burn, P. L., Holmes, A. B. and Friend, R. H., *Synth. Met.*, 54, 281 (1993).
3. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S., *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1489(1989).
4. Burroughes, J. H., Jones, C. A. and Friend, R. H., *Nature(London)* 335, 137(1988).
5. Stolka, M. and Abkowitz, M. A., *Synth. Met.*, 54, 417(1993).
6. Bradley, D. D. C. and Friend, R. H., *J. Phys. Condensed Matter* 1, 3671 (1989).
7. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S., *Appl. Phys. Lett.*, 56, 799(1990).
8. Kobayashi, T., *Synth. Met.*, 54, 75(1993).
9. Ziemelis, K. E., Hussain, A. T., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Ruhe, J. and Wegner, G., *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2231(1991).
10. Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* 51, 913(1987).
11. Woo, H. S., Graham, S. C., Halliday, D. A., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Burn, P. L., and Holmes, A. B., *Phys. Rev. B*, 46, 7379(1992).
12. Ruhe, J., Colaneri, N. F., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. and Wegner, G., *J. Phys. Condensed Matter* 2, 5465(1990).
13. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S., *Appl. Phys. Lett.*, 57, 531(1990).