

Iron(II)과 Metal-free Phthalocyanine의 결정구조 변화에 따르는 유기 발광소자의 발광 특성

Organic light emitting diodes using Iron(II) and Metal-free Phthalocyanine

임은주, 한우미, 이정윤, 김명식, 이기진
(Eunju Lim, Woomi Han, Jung-yoon E, Myung-sik Kim, Kiejin Lee)

Abstract

We report the characteristics of organic light emitting diodes (OLEDs) by controlling the carrier mobility according to the crystalline of Iron(II) Phthalocyanine(Fe-Pc) and metal-free Phthalocyanine (H₂-Pc). In order to change the recombination zone, we controlled the hole mobility by changing the crystal structures of Fe-Pc and H₂-Pc. OLEDs were constructed with ITO/Fe-Pc/triphenyl-diamine (TPD)/tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)/Al and ITO/H₂-Pc/triphenyl-diamine (TPD)/tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)/Al. The electroluminescent properties were changed according to the heat-treatments of Fe-Pc and H₂-Pc. We observed that the recombination zone and the carrier mobility were changed as the higher occupied molecular orbital levels of Fe-Pc and H₂-Pc decreased.

Key Words : OLEDs, Fe-Pc, H₂-Pc, annealing, recombination.

1. 서론

유기물의 발광소자 (Organic Light Emitting Diodes: OLEDs)는 1987년 Alq₃와 Diamine을 이용하여 Tang와 VanSlyke팀에 의해 발광 소자가 제작되어 진후 급속한 발전을 이루었다.^[1-2] 이들의 소자는 현재 평판 디스플레이로 각광받고 있는 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르고 자체 발광 형태이므로 휘도가 우수하며, 구조가 간단하고 경량박형의 장점을 가지고 있어 차세대 평판 디스플레이로 유망시 되고 있다. 유기 EL 소자의 안정성과 효율을 높이기 위한 방법으로 소자의 다층화가 적용되었고 각종의 물질에 대한 연구가 활발히 이루어 졌다.^[3-6] 다층 소자에서의 정공 주입층 물질로 쓰이는 Iron(II)

-Phthal -ocyanine (Fe-Pc)는 유기 EL의 안정성과 수명의 향상 그리고 구동 전압을 낮추는데 기여한다.^[7] Metal free-Phthalocyanine (H₂-Pc)은 Phthalocyanine의 기본 성질에 금속물질 함유에 따른 구조적 특성과 전기적 특성 변화를 보인다. 본 논문에서는 Fe-Pc와 H₂-Pc의 결정구조 변화에 따르는 유기발광 특성을 비교 하였고, 발광층 내부에서의 도핑방법을 이용하여 재결합 영역의 변화특성을 보이는 소자를 제작 하였다.

2. 실험

모든 소자는 제작은 ITO (Indium-tin-oxide)가 코팅된 유리 기판에서 이루어 졌다. 양극은 HCl을 이용하여 패터 하였고, 모든 유기물 박막은 고진공 (~10⁻⁶ Torr)에서 1~2 A/sec의 증착 속도로 제작되었다. 발광면적은 10×3 mm²으로 패터화 하였다. ITO 기판은 상온, 50, 100, 150, 200, 280 °C로 60분간의

* 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동 서강대학교,
Fax: 02-715-8429
E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr)

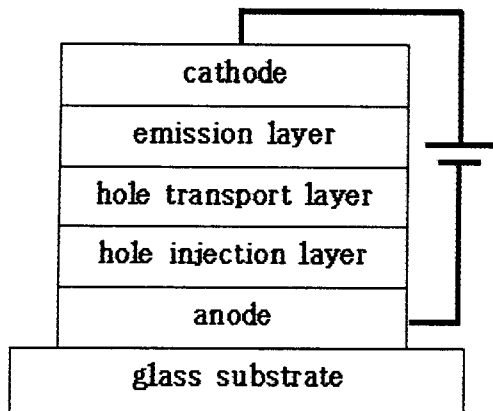


그림 1. 유기 EL 소자 제작의 기본 구조.
Fig 1. Multilayer devices for small molecule devices.

열처리 과정후 Fe-Pc와 H₂-Pc을 증착하였다. 특성 분석을 위해 60분간 ITO 유리기판의 열처리 과정 후 1000 Å의 두께로 기판 제작을 하였다.

유기 EL 소자의 기본 구조는 그림 1과 같다. Glass 기판 위에 Anode (ITO : 2000 Å), Hole injection layer (Fe-Pc, H₂-Pc : 200 Å), Hole transport layer (TPD : 200 Å), Emission layer (Alq₃: 400 Å), 그리고 cathode (Al: 2000 Å)으로 쌓은 적층형 구조와 Anode (ITO : 2000 Å), Hole injection layer (Fe-Pc, H₂-Pc : 200 Å), Hole transport layer + Emission layer (TPD : 20+Alq₃ : 400 Å), 그리고 cathode layer (Al: 2000Å)으로 제작하였다. TPD 증착 후 발광층으로 사용되는 TPD와 Alq₃을 3:1의 혼합비로 동시에 증착하였다. 이들의 구조적 특성 분석을 위해 (x-Ray Diffraction : XRD) x-선 회절 조사와 에너지 띠틈 측정용을 위해 광흡수도 등을 측정하였고, 이들로 유기 EL 소자를 제작하여 SpectraView-2000 (K-MAC) 으로 발광영역을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe-Pc와 H₂-Pc의 구조적 특성 변화

그림 2와 그림 3은 H₂-Pc와 Fe-Pc의 열처리 온도에 따른 x-선 회절의 특성을 나타내었다. 상온~200 °C의 온도 구간에서 orthorhombic 구조를 보였고, 240 °C의 glass transition temperature (T_g)^[8]보다 40 °C높은 280 °C의 영역에선 monoclinic 결정을 보였다. 열처리 온도에 따라 물질의 특성변화를 보였다.

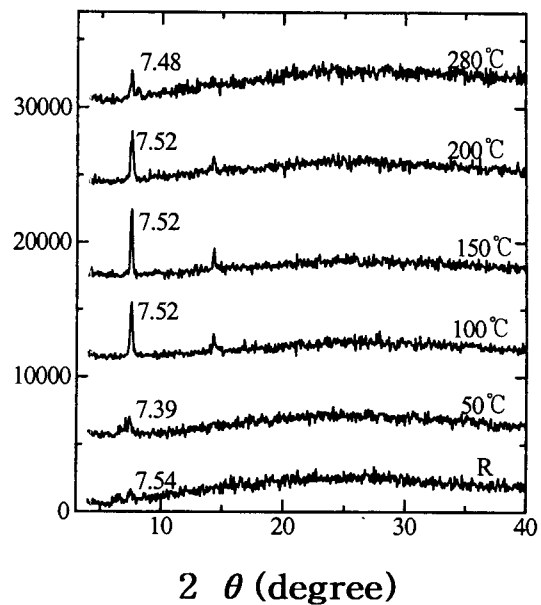


그림 2. H₂-Pc의 열처리 온도에 따른 x-선회절 결과
Fig 2. x-ray diffraction patten for H₂-Pc thin films at

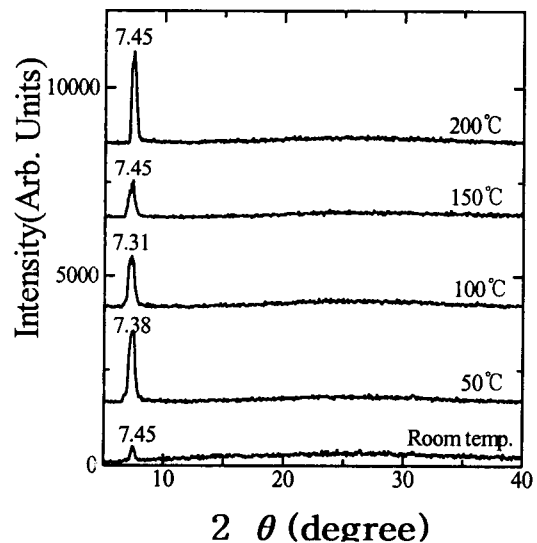


그림 3. Fe-Pc의 열처리 온도에 따른 x-선 회절결과
Fig 3. x-ray diffraction patten for Fe-Pc thin films at different annealing temperatures

그림 4와 그림 5는 H₂-Pc와 Fe-Pc의 광흡수도 실험결과이다. 에너지 띠틈 모식도에서 200 °C내에서의 온도의 증가에 따라 α-상의 에너지 변화를 보였으며, 에너지 띠틈의 줄어듦을 확인할 수 있었다.

H₂-Pc에서는 673.9-655.9 nm로 18 nm의 파장 변화를 보였고, 1.84-1.89 eV 만큼의 띠틈의 변화를

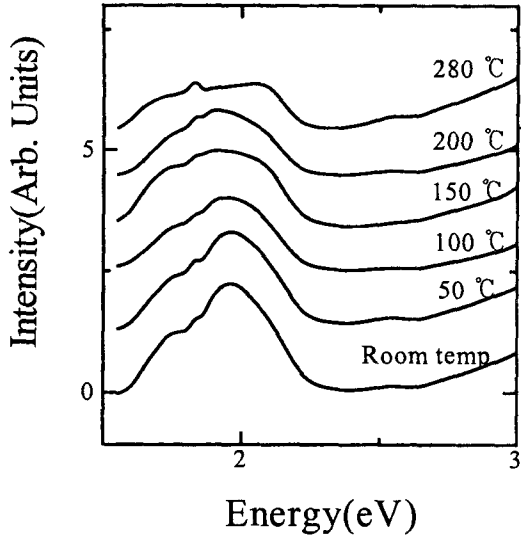


그림 4. 열처리에 따른 H₂-Pc의 에너지구간 변화
 Fig 4. Electronic absorption spectra of H₂-Pc at different annealing temperatures

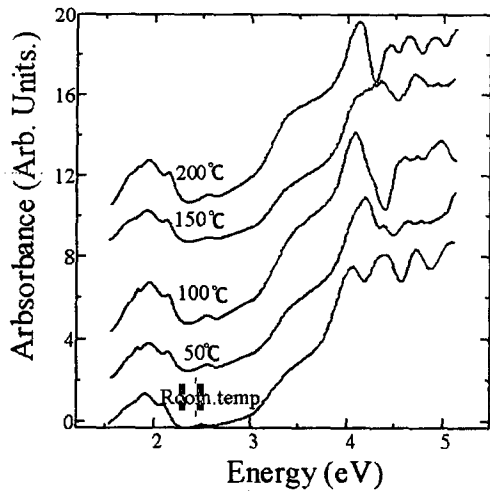


그림 5. 열처리에 따른 Fe-Pc의 에너지구간 변화
 Fig 5. Electronic absorption spectra of Fe-Pc at different annealing temperatures 가져왔다.

3.2 EL 소자의 발광 특성

그림 6와 그림 7은 기판의 온도를 변화시켜 H₂-Pc와 Fe-Pc의 열처리 온도에 따르는 유기 EL 소자 특성의 변화를 발광스펙트럼으로 측정된 결과

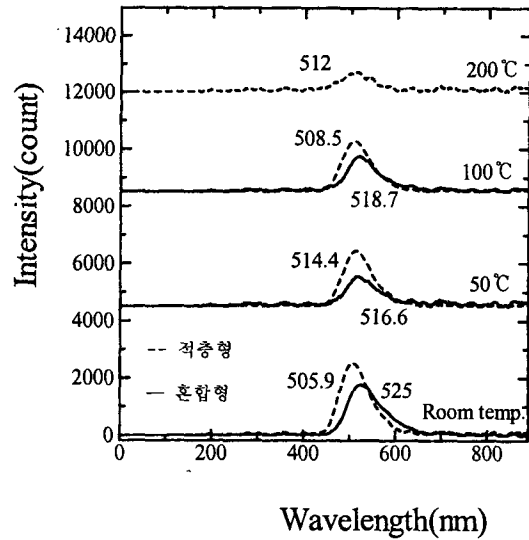


그림 6. 열처리 온도에 따른 H₂-Pc 박막의 유기EL 발광 특성 결과
 Fig 6. Electroluminescence of H₂-Pc thin film at different annealing temperature

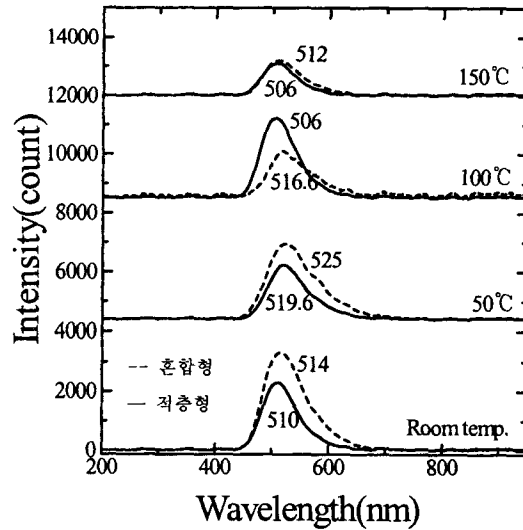


그림 7. 열처리 온도에 따른 Fe-Pc 박막의 유기EL 발광 특성 결과
 Fig 7. Electroluminescence of Fe-Pc thin film at different annealing temperature

이다. 온도가 상승될수록 정공의 이동도를 파장의 이동으로 관찰할 수 있었고 H₂-Pc의 경우 2-20 nm의 파장 변화를 가져 왔고 Fe-Pc의 경우 4-10 nm의 파장이 오른쪽 영역으로 이동성함을 관측 하였

다. 정공의 이동도는 상온의 것과 비교시 100 °C까지 재결합의 증가치를 보였으며 50 °C에서 최대값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 기관의 열처리에 따른 정공의 이동도 변화로 인한 재결합 영역의 변화를 적층형 구조로 제작한 것과 발광층 영역에서의 재결합을 제어하여 만든 유기 EL 소자의 발광 영역의 이동을 관찰하였다. 유기EL소자 제작시 에너지 준위가 서로 다른 물질을 도핑으로 이들의 파장영역이동을 할 수가 있었다. 본 결과로부터 기관의 열처리 조건에 따른 정공 이동도의 변화로 인한 발광층 내부에서의 재결합 영역을 변화시킬 수 있는 소자제작을 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정보 통신부에서 지원하는 대학 기초 연구 지원사업으로 수행 되었습니다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51, pp.913-915, 1987.
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", Appl. Phys. Lett. 65, pp.3610-3616, 1989.
- [3] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", J. J. Appl. Phys. 27, pp.L269-L271, 1988.
- [4] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhances electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett. 70, pp.152-154, 1997.
- [5] F. Li, H. Tang, J. Anderegg and J. Shinar, "Fabrication and electro'uminescence of double layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode", Appl. Phys. Lett. 70, pp.1233-1235, 1997.

- [6] M. Stossel, J. Staudigel and F. Steuber, "Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices", Appl. Phys. A 68, pp387-390, 1999
- [7] S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. 69, pp.2160-2162, 1996.
- [8] S. K. So, W. K. Choi and L. M. Leung, "Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices", Applied Physics A 68, pp447-450, 1999.