

Alq₃ 유도체를 사용한 유기전기발광소자의 발광 특성

양기성, 김두석*, 김병상, 신훈규, 김정균**, 권영수
 동아대학교 전기공학과, *동아대학교 항만물류시스템학과, **동아대학교 화학과

Luminescent Properties of Organic Light Emitting Diode Using Alq₃ Complex

Ki-Sung Yang, Doo-Seok Kim*, Byoung-Sang Kim, Hoon-Kyu Shin,
 Chungkyun Kim** and Young-Soo Kwon
 Department of Electrical Engineering, Dong-A University
 *Department of Port and Logistics Systems, Dong-A University
 **Department of Chemistry, Dong-A University

Abstract - New luminescent material, 6,11-dihydroxy-5,12-naphthacene-dione · Alq₃ complex (Alq₂-Ncd), 1,4-dihydroxy-5,8-naphthoquinone · Alq₃ complex (Al₂Nq₄) was synthesized. The Alq₂-Ncd and Al₂Nq₄ has big molecular weight and many π-electrons more than widely known Alq₃. And extended efforts have been made to obtain high-performance electro luminescent(EL) devices. We used hole transfer layer of powdered TPD to improve hole transfer and characteristics of interface in OLED. This study indicates not only the sterical effect but also some other effects that would be responsible for the change of the emission wavelength, improvement of luminance and etc.

1. 서 론

차세대 영상산업은 대형화 및 평면화 형태의 디스플레이를 추구하고 있다. 전기발광을 이용하는 소자는 LCD에 비해 응답속도가 빠르고 휘도가 뛰어나며, 박막화가 가능하다는 장점이 있다. 유기물을 사용한 유기전기발광소자(Organic Light Emitting Diode; OLED)의 경우에는 분자량이 작고 PL 특성이 좋은 functional 단분자(molecule; 저분자량 유기물)를 이용한 연구와 반도체성과 전도성이 좋은 고분자를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다[1].

지금까지 여러 가지 유기금속성 화합물들이 OLED의 발광재료로 이용되어 왔으나 이 중에서 Alq₃는 가장 뛰어난 발광효과를 가지고 있다고 알려져 있다[2-6]. Alq₃의 성능개선을 위한 많은 연구가 진행되었으나 효과가 그다지 크지 않았으며, 이 화합물의 발광범위를 넓히기 위한 시도도 있지만 아직 밝혀지지 않은 내용이 더 많다고 할 수 있다[2,3].

본 연구에서는 현재까지 알려진 알루미늄-퀴논계의 유기EL 화합물들이 가지고 있는 특성을 개선하기 위해서 새롭게 합성된 Alq₂-Ncd와 Al₂Nq₄라는 물질에 대하여 연구하였다. 특히 Alq₃보다 특성이 향상되어진 재료를 이용하여 새로운 화합물에 대한 연구를 시도하였다. 본 논문에서는 Alq₂-Ncd와 Al₂Nq₄의 발광특성을 이용하여 유기전기발광소자를 제작하였고, Alq₃와 비교하였다[4,5].

합성되어진 유기전기발광물질에 관한 이온화에너지(Ionization Potential; IP), 전기친화도(Electron Affinity; EA), 밴드갭(Bandgap; E_g)을 측정하기 위하여 전기화학적 방법으로서 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry)을 사용하였다[6,7].

2. 본 론

2.1 시료 및 실험

2.1.1 Alq₂-Ncd의 합성

6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenedione 2.1(g) (7.23mmol)을 50[ml] THF에 녹이고 Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum 6.64[g] (14.46 mmol)을 천천히 가하여 상온에서 교반 한 다음 1시간 동안 환류 교반하였다. 이때 시료는 오렌지색에서 붉은색으로 점차 변하면서 잘 녹지 않았던 6,11-Di-hydroxy-5,12-naphthacenedione이 완전히 녹는다. 시료 중에 고형물질이 완전히 사라진 다음 다시 2시간 동안 환류 교반하여 반응을 완결하였다.

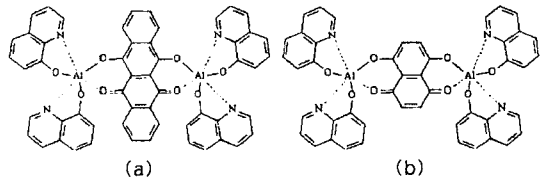


그림 1. (a)Alq₂-Ncd와 (b)Al₂Nq₄의 분자구조

2.1.2 Al₂Nq₄의 합성

5,8-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone 0.21(g) (1.08mmol)을 THF 25[ml]에 녹이고 Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum 1.01[g] (2.17 mmol)을 천천히 가하여 상온에서 교반한 다음 1시간 동안 환류 교반하였다. 이때 시료는 붉은색에서 보라색으로 점차 변하면서 잘 녹지 않았던 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone이 완전히 녹는다. 고형물질이 완전히 사라진 다음 다시 2시간 동안 환류 교반하여 반응을 완결하였다. 두 가지 합성된 화합물을 UV-Vis.과 ¹H-NMR로서 확인하였다.

Naphthacenedione 유도체는 각각 2개의 aluminum metal을 가지며 이것은 다시 2개의 quinone 유도체를 가지게 된다. 이 분자는 Alq₃가 가질 수 있는 발광성을 중앙에 있는 naphthoquinone 유도체와 naphthacene dione 유도체가 작용하여 여러 파장대의 발광성 기능을 가지게된다.

2.1.3 소자의 제작

소자의 구조는 양전극/정공전달층/발광층/음전극으로 구성하였다. 양(+전극)으로는 15(Ω/m²)의 표면저항과 150[nm] 두께를 가지는 ITO 기판을 사용하였다. 이 위에 TPD를 정공전달층으로 사용하였고, 박막두께는 15[nm]로 일정하게 하고, 발광층으로 사용된

Alq₂-Ncd와 Al₂Nq₄는 25(nm)의 두께로 약 0.5~1.0(A/s)의 비율로 약 1×10⁻⁶(torr)정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al 전극은 1×10⁻⁶(torr)의 진공도에서 5~10(A/s)의 비율로, 120(nm)를 증착하였다. 발광면적은 마스크를 사용하여 0.3×0.3(cm²)의 크기로 하였으며, 모든 측정은 DC전압에서 측정하였다.

2.1.4 전기화학적 분석(Cyclic Voltammetry)

합성되어진 유기전기발광물질에 관한 전기적 특성(이온화에너지(Ionization Potential: IP), 전기친화도(Electron Affinity: EA), 밴드갭(Bandgap: E_g))을 측정하기 위하여 전기화학적 방법으로서 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry: C-V)을 사용하였다. 이 방법은 이온화에너지와 전자친화도 그리고 밴드갭을 각각 구하지 않고 동시에 구할 수 있다는 장점이 있다.

Cyclic Voltammetry법 분석장치는 그림 2번과 같이 구성하였다. 삼전극 시스템으로 보조전극(counter electrode)은 0.8(mm) 백금선(Pt)을 사용하였으며, 작업전극(working electrode)은 유기전기발광소자의 전극으로 사용하는 ITO와 Al에 직접 시료를 필름 형태로 입힌 작업전극을 사용하였다. 이 때 필름은 진공-열 증착법을 이용하여 1,000(A)의 두께로 제작하였고, 산화반응 측정은 ITO 작업전극을 사용하고 환원반응 측정은 Al 작업전극을 사용하였다. 기준전극(reference electrode)은 0.1M Ag/AgCl을 사용하였다. 표준용액은 acetonitrile 유기용매, Bu₄NClO₄ 전해질, 표준물질로 ferrocene을 사용하여 제작하였다.

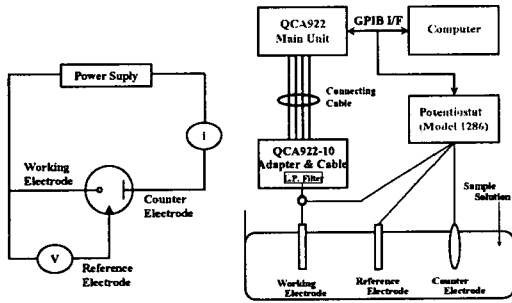


그림 2. 3전극 전기화학 실험 장치

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 광학적 특성

물질의 광학적 특성을 알아보기 위하여 Alq₃, Alq₂-Ncd, Al₂Nq₄를 Chloroform에 용해시킨 후 액체 상태에서 UV/Vis. 흡광도와 PL 스펙트럼을 측정하였다.

그림 3과 4는 세 가지 시료의 정규화된 UV 흡광도와 Photoluminescence 스펙트럼을 나타내었다. 최대파장 피크는 (a)523 [nm], (b)511[nm], (c)513[nm]로서 Alq₂-Ncd가 Alq₃에 비해 10(nm)정도 오른쪽으로 옮겨진 것을 알 수 있고, yellowish-green에 가까운 PL 특성을 나타내었다. (b)와 (c)는 전형적인 녹색 발광 특성을 나타내었다. PL스펙트럼은 PerkinElmer사의 LS45 spectroscopy로 상온에서 측정하였다.

세 가지 시료를 ITO/ TPD/ Alq₂-Ncd, Al₂Nq₄, Alq₃/ Al의 구조로 구성하여 진공-열 증착하여 소자로 제작하였다. 그림 5는 세 소자의 EL 스펙트럼을 측정한 것이다.

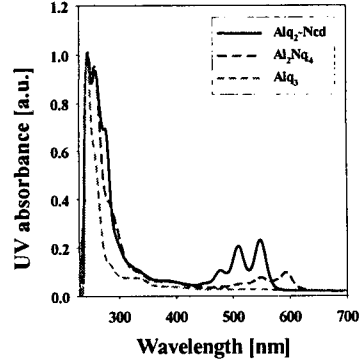


그림 3. 세 시료의 UV/vis. 흡광도

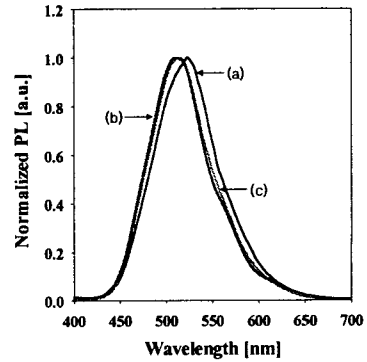


그림 4. (a)Alq₂-Ncd (b)Al₂Nq₄ (c) Alq₃의 정규화된 PL 스펙트럼

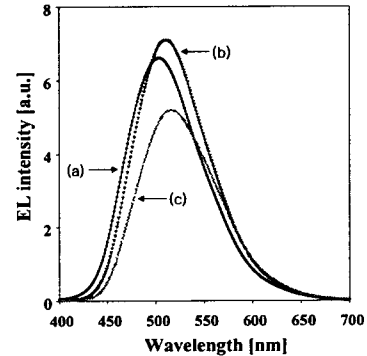


그림 5. (a) Alq₂-Ncd(25nm) (b) Al₂Nq₄(25nm) (c) Alq₃(25nm)의 EL 스펙트럼

EL 스펙트럼 피크는 (a)504[nm], (b)511[nm], (c)517[nm]로 나타났으며, 파장이 조금씩 다르나 모두 녹색 발광하는 것을 알 수 있다. Al₂Nq₄가 가장 강한 녹색의 빛을 발광하였고, intensity는 Al₂Nq₄가 가장 높으며, Alq₂-Ncd, Alq₃ 순이었다.

2.2.2 광학적 특성

소자는 EL 스펙트럼을 측정할 때와 같은 양극/정공전달층/발광층/음극의 구조로서 제작하였으며, ITO(180nm)/TPD(15nm)/EML(25nm)/Al(120nm)의 두께로 구성하였다.

소자의 전압-전류(I-V)특성과 전압-휘도(V-L)특성 등

의 실험은 Keithley 2400과 617 electrometer, Si-photodiode를 이용하여 측정하였다. 이 세가지 장비를 이용하여 IVLT system을 구성하였고, 측정 시 Keithley 2400을 이용한 2단계 법에 의해 전압을 인가하여 전류를 검출하면서 동시에 휘도, 효율 등의 특성을 측정하였다.

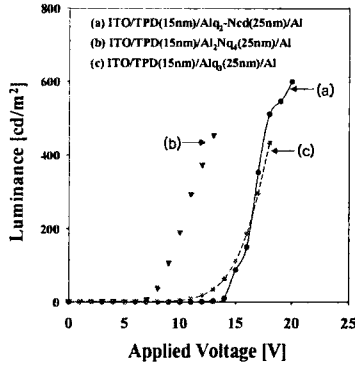


그림 6. 전압-휘도 특성

그림 6은 소자의 전압에 따른 휘도 특성을 나타내었다. 최대밝기는 (a)20[V]에서 600[cd/m²], (b)13[V]에서 453[cd/m²], (c)18[V]에서 432[cd/m²]로 나타났다.

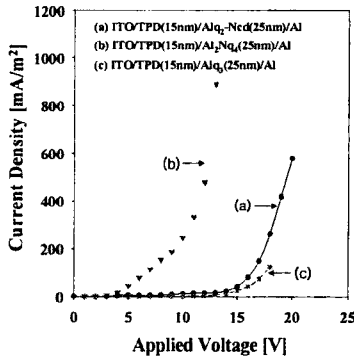


그림 7. 전압-전류 특성

그림 7은 전압에 따른 전류 특성을 나타낸 것이다. (b)Al₂Nq₄의 전류밀도가 (a)Alq₂-Ncd, (c)Alq₃에 비해 낮은 전압에서 급격하게 상승하는 것을 알 수 있다. 턴-온 전압은 (a)와 (c)는 10[V]이상에서 형성되었으나, (b)는 약 6~7[V]사이로 많이 낮아진 것을 알 수 있었다.

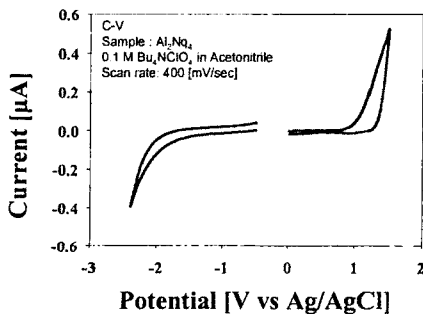


그림 8. Al₂Nq₄의 Cyclic Voltammogram

2.2.3 전기화학적 분석 결과

그림 8은 Al₂Nq₄의 cyclic voltammogram이며, scan rate를 400(mV/sec)로 실험한 결과이다. 반복 횟수가 증가할수록 -1.73[V]에서 환원 피크의 증가가 나타났으나, 환원 전위의 시작점은 변화하지 않았다. 또한 산화전위의 시작점도 변화하지 않음을 관찰할 수 있었다. 이 때 Ag/AgCl 기준전극에 대한 E^{OX} onset은 1.0[V], E^{RED} onset은 -1.73[V]에서 나타났다. 이 값에 의해 Al₂Nq₄의 이온화에너지(ionization potential : IP)와 전자친화도(electron affinity : EA)를 구할 수 있으며, 그 값을 표 1에 나타내었다.

표 1. Al₂Nq₄의 이온화에너지, 전자친화도, 밴드갭

시료	이온화에너지 (eV)	전자친화도 (eV)	전기화학적 밴드갭(eV)
Al ₂ Nq ₄	5.80	3.07	2.73

3. 결 론

Alq₂-Ncd와 Alq₂Nq₄는 지금까지 많이 알려져 있는 Alq₃ 보다 큰 분자량과 많은 π 전자를 가지고 있다. 이 전자는 Alq₃보다 넓은 공간을 소유하는 구조적인 특징을 가지게 되어 성능이 향상된 발광소자로 응용될 수 있다. 본 연구에서 새로운 녹색 발광 물질인 Alq₂-Ncd와 Alq₂Nq₄를 합성하였고, 이들의 발광 특성에 대해 연구하였다. Alq₂Nq₄의 이온화에너지는 5.80(eV)에서 나타났다으며, 전자친화도는 3.07(eV), 전기화학적 밴드갭은 2.73(eV)으로 나타났다. 소자구성 후 Alq₂Nq₄는 구동전압(턴-온 전압)면에서 기존의 Alq₃보다 3[V]이상 낮아지는 결과를 보였다. Alq₂-Ncd는 기존에 널리 사용된 Alq₃로 제작된 유기전기발광소자보다 발광특성이 양호하게 관측되었다. 또한, 정공수송층과 발광층의 두께조절과 정공주입층의 도입 등을 통해 밝기 및 발광 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구과제는 정보통신부가 추진하는 IMT 2000 연구개발 사업의 지원으로 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] R. F. Service, "Organic light emitters gain longevity", Science, 273, 878-880, 1996
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51, 913-915, 1987
- [3] S. A. Vanslyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett., 69, 2160-2162, 1996
- [4] C. Kim, Korea, Patent 2002, 10-2002-0047187 (2002.8.9)
- [5] H. C. Yoon, K. S. Yang, H. K. Shin, B. S. Kim, C. Kim, Y. S. Kwon, "A Study for Luminescent Properties of OLEDs Using Alq₂-Ncd as an Emitting Layer", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 405, 97-103, 2003
- [6] 박지영, 최만수, 김영관, 하윤경, "새로운 금속 킬레이트 착물 발광체의 합성과 전기화학적 특성 연구", 대한화학회 논문지, Vol. 44, No.3, 243-248, 2000
- [7] Ja-Ryung Koo, Don-Soo Choi, Young Kwan Kim and Jung-Soo Kim, "Electrochemical Characteristics of 5,10,15,20-Tetrakis-Octadecyloxymethylphenyl-Porphyrin-Zn(II) Langmuir-Blodgett(LB) Films, KIEE Inter. Trans. on EA., 11C-3, 58-62, 2001