

## Zn-Complexes를 이용한 OLEDs의 발광 특성 연구

장윤기, 김두석, 김병상, 권오관, 이범종\*, 권영수

동아대학교 전기공학과&동아대학교 항만물류시스템학과, \*인제대학교 화학과

### Luminance Properties of Organic Light Emitting Diodes Using Zn-Complexes

Yoon-Ki Jang, Doo-Seok Kim, Byoung-Sang Kim, Oh-Kwan Kwon,

Burm-Jong Lee Young-Soo Kwon

Department of Electrical Engineering & Port and Logistics Systems, Dong-A University

Department of Chemistry, Inje University

**Abstract** - Recently, high luminance and high efficiency were realized in OLEDs with multilayer structure including emitting materials such as metal-chelate complexes. New luminescent materials, [2-(2-hydroxyphenyl)-quinoline] ( $Zn(HPB)q$ ), [(1,10-phenanthroline)-(8-hydroxyquinoline)]  $Zn(Phen)q$  was synthesized. Zn-Complexes have low molecular compound and thermal stability. The ionization potential(IP) and electron affinity(EA) of Zn-complexes were measured by cyclic-voltammetry(CV). The fundamental structure of the OLEDs was ITO/ $\alpha$ -NPD/Zn-Complex/Al and then we made device structure rightly in energy band gap. We used  $Zn(Phen)q$  as emitting layer and  $Zn(HPB)q$  as electron transport layer. We measured current density-voltage, luminance-voltage characteristics.

### 1. 서 론

최근 OLEDs(Organic Light Emitting Diodes)는 고효율 소자 제작에 관한 연구가 많은 각광을 받고 있다. 특히, 저분자 물질을 이용한 OLEDs의 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다. OLEDs는 저전압구동, 높은 발광 효율, 넓은 시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있어서 고화질 동영상을 표현할 수 있는 차세대 평판 디스플레이 기술 중의 하나로서 현재 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다[1,2]. OLEDs의 효율을 향상시키기 위해서는 1)운반자 주입의 향상, 2)전자와 정공이 수적인 균형을 이루며 효율적으로 재결합 할 수 있는 소자의 구조, 3)발광효율이 큰 물질의 개발 등이 요구된다. 현재 OLEDs의 효율을 향상시키고자 하는 노력은 다방면에서 진행되고 있다[3].

본 연구에서는 Zn complexes 합성하였으며, 합성된 물질에 대하여  $Zn(Phen)q$ 와  $Zn(HPB)q$ 의 발광특성을 연구하였다. 그리고 합성되어진 물질에 관하여 순환전압전류법(Cyclic-Voltammetry)을 사용하여 이온화에너지(IP)와 전자친화도(EA)를 조사하였다[4,5].

### 2. 본 론

#### 2.1 시료 및 실험

##### 2.1.1 시료

본 실험에 사용된 물질은 정공 수송층으로 사용되는 대표적인 물질인  $N,N'$ -Di(naphthalen-1-yl)- $N,N'$ -

diphenyl-benzidine(이하: $\alpha$ -NPD)를 사용하였다. 정공수송층으로 사용되는  $\alpha$ -NPD는 양극으로부터 정공의 주입을 원활하게 하므로 소자의 효율을 향상시킨다. 그리고 새롭게 합성된 물질인 [(1,10-phenanthroline)-(8-hydroxyquinoline)] (이하: $Zn(Phen)q$ )과 [2-(2-hydroxyphenyl)quinoline] (이하: $Zn(HPB)q$ )를 사용하였다. 그럼 1은  $Zn(Phen)q$ 와  $Zn(HPB)q$ 의 화학 구조이다.

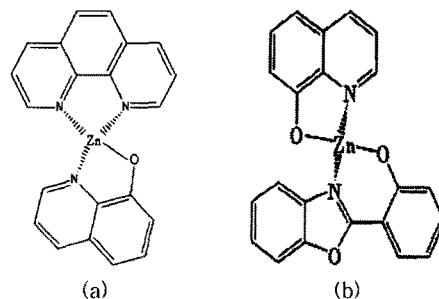


그림 1. (a) $Zn(Phen)q$ 와 (b) $Zn(HPB)q$ 의 화학구조

#### 2.1.2 소자의 제작

본 실험에서 ITO를 양극으로 사용하고 Al을 음극으로 각각 사용하였다. 소자제작에 사용되는 ITO 기판은 0.7T 두께이고, 유리 기판 위에 형성된 ITO 전극의 평균 두께는 1500 Å 이었으며 표면 저항은 15Ω/□ 이었다. 소자 제작에 이용된 ITO 전극은 3mm의 선두께로 직접 patterning 하였다. ITO patterning 방법은 염산과 질산을 3 : 1의 부피 비로 혼합하여 발생하는 증기를 이용하여 원하는 부분을 제외한 나머지 ITO를 식각하였다. 식각시간은 15분으로 하였다. 식각 과정이 끝난 ITO 기판의 세척은 중류수, Trichloro-ethylene, Aceton, Iso-propyl alcohol, 중류수 순서로 10분간 초음파 세척을 하였다. ITO 기판 표면 처리는 UV/O<sub>3</sub> 방법을 사용하여, 유기물을 증착하기 전에 ITO 기판을 60초 동안 표면 처리 하였다. 소자의 구조를 ITO/ $\alpha$ -NPD(400 Å)/Zn-Complexes(600 Å)/Al(1200 Å)으로 구성하여, Zn-Complexes의 발광특성을 확인하였다. 또한,  $Zn(Phen)q$ 를 발광층으로 사용하고,  $Zn(HPB)q$ 를 전자수송층으로 사용하여 ITO/ $\alpha$ -NPD(400 Å)/ $Zn(Phen)q$ (600 Å)/ $Zn(HPB)q$ (100 Å)/Al(1200 Å)으로 소자를 제작하였다. 유기물을 약 1.0A/s의 증착속도로  $5 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도에서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al은  $5 \times 10^{-6}$  Torr 진공도에서 10 Å/s의 증착속도로 하였다. 발

광면적은  $3 \times 3\text{mm}^2$ 의 크기로 하였다. 모든 측정은 DC 전압에서 측정하였다.

### 2.1.3 전기화학적 분석

합성된 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 이온화 에너지 (IP), 전자친화도(EA), 밴드갭(Eg)을 측정하기 위하여 전기화학적 방법인 Cyclic-Voltammetry(C-V)를 사용하였다. 이 방법은 이온화 에너지와 전자친화도 그리고 밴드갭을 각각 구하지 않고 동시에 구할 수 있다는 장점이 있다. C-V법 분석 시스템에서는 보조전극(counter electrode)은 0.8mm 백금선(Pt)을 사용하였으며, 작업 전극(working electrode)은 OLEDs의 전극으로 사용하는 ITO와 Al에 직접 시료를 필름 형태로 증착하여 사용하였다. 이 때 필름은 진공열 증착법을 이용하여  $1,000\text{\AA}$ 의 두께로 제작하였고, 산화반응의 측정은 ITO를 작업전극으로 사용하고 환원반응의 측정은 Al을 작업전극을 사용하였다. 이 때 기준전극(reference electrode)은 0.1M Ag/AgCl을 사용하였다. 표준용액은 acetonitrile 유기용매, 전해질로  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  각각 사용하였다.

### 2.2 결과 및 고찰

#### 2.2.1 광학적 특성

Zn-Complexes의 광학적 특성을 알아보기 위하여 ITO/a-NPD/Zn(Phen)q, Zn(HPB)q/Al의 구조로 각각 소자를 제작하여 EL 스펙트럼을 측정하였다. 최대 파장 피크는 Zn(Phen)q는  $535\text{nm}$ , Zn(HPB)q  $530\text{nm}$ 로 yellowish green 발광하는 것을 알 수 있었다. 그림 2는 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 EL 스펙트럼이다.

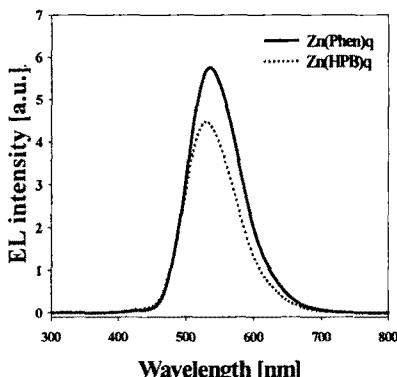


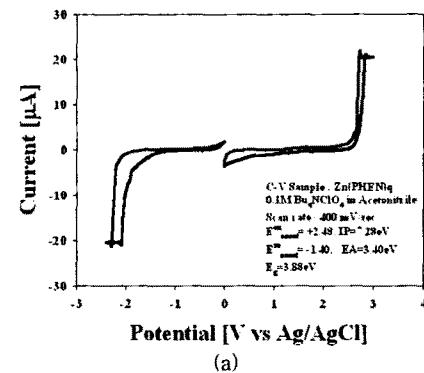
그림 2. Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 EL 스펙트럼

#### 2.2.2 전기화학적 분석 결과

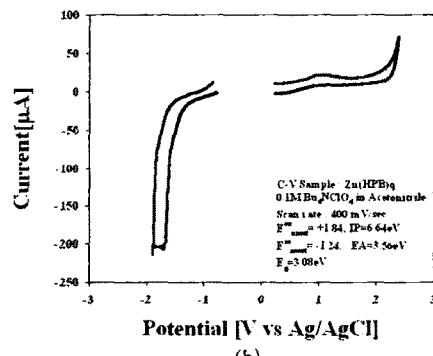
그림 3은 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 cyclic voltammogram이고, scan rate를  $400\text{mV/sec}$ 로 측정하였다. 이 때 Ag/AgCl 기준전극에 대한 Zn(Phen)q의  $E^{\text{OX}}$  onset은  $2.48\text{V}$ ,  $E^{\text{RED}}$  onset은  $-1.40\text{V}$ 이고, Zn(HPB)q의  $E^{\text{OX}}$  onset은  $1.84\text{V}$ ,  $E^{\text{RED}}$  onset은  $-1.24\text{V}$ 로 나타났다. 이 값에 의해 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 이온화에너지(IP)와 전자친화도(EA)를 구할 수 있으며, 그 값을 표 1에 각각 나타내었다.

표 1. Zn(Phen)q, Zn(HPB)q의 이온화에너지, 전자친화도, 밴드갭

시료	이온화에너지 (eV)	전자친화도 (eV)	밴드갭 (eV)
Zn(Phen)q	7.28	3.40	3.88
Zn(HPB)q	6.64	3.56	3.08



(a)



(b)

그림 3. (a) Zn(Phen)q와 (b) Zn(HPB)q의 Cyclic Voltammogram

#### 2.2.3 전기적 특성

Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 발광특성을 확인하기 위하여 소자의 구조를 ITO/a-NPD( $40\text{nm}$ )/Zn(Phen)q, Zn(HPB)q( $60\text{nm}$ )/Al( $120\text{nm}$ )로 각각 제작하였다.

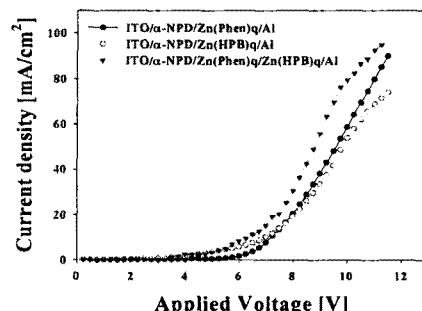


그림 4. Zn-complexes를 이용하여 제작한 소자의 전압-전류밀도 특성

그리고 Zn(Phen)q를 발광층, Zn(HPB)q를 전자수송층으로 사용하여 ITO/a-NPD( $40\text{nm}$ )/Zn(Phen)q

(60nm)/Zn(HPB)q(10nm)/Al(120nm)의 구조로 소자를 제작하여 전압-전류밀도 특성, 전압-회도 특성을 측정하였다.

그림 4는 전압에 따른 전류 밀도 특성을 나타낸 것이다. Zn(HPB)q를 전자수송층으로 사용하였을 때, 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 5는 Zn complexes를 이용하여 제작한 소자의 전압에 따른 회도 특성을 나타내었다. 발광층으로 Zn(Phen)q를 사용하였을 때가 Zn(HPB)q를 사용하였을 때 보다 회도가 높음을 알 수 있다.

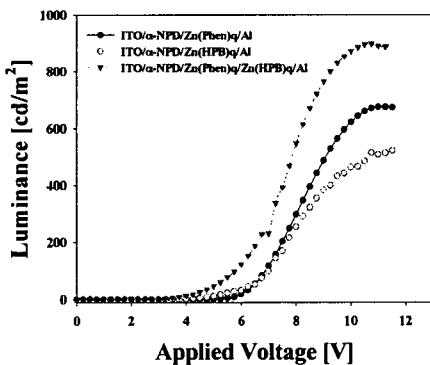


그림 5. Zn complexes를 이용하여 제작한 소자의 전압-회도 특성

발광층을 Zn(Phen)q를 사용하고 Zn(HPB)q를 전자수송층으로 사용하였을 때 소자의 특성이 개선되었음을 확인 할 수 있었다.

그림 6은 ITO/α-NPD/Zn(Phen)q/Zn(HPB)q/Al 구조로 소자를 제작하였을 때 에너지밴드 다이어그램을 나타내었다.

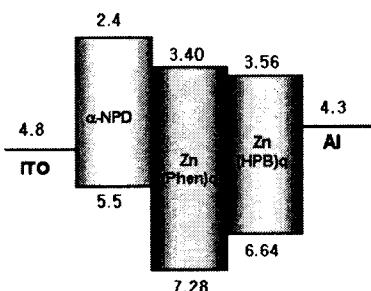
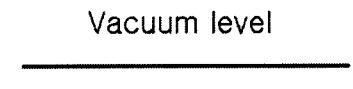


그림 6. ITO/α-NPD/Zn(Phen)q/Zn(HPB)q/Al의 에너지밴드 다이어그램

Al의 일함수는 4.3eV이고 발광층으로 사용한 Zn(Phen)q의 전자친화도는 3.40eV이다. 따라서 Al과 발광층 사이의 에너지 장벽이 전자수송층으로 인해 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 EL 스펙트럼은 각각 535 nm, 530 nm로

yellowish green 발광하는 것을 알 수 있었다. 그리고 전기화학적 분석 결과, Zn(Phen)q의 이온화에너지는 7.28eV, 전자친화도는 3.40eV, Zn(HPB)q의 이온화에너지 6.64eV, 전자친화도는 3.56eV로 나타났다. Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 에너지밴드를 고려하여 Zn(Phen)q를 발광층으로 사용하고, Zn(HPB)q를 전자수송층으로 사용하였을 때 특성이 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 Zn(HPB)q의 전자친화도가 3.56 eV이므로 Al과 발광층 사이의 장벽이 낮아져서 음극에서 발광층으로 전자의 주입이 원활하기 때문에 소자의 특성이 향상 되었다. 향후, Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q를 정공차단층이나 전자수송층으로 사용하면 발광특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

### [참고문헌]

- R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck "Electroluminescence in conjugated polymers", Nature, Vol.397, p.121, 1999
- J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, Science, Vol.273, p.884, 1996
- 양기성, 김병상, 김두석, 신훈규, 권영수, "ITO 기판의 산소 플라즈마 표면 처리에 의한 OLED의 전기적·광학적 특성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol.54C, p.8, 2005
- Ja-Ryung Koo, Don-Soo Choi, Young Kwan Kim and Jung-Soo Kim, "Electrochemical Characteristics of 5,10,15,20-Tetrakis-Octadecyloxyphenyl-Porphyrin-Zn (II) Langmuir-Blodgett(LB) Films", KIEE Inter. Trans. on EA., 11C-3, p.58, 2001
- Jin Young Ock, Hoon Kyu Shin, Dong Jin QIAN, Jun MIYAKE and Young Soo Kwon "Determining the Self-Assembling and Redox Process of a Viologen Monolayer by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, p.2376, 2004

### 3. 결론

본 연구에서는 Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q를 합성하였고, 이들의 발광 특성에 관해 연구하였다. Zn(Phen)q와 Zn(HPB)q의 EL 스펙트럼은 각각 535 nm, 530 nm로