

## Znq2와 TPD에 기초한 유기 ELD의 발광 특성

정승준 · 박수길<sup>†</sup>

충북대학교 공업화학과

(1999년 4월 9일 접수 : 2000년 1월 5일 채택)

### The Luminance Characteristics of Organic ELD Based on Znq2 and TPD

Seung-Jun Jung, Soo-Gil Park<sup>†</sup>

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

(Received April 9, 1999 : Accepted January 5, 2000)

#### 초 록

Zinc chloride(ZnCl<sub>2</sub>)를 출발물질로 하여 Bis(8-oxyquinolino) zinc II(Znq2)를 합성하였다. N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 전공운송층으로 도입하고, Znq2를 전자운송층 및 발광층으로 이용하여 유기 EL소자를 제작하였다. ELD의 발광을 최대화하기 위해 EL 발광층의 두께를 변화시켜 ITO(투명전극)/TPD(전공운송층)/Znq2(발광층 및 전자운송층)/Al(배면전극) 순으로 제작하였다. PL 스펙트럼으로 Znq2 화합물이 540 nm에서의 노란-녹색의 빛을 발하는 물질임을 알 수 있었다. 전압-전류밀도와 전압-휘도의 전기적인 거동이 문턱전압 6 V에서 나타났고, 최대 휘도와 효율은 약 838 cd/m<sup>2</sup>로 측정되었다. 이 결과로써, 합성된 Znq2가 유기 EL 디스플레이용 재료 물질로써 이용 가능성 있는 물질임을 밝힌다.

**Abstract :** The Bis(8-oxyquinolino) zinc II (Znq2) were synthesized successfully from zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>) as a initial material. The organic electroluminescence devices (ELDs) were fabricated with N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) which act as a hole transporting layer and the Znq2 act as an EL emitting layer and electron transporting layer. In order to maximize luminance of ELD, TPD/Znq2/Al were deposited onto cleaned indium tin oxide (ITO) by changing thickness of EL emitting layer. The photoluminescence (PL) results show that Znq2 compound emits yellow green from 540 nm. electrochemical behavior with V-J and V-L curve of carrier injection was investigated from 6 V. respectively. The maximum luminance were defected about 838 cd/m<sup>2</sup>. From these results, the synthesized Znq2 material maybe one of the useful material of organic EL display material.

**Key words :** Organic ELD, Znq2, TPD

#### 1. 서 론

현재 가장 널리 보급되어 있는 cathode ray tube(CRT)는 고 전압에서 작동하고 크기 및 무게 등의 제약을 받기 때문에 앞으로는 전력소모가 적고, 휴대가 용이하며 대형화면화가 가능한 평판표시기(flat panel display)로 대체되리라 예상된다. 21세기 정보화 사회에서는 영상산업에 있어서 대형화 및 평판화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 소자가 필수적인 것으로 전망되며 이에 다양한 영상 정보 서비스가 요구되고 있어 평판형 표시소자에 사용되는 소재로 유기 화합물을 이용한 전계발광(electroluminescent, EL)은 높은 발광 휘도를 갖지므로 flat panel type display로의 응용에 관심이 모아지고 있다. 이 현상은 전압 인가 하에서 발광하는 현상으로 1963년 안트라센 등의 방향족 탄화수소류의 단결정에서 처음으로 Pope에 의해 발견되었다<sup>1,2</sup>. 유기 EL소자의 장점으로는 낮은 구동전압, 청색에서 적색의 넓은

발광색을 낼 수 있고 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는 장점이 있고, 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 갖고 있다. 또한 고분자 소재의 이용은 뛰어난 가공성으로 평면상의 대형 디스플레이가 가능하고 평판 디스플레이 소자의 구비조건인 저 전력화, 높은 휘도의 멀티컬러<sup>3</sup>, 평면 패넬화, 시야각의 문제를 해결한 표시기능의 향상이 요구되어지기에 많은 연구가 계속되고 있다<sup>4</sup>. 초기의 전계발광 소자는 GaN, ZnS, SiC 등의 무기물로 만들어졌다. 무기물로 만든 EL소자는 가공이 어렵고 소비전력이 교류 200 V 이상으로 높으며, 발광에도 한계가 있어 적, 녹, 청색의 전색화가 힘들다. 그러나, 1987년 π공액구조를 가지는 tris(8-hydroxyquinoline) aluminium complex(Alq3)에서 EL이 발견된 이후, 유기물에서의 EL에 대한 연구가 활발해 졌다. Alq3는 초록색 영역(550 nm)에서 빛을 발하며 여러 가지 유기물 색소를 도핑함으로써 초록색부터 빨간색까지의 넓은 영역에서 빛을 낼 수 있다. 또한 Znq2 역시 Alq3와 비슷한 PL 스펙트럼영역인 535 nm에서 파장을 갖는다<sup>5</sup>. 그리고 무기물질에서 얻기 어려운 청색을

<sup>†</sup>E-mail: sgpark@cbucc.chungbuk.ac.kr

나타내는 물질로는 anthracene, phenyl이 치환된 cyclopentadiene 유도체가 있고, 최근에는 Dow chemical사에 의해서 청색 발광 고분자가 개발된 바 있다<sup>6)</sup>. 그 외에 perylene 유도체는 빨간빛을 발광한다<sup>7)</sup>. 유기물질은 분자구조가 단순하고 분자설계가 쉬우며, 합성이 용이하고, 무기물질에서는 어려운 전색화가 가능하다. 그러나, 기계적 강도가 낮고, 열에 불안정한 단점이 있다. 이를 보완하고 유기물질의 장점을 살린 유기 고분자가 이용되기 시작했다. 유기 고분자는 1990년  $\pi$ 공액 분자인 poly(p-phenylenevinylene)으로 만든 소자에서 EL이 발견된 이후로 유기 고분자에 대한 연구가 활발해지기 시작했다<sup>8)</sup>. 또한 염료가 함유된 고분자를 사용한 전형적인 소자 중 하나는 고분자 매트릭스로 poly(N-vinylcarbazole)(PVK)를 이용한 백색 발광 소자가 있다. 이 소자의 전자 운송 oxadiazole 유도체는 전자 운송 첨가제로 도핑 되거나 분산되어 있다<sup>9)</sup>. 또한, 최근 연구의 목표로는 구동전압, 발광효율과 수명 등의 소자성능의 계발에 초점이 맞춰지고 있다. 소자의 수명이 실제적인 응용에 있어서의 중요한 문제인 반면, 유기 EL 소자에서의 열화에 대한 자세한 메커니즘이 아직 규명되고 있지 않은 실정이다<sup>10)</sup>. 그러나, 몇몇의 연구가 열화의 주요 원인으로써 특히, 전공운송층인 무정형 유기 박막층의 형태학상의 변화에 기인한다고 발표된 바 있다. 또한, 낮은 구동전압으로 충분한 휘도를 가져올 수 있는 소자에 적합한 유기 EL 소자가 요구된다. 1992년 Junji-Kido는 정공운송층으로 N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 이용하여 소자의 발광효율을 향상시켰고 소자의 수명의 장기화를 도모하는 방법을 제시하였다<sup>11,12)</sup>. 이에 유기 박막을 이용한 발광효율을 높이는 방법으로 정공 운송층, 전자 운송층, 발광층을 각각 도입하여 다층박막을 만들어 주는 것이다<sup>13-15)</sup>. 또한 최근에는 hole-injecting buffer로써 SiO<sub>2</sub>를 사용한 소자가 발표된바 있다. 여기서 SiO<sub>2</sub>는 주입된 전공의 blocking 역할을 하여 전공과 전자 주입의 평형을 돕고 투명 전극에 전공 운송층의 더욱 균일한 점착력을 가져온다<sup>16)</sup>.

이에 본 실험에서는 zinc chloride를 출발 물질로부터 합성된 Bis(8-oxyquinolino) zinc II(Znq2)를 이용하여 다층 유기 EL소자를 제작하여 Znq2가 유기 EL소자의 발광체로써 유용성이 있는가를 밝히고, 발광특성을 알아보기 위해 전압-전류밀도, 전압-휘도 특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 먼저 30  $\Omega$ 의 면저항을 가진 ITO(삼성코닝)기판을 2 cm $\times$ 2 cm의 크기로 자른 후 폭 2 mm의 절연 테이프를 그 위에 부착시키로 염산과 질산을 3대 1의 혼산에 넣어 절연 테이프가 제거된 부분의 ITO 부분을 에칭 하였다. 소자의 효율과 안정성을 위해 이렇게 만든 셀(cell)을 과산화수소, 암모니아수, 증류수의 부피비를 1:1:5로 혼합한 용액에 넣어 약 2시간 동안 끓인 후, 다시 증류수에 넣어 약 2시간 초음파세척을 하여 셀을 준비하였다. 준비된 셀 위에 증착시킬 유기 물질로써 전공운송층에 diamine 유도체인 N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)는 TCI사의 제품을 사용하였다. 한편 발광층 및 전자운송층으로 이용한 Bis(8-oxyquinolino) zinc(II) (Znq2)는 zinc chloride로부터 합성하여 이용하였다. Fig. 1은 TPD와 Znq2의 구조식을 나타낸 것이다.

### 2.2. EL 소자 제작

준비된 셀에 먼저 TPD를 가열 진공 증착법에 의해 적층한 후, 발광층으로 Znq2를 증착하였다. 마지막으로 배면전극은 알루미늄을 증착시켜 유기 EL 소자를 제작하였다. 증착시 진공도

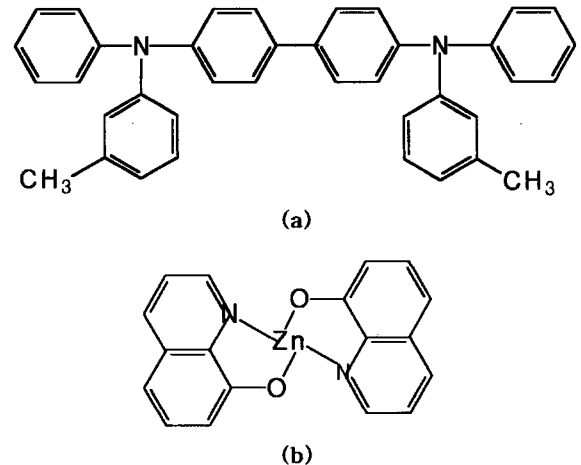


Fig. 1. The used organic material as a hole transport (a) and emitting layer (b). (a) N-N'-di-phenyl-N-N'-bis(3-trimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), (b) Bis(8-oxyquinolino) zinc (II).

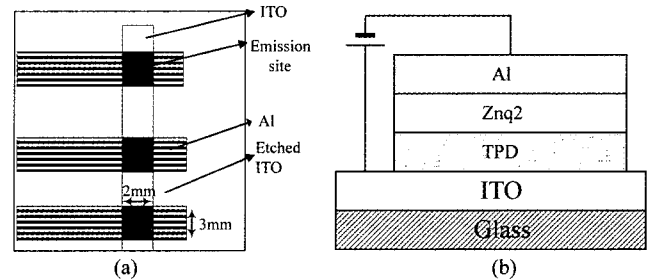


Fig. 2. (a) The upward scheme of fabricated organic EL cell device. (b) The cross-structure of EL cell device is ITO/TPD/Znq2/Al electrode.

는  $2 \times 10^{-5}$  Torr이고, Znq2의 양을 2배, 3배의 비로 증가시켜서 3가지의 소자를 제작하였다. TPD 및 Znq2의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였다.

Fig. 2는 제작된 셀의 모식도이다.

### 2.3. PL스펙트럼, EL스펙트럼 및 휘도 측정

제작된 유기박막의 EL 소자의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼은 FluoroMax-2(Spec Co)와 스펙트로미터(PMA-10)를 사용하였고, 전압에 따른 휘도는 Universal source(HP3245A), Luminance-meter(Dr 2550 millab)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼

Fig. 3과 4는 제작한 유기 EL소자의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼이다. PL 스펙트럼의 Znq2의 메인피크가 540 nm인 것과 비교하여 EL 스펙트럼의 메인 피크가 약 550 nm에서 노란 녹색을 나타내는 EL 소자의 발광이 Znq2로부터의 발광됨을 알 수 있다. 이 결과는 주입된 전자 및 정공의 대부분이 발광층에서 재결합하여 발광이 됨을 의미한다. 여기서 정공 운송층은 전공을 전달하고 전자가 정공과 재결합하지 않고는 반대전극으로 이동하지 못하게 전자를 막아주는 역할을 하여서 Znq2로부터의 발광을 돕는다.

### 3.2. Znq2의 양에 따른 전압-전류밀도 특성

Fig. 5는 Znq2의 양을 2배, 3배를 증가시켜 증착 되는 두께

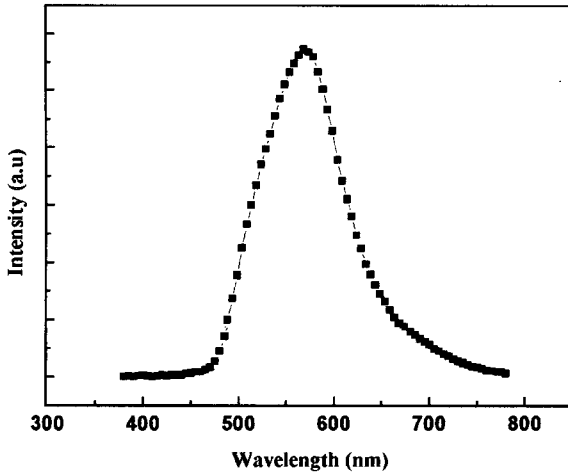


Fig. 3. EL spectrum of Znq2 as a emitting materials.

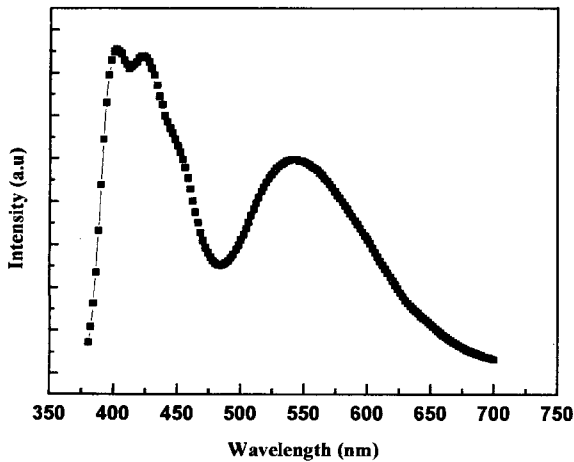


Fig. 4. PL spectrum of Znq2 as a emitting materials.

가 동일한 비율로 증가할 것을 예상하여 증착하여 소자를 제작하여 전압에 따른 전류밀도를 측정하였다. 단, Znq2의 분말을 모두 셀에 증착시키는 조건하에서 실험하였다. 상대적으로 증착된 형광층의 두께가 가장 얇은 A는 6V에서 전류밀도가 서서히 증가하여 12V에서 2.5 mA/cm<sup>2</sup>로 전류밀도가 더 이상 변화하지 않고 B는 14V까지 거의 변화가 없다가 15V에서 0.75 mA/cm<sup>2</sup>에서 최대값을 나타낸 반면, 가장 두께가 두꺼운 C의 경우는 15V에서조차도 0.0014 mA/cm<sup>2</sup>로 상대적으로 전류밀도가 거의 증가하지 않았다. 이는 증착된 형광층의 두께가 저항역할을 하기 때문에 두께가 두꺼울수록 저항값이 증가하여 전류 밀도 값이 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. Znq2의 양에 따른 전압-휘도 특성

Fig. 6은 제작한 소자의 전압에 대한 휘도 값을 나타낸 것으로 6V의 문턱전압에서부터 발광이 시작되었다. 8V에서 11V까지는 상대적으로 2배의 증착 두께를 갖는 B가 다소 더 높은 휘도를 보이다가 12V에서는 A가 더 우수한 휘도를 나타내었다. 이 결과로 볼 때, B의 전류밀도가 큰 변화 없이 안정한 경향을 보이는 반면, A의 전류 밀도가 12V에서 갑자기 크게 상승하여 상대적으로 12V부터 휘도가 더 크게 측정된 것으로 사료된다. 또한 A가 갑작스런 전류밀도가 증가하여서 순간적인 휘도 값은 B보다 크게 측정되었지만 상대적으로 소자의 열화가 빨리 진행됨이 관찰되었다. 최대 휘도는 A로 13V에서 838 cd/cm<sup>2</sup>

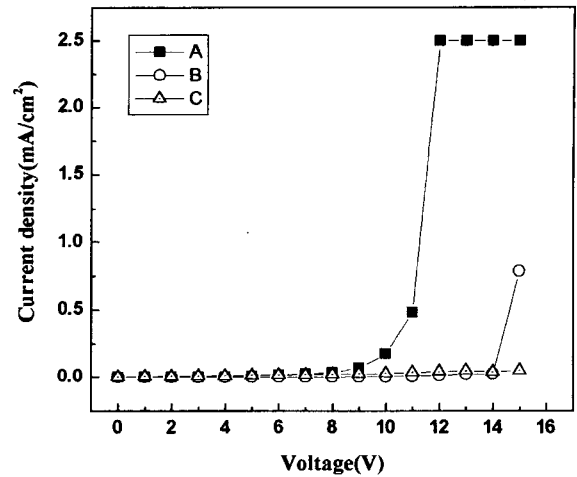


Fig. 5. V-J characteristics of Znq2 by changing the weight of Znq2 powder (A : B : C = 1 : 2 : 3).

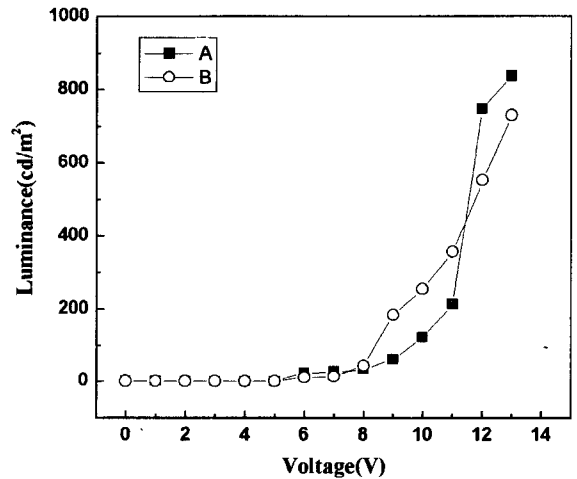


Fig. 6. V-L characteristics of Znq2 by changing the weight of Znq2 powder (A : B = 1 : 2).

cm<sup>2</sup>으로 B의 동일한 전압 하에서 731 cd/cm<sup>2</sup>보다 약 100 cd/cm<sup>2</sup> 만큼의 휘도를 얻었다. 실험에 들어가기 전 발광층으로 도입된 Znq2의 두께가 증가할수록 전압을 인가하였을 때 더 높은 휘도를 얻을 것으로 예상한 생각이 맞지 않았다. 이는 소자에 흐르는 전류가 저항의 역할을 하는 각각의 유기 박막층을 지날 때 소자의 증착 두께를 증가시킨 소자일 수록 저항으로 인한 전류 밀도의 감소로 인하여 소자의 휘도가 감소되었다고 사료된다. A의 경우 두께가 상대적으로 적어서 휘도 면에서 좋은 결과를 낳았지만, 열화(degradation)이 상대적으로 빨리 진행되어서 소자의 안정성에는 큰 문제를 가져왔다.

## 4. 결 론

Zinc chloride로부터 합성된 Znq2를 전자운송층 및 발광층으로 이용하고, 정공운송층으로서 TPD를 사용하여 ITO/TPD/Znq2/Al 전극 순으로 Znq2의 양을 변화시켜서 증착되는 발광층의 두께가 변화될 것을 예상하여 PVD를 사용하여 증착시켜 발광소자를 제작하여 PL과 EL 스펙트럼, 전압-전류밀도, 전압-휘도의 관계를 고찰하였다.

PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 비교하였을 때 메인 피크의 파장범위가 비슷한 것으로 제작한 소자의 발광이 Znq2으로의

발광(emission)임을 알 수 있다.

전압과 전류밀도의 관계에서 두께가 증가할수록 전류밀도가 상대적으로 감소하는 현상이 나타났다. 이는 소자가 저항역할을 하는데 두께가 두꺼울수록 소자에 흐르는 전류가 감소하는 것을 알 수 있다.

전압과 휘도 특성에서는 상대적으로 발광층의 두께가 더 두꺼운 B가 전류밀도가 전체적으로 안정적이어서 선형적인 휘도의 증가를 나타낸 반면, A는 12 V에서 전류밀도의 갑작스런 상승으로 B보다 휘도가 크게 증가하지만 열화가 더 빨리 진행되어 수명이 상대적으로 짧았다. 최대 휘도는 A의 경우 13 V에서 838 cd/cm<sup>2</sup>, B는 동일한 전압에서 731 cd/cm<sup>2</sup>의 휘도를 얻었다.

### 참고문헌

1. Tang, VanSlyke, and Chen. *J. Appl. Phys. Lett.*, **65**, 9 (1989).
2. C.W.Tang and S.A.Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. N. Tada, A. Fuji, Y. Ohmori and K. Yoshino, *IEEE J. Quantum Electron*, **4** (1998).
4. Hakuhara and Oheitets et.al., *Electronic Information Displays*, **96** (455), 65 (1996).
5. T.A. Hopkins, K. Meerholz, and S. Shaheen et. al. *Chem, Mater*, **8**, 344 (1996).
6. E. Woo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1998).
7. Junji Kido, Yasuhiro Iizumi, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(19) (1998).
8. Hisayoshi Fujikawa, Shizuo Tokito, Yasunori Taga, *Synthesis Metals*, **91**, 161 (1997).
9. J. H. Burroughes, Extended Abstracts of the 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, p 133 (1998).
10. Micho Matsumura, Yukitoshi Jinde, Tomonori Akai and Takahi Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5735 (1996).
11. Kido et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761 (1992).
12. C. W. Tang, T. Tsutsui and S. Saito, *ibid*, **56**, 799 (1990)
13. F. N. Hayes, B. S. Rogers and D. G. Ott, *J. Am.Chem. Soc.*, **77**, 1850 (1955).
14. J. Wagner, R. O. Loutfy and C. K. Haiso, *J. Mate. Sci.*, **17**, 2781 (1982).
15. Z. B. Deng, X. M. Ding, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(15) (1999).
16. Z. B. Deng and X. M. Ding, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2227 (1999).