

EL시스템의 Rhodamine 유도체화합물의 표면 특성 The Microscopic Surface Properties of Rhodamine Derivatives in EL System

박수길 충북대학교 공업화학과

조성렬 충북대학교 공업화학과

손원근 화학연구소

조병호 "LG반도체"

임기조** 충북대학교 전기공학과***

이주성*** 한양대학교 공업화학과****

Soo-Gil Park Dept of Industrial Chemical Eng., Chungbuk University

Seong-Ryoul Cho Dept of Industrial Chemical Eng., Chungbuk University

Won-Ken Son Korea Research Institute of Chemistry & Technology

Byung-Ho Cho LG Semiconductor Research Center

Kee-Joe Lim Dept of Electrical Eng., Chungbuk University

Ju-Seung Lee Dept. of Industrial Chemical Eng., Hanyang University

Abstract

Electroluminescent(EL) devices are constructed using multilayer organic thin film. A cell structure of glass substrate/Indium-Tin oxide/TPD as a hole transporting layer/Alq₃+Rhodamine 101 perchrolate(Red3) as an emitting layer/Alq₃ as an electron transporting layer/Al as an electrode was employed. Optimal thickness of emitting layer in EL cell was performed from the viewpoint of the electronics properties of emitting layers. The general vapor-deposition method was used to control the thickness of emitting layer in EL devices and electro-optical characteristics were measured. It is clarified that controlling thickness of emitting layer in vapor-deposition film had an effect on the change of carrier injection and EL spectrum. The intensity of red emission with luminance of 81 cd/m² was achieved at 11V driving voltage. The surface morphology of emitting layer in EL devices was investigated.

1. 서론

최근 인간과 기기와의 정보교환에 시각 표시기가 많이 사용되며 기존의 LED보다 경량화, 낮은 구동 전압, 높은 휘도, 시야각의 문제점등을 크게 개선할 수 있는 EL(Electro-luminescence)이 개발되었고, 이 분야에 용용성이 기대되어지고 있다. 황화아연등의 형광물질에 압력을 인가하면 연속적으로 발광이 관측되는 발광현상에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 일반적인 EL 제조법으로서는 진공증착법이나 High Vacuum Spin coating법 등이 대표적이며, 그외에도 silk screen인쇄법으로 도포한 분산형 박막

과 분말을 병용한 Hybride법이 있다[1]. 그리고 1987년 Tang에 의해 10V 이하의 구동 전압에서, 1,000cd/m² 이상의 휘도를 가지는 EL소자가 발표되었고[2], 그후 conjugated polymer를 발광물질로 이용하거나, 발광층에 부분적으로 발광색소를 함께 도핑시켜 발광 효율을 증가시키려는 연구도 활발히 진행중이다[3]. 현재, 이 색소도핑법을 이용하여, 녹색인 경우, 초기휘도 300cd/m², 최고휘도 100,000cd/m²로 반감수명 10,000시간, 청색은 초기휘도 100cd/m², 최고휘도 10,000cd/m²으로 반감수명 5,000시간에 이

르게 되었다[4]. 무기LED와 달리, 유기LED는 넓은 면적의 display를 낮은 전압으로 구동할 수 있다는 장점이 있다. 그리고 Tang 이후, 1992년 Jungi Kido는 정공 운송체로 $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 운송성이 있는 N-N'-diphenyl-N-N'-bis(3-trimethyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 이용하여, 소자의 life time의 향상을 도모하였다. 이 시스템에서 emission은 양극에서 발광층으로 주입된 정공과 음극에서 발광층으로 주입된 전자의 재결합에 의해 발생한다. 이 장치는 유기 정공운송층과 전자운송층, 발광층으로 구성된다. 이 경우, 정공운송층은 정공을 운송하고 전자가 흘러 재결합하지 않고는 반대전극으로 이동하지 못하게 전자의 blocking 역할을 한다. 발광층중에 전체적으로 도핑한 색소의 도핑양을 증가시키면 구동전압이 고전압으로 이동하고, 고휘도를 달성하기 전에 소자가 파손된다는 보고가 있다[4]. 이에 본 연구에서는 정공운송체로 TPD, 전자운송층으로 Alq3, 발광층으로 Alq3+Red3, 최후의 배면전극으로 Al을 사용하여, 양극/정공운송층/발광층(전자운송층)/음극전극의 다층구조 유기EL소자를 제작하였다. 또한 EL소자에서 부분적으로 발광 색소를 도핑한 발광층의 두께를 변화시켜 그때의 V-I특성 및 V-L특성과 발광층의 표면특성을 각각 Electrometer, Monochromator, Confocal Imaging System으로 관측하였다. 정공과 전자의 캐리어 주입을 많게 하여, 발광층에 캐리어 트랩을 많게 하여 정공과 전자의 재결합을 유도하여 EL소자의 발광특성 및 성능향상을 도모하고자 연구를 수행하고자 한다.

2. 실험방법

2-1 정공운송층

10Ω의 면저항을 가진 ITO유리를 2.5cm×2.5cm의 크기로 자른후, 염산+질산+물의 혼합용액에서 에칭하여, 아세톤, 메탄올, 물에서 각각 5분간 sonication하였다. 각층의 도핑속도는 1-2Å/s로 일정하게 하고, Fig.3과 같은 순서로 소자를 구성하였다. Fig.1은 본 연구에서 사용했던 물질의 화학구조이다. 정공운송체로서 TPD, 발광호스트 재료로서 Alq3, 발광재료로서 레이저용 색소 Red3를 사용하였다

2-2. 발광층 및 전극

진공증착법을 이용하여 발광층의 두께를 달리하며, Alq3와 Red3를 1-2 Å/s 도핑속도에서, 서로 다른 두께의 소자를 구성하고, 최후에 음극 배면전극

으로 Al을 사용하였다. Fig.2는 본 실험에서 구성한 유기박막 EL소자의 모식도이다.

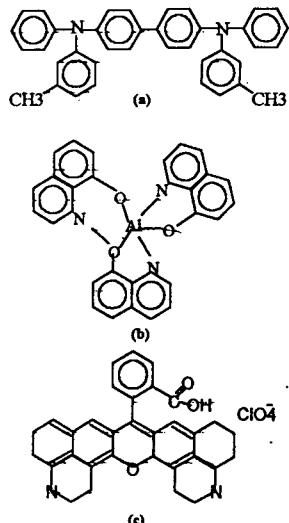


Fig.1. Chemical structure of (a) TPD
 (b) Alq3 (c) Red3.

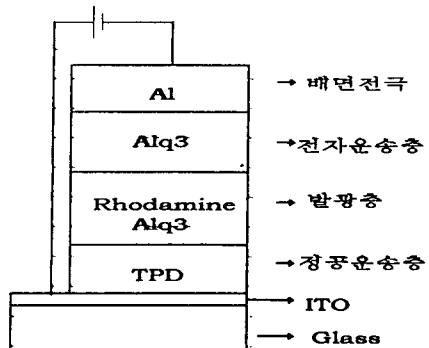


Fig.2. Schematic of EL devices

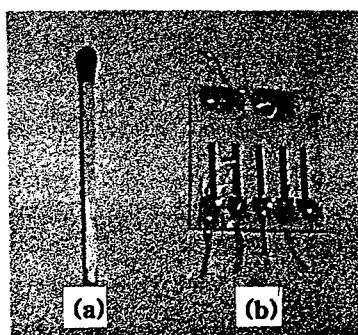


Fig.3. EL cell device (a) Match (b) Cell

제작한 소자에 펄스의 구형과 전원을 인가하여 상온과 질소 분위기하에서 V-L 특성 및 V-I특성을 측정하였다. Fig.3은 본 실험실에서 제작한 소자의 실제 모형이다.

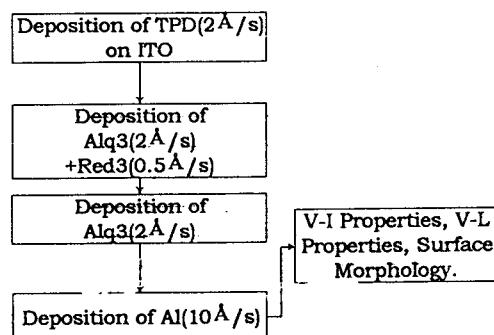


Fig.4. Manufacturing process of EL devices.

3. 결과 및 토의

3-1. 스펙트럼

발광물질에 대한 PL과 EL스펙트럼을 관측한 결과, 발광층의 Alq3와 Red3의 PL과 EL 스펙트럼이 유사함을 관측하였다. 이 결과는 주입된 캐리어의 대부분이 발광층에서 이뤄지며, 이때 발광이 발생하게 된다. Red3의 호모 레벨을 CV법으로 측정한 결과 5.32eV였다.

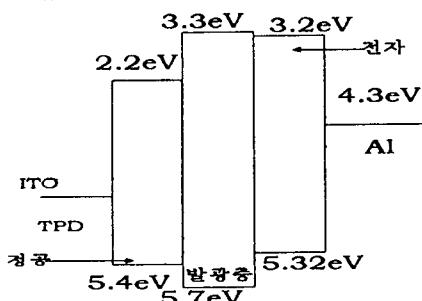


Fig.5 Band diagrams of Alq3/Red3 devices

흡수 스펙트럼으로부터 구한 밴드gap을 사용하면, 본 연구에서 제작한 EL소자의 밴드 구조는 Fig.5와 같다. Red3의 HOMO와 LUMO레벨은 Alq3의 HOMO와 LUMO레벨중에 들어가는 전자와 정공이 함께 트랩되지만, 더욱이 LUMO레벨의 차는 0.1eV이기 때문에 전자는 특히 트랩되기 쉽다고 사료된다.

3-1. 발광층의 표면 Morphology

두 가지 발광색소로 도핑한 발광층의 표면 morphology를 관측하였다. 발광층은 소자의 발광에 있어 중요한 역할을 하고, 박막의 균일성 또한 중요하다. 발광층의 표면을 MRC-1024 Laser Scanning Confocal Imaging System으로 관측한 결과, 발광층 표면이 균일하게 도핑되어 있었다. 진공증착법으로 제작한 박막 소자의 균일성이 다른 증착법에 비해 우수한 것으로 사료된다.

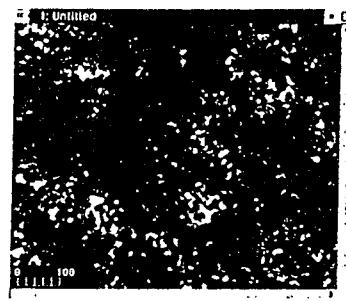


Fig.6. Surface morphology of emitting layer in EL

3-3. V-I특성

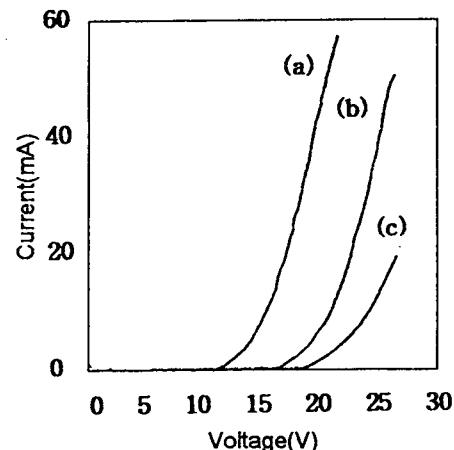


Fig.7. V-I properties of EL devices

(a) 100A (b)200A (c)300A

Fig.7은 발광층의 두께 변화에 대한 V-I특성이다. 인가전압을 증가시키고, 발광층의 두께를 박막화 하면 소자에 흐르는 전류량은 증가하게 된다.

Table.1 Relation of Current, Voltage and Thickness in EL

인가전압	전류(mA)	두께(Å)
17V	17 mA	100Å
	7 mA	200Å
	3 mA	400Å

3-3. EL스펙트럼

Fig.8은 발광층의 두께를 100Å으로 제작한 소자의 전압에 따른 EL스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 510nm는 Alq3, 610nm 피크는 Red3의 발광이다.

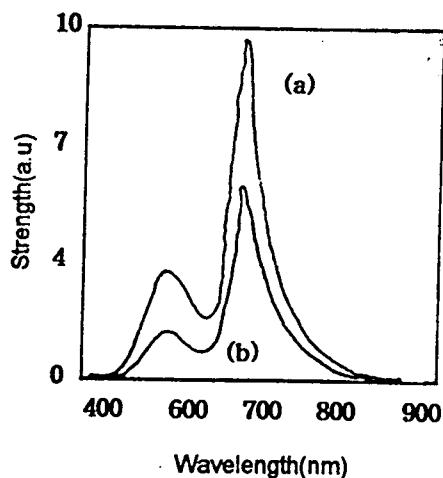


Fig.8. EL spectra of EL devices

(a)17V (b)13V

인가전압을 증가시키면, 두 개의 발광강도는 증가한다. 510nm와 610nm의 피크는 각각 Alq3, Red3의 발광 피크이다. 13V, 16V에서 각각 510nm와 610nm 피크의 비는 약 1:4.7, 1:3.2이다. 인가전압이 증가함에 따라 Red3에 대해, 상대적으로 Alq3로부터의 발광이 강해짐을 알 수 있다. 이것은 낮은 인가전압에서 Red3가 캐리어 운송성이 없기 때문에 주입된 캐리어가 이 부분에 트랩되는 것으로 사료된다. 때문

에 Red3의 emission이 강하고, 인가전압이 증가함에 따라 Red3에 캐리어가 충분히 트랩되어, TPD와 Alq3 계면부근의 캐리어 수가 증가하게 되고, 이 결과 Alq3의 emission이 강하게 된다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 ITO전극위에 정공운송층으로 TPD, 발광층으로 Alq3+Red3, 전자 운송층으로 Alq3, 최후의 배면전극으로 Al을 순차적으로 전공증착하여 EL 소자를 제작하였고, 인가전압 및 EL소자의 발광층의 두께를 변화시켜 유기EL소자의 V-I 특성 및 EL 스펙트럼을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 다층으로 구성된 유기박막 EL소자에서 발광층의 막두께를 변화시키면서 인가전압을 달리하였을 경우, Alq3와 Red3의 emission 강도가 각각 변하였다. Red3는 정공운송성이 없기 때문에 발광층을 박막화하고, 정공운송층을 사용하여 캐리어 주입을 많게하여, 발광층에서 정공과 전자의 재결합을 유도함으로서 emission 강도를 조절할 수 있었다. 이 경우 인가전압을 변화시키면 Alq3와 Red3의 발광 파장이 변화하게 된다. 이 현상은 캐리어의 주입과 재결합 방사를 고려하여 이해할 수 있다. 정공운송층으로 TPD, 발광층으로 Alq3+Red3를 이용한 유기박막 EL소자의 emission은 발광층에서 일어나며, 발광층에 캐리어가 트랩되어 고전압을 인가하면, Alq3로부터 emission이, 낮은 인가전압에선 Red3로부터의 emission이 증가한다고 사료된다.

본 연구는 충북대학교 국책사업(97년도)
산학 협력 연구지원에 의하여 수행되었
음을 밝히며, 아울러 아래 감사드립니다.

참고문헌

- [1]. Bando Yoshihide and Utani Yoshitaka, *Display and Image*, vol.3, 225-231. (1994).
- [2]. C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl Phys Lett*, vol.51 pp.913-915. (1987).
- [3]. Kido et.al, *Appl Phys Lett*, 61. 761(1992)
- [4]. Tang, VanSlyke, and Chen. *J. Appl Phys Lett*, 65(9). (1989).