

Al₂Nq₄를 발광층으로 이용한 OLED의 계면 및 발광 특성에 관한 연구

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

A Study on the Interface and Luminescent Properties of OLED dihy Al₂Nq₄ as an Emitting Layer

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

Abstract - Metal chelate derivatives have been investigated intensively as an emitting layer and recognize to have excellent electroluminescence(EL) properties. We synthesized new luminescent material, 1,4-dihydroxy-5,8-naphthaquinone·Al₃ complex(Al₂Nq₄) and investigated the electrical·optical properties. OLED has potential candidates for information display with merits of thickness, low power and high efficiency. Although the OLED show a lot of advantages for information display, it has the limit of inorganic(metal)/ organic interface. In this study, the two methods are used to study the interface of metal/organic in OLED. First, we treated O₂ plasma on an ITO thin film by using RIE system, and analyzed the ingredient of ITO thin film according to change of the processing conditions. We used the EDS and the XPS for the ingredient analysis of the surface and bulk. We measured electrical resistivity using Four-Point-Probe and calculated sheet resistance, and ITO surface roughness was measured by using AFM. We fabricated OLED using substrate that was treated optimum ITO surface. Second, we used the buffer layer of CuPc to improve the characteristics of the interface and the hole injection in OLED. The result of the study for electrical and optical properties by using I·V·L·T System(Flat Panel Display Analysis System), we confirmed that the electrical properties and the luminance properties were improved.

1. 서 론

OLED는 상업적 효용성과 학문적 가치로 인해 최근 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 저전압, 고효율, 초 박막화 등의 많은 장점에도 불구하고 금속/유기물 계면을 이용해야 하는 것이 단점으로 작용하고 있다[1]. 금속과 유기물은 분자를 이루고 있는 전자의 에너지 상태가 상이하고, 그로 인해 밀집 구조에서의 전자 운동에 차이가 일어난다. 금속보다 약한 Van der Waals Force로 인접 분자간 상호작용을 하고 있는 유기물은 측정하기 힘든 많은 특성들을 보이고 있다.

더 높은 발광효율을 갖는 OLED의 개발을 위해서는 기초적이고 체계적인 연구가 요구되어 지는데, 화학적인 측면에서는 더 높은 내부 양자효율을 가지며 성막하기 쉬운 물질을 개발해야 한다. OLED 재료는 낮은 구동전압에서 충분한 캐리어를 발광층으로 주입시킬 수 있고 높은 형광효율을 가지는 유기물질이어야 한다. 또한 전극과 박막층의 제작이 용이하고 구동 중에 소자의 안정성과 견고성이 보장되어야 한다. 물리학과 전기적인 측면에서는 전극과 유기물, 유기물과 유기물과의 계면(interface) 특성과 발광과정에 대한 더 자세한 연구가 필요하다[2].

본 연구에서는 지금까지 개발된 유기금속성 화합물들 중 가장 뛰어난 발광효과를 가지고 있다고 알려져 있는 Alq₃의 성능을 개선하기 위해서 Al₂Nq₄라는 물질을 합성하였으며 전기적·광학적 특성에 대하여 연구하였다[3,4,5]. 순환 전압 전류법을 이용하여 물질의 에너지 밴드를 측정하였으며, 자외선/가시광선 흡광도와 PL 스펙트럼을 측정하여 유기 물질의 고유한 흡수파장과 스펙트럼을 확인하였다. AFM을 통하여 표면 특성을 확인하였으며, FE-SEM을 통하여 OLED의 단면을 측정하였다. 또한 두 가지 방법으로서 계면 특성에 대하여 연구하였다.

첫 번째는 OLED에서 양극으로 쓰이는 ITO 전극을 산소 플라즈마 표면 처리함으로써 계면 특성을 향상시키고자 하였다[6]. 플라즈마 처리 조건에 따른 ITO 박막의 성분, 표면 roughness와 저항 등을 분석하였으며, 소자로 제작 후 전기적·광학적 특성을 비교하였다.

두 번째는 양극과 유기 박막 사이의 계면 접촉과 전자 주입을 향상시키기 위해 buffer층을 도입하였다. Buffer물질은 전극과 유기 박막과의 접촉이 좋고, 전하 이동이 좋은 저분자 물질인 CuPc를 사용하였으며, 다층 구조의 소자를 제작 후 특성을 평가하였다[7].

2. 본 론

2.1 시료 및 실험

2.1.1 Al₂Nq₄의 합성[4,5]

5,8-Dihydroxy-1,4-naphthaquinone 0.21[g](1.08mmol)을 THF 25[ml]에 녹이고 Tris(8-hydro xyquinoline) 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-naphtha quinone이 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 질 수 있는 발광성을 중앙에 있는 naphthaquinone 유도체와 naphthacene dione 유도체가 작용하여 여러 파장대의 발광성 기능을 가지게 된다.

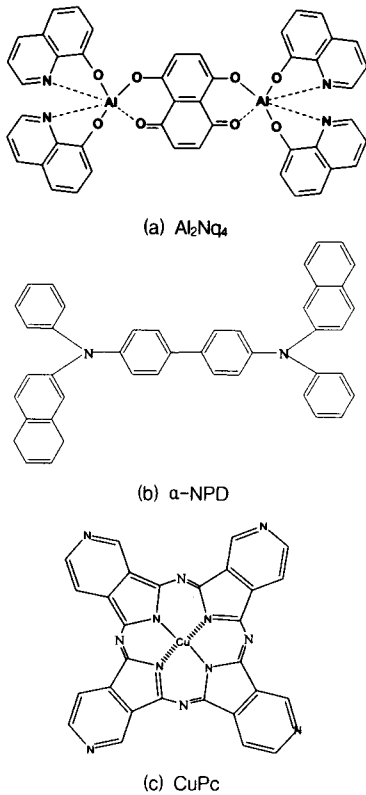


그림 1. 실험에 사용된 시료의 분자구조

2.1.2 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, 밴드갭을 각각 구하지 않고 동시에 구할 수 있다는 장점이 있다[8].

Cyclic Voltammetry법 분석장치는 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. 이때 필름은 진공-열 증착법을 이용하여 1,000[Å]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, Bu_4NClO_4 전해질, 표준물질로 ferrocene을 사용하여 제작하였다.

2.1.3 실험 방법

본 실험에서는 0.15[T] 두께의 유리 기판 위에 ITO 박막이 1700[Å] 성막 되고, 표면저항이 15[Ω/□]인 ITO 유리기판을 사용하였다. 먼저 ITO 유리기판에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 클류수, 아세톤, 에탄올 순서로 각각 5분간 초음파 세척하였다. 이 과정이 끝나면 photoresist(PR)을 도포 후, UV에 노광하고 현상하여 원하는 ITO 전극 패턴을 형성하게 된다. 다음은 PR층의 패턴을 통해 선택적으로 ITO 박막을 식각하는 WET ETCH 공정방법이다. $HCl : HNO_3 : DI$

water = 1 : 0.08 : 1 로 혼합하여 10분간 식각하였다. ITO 박막이 식각된 후, 패터닝된 ITO 위에 남아있는 PR을 제거한다. 그리고 RIE(Reactive Ion Etching) System을 사용하여 산소 플라즈마 표면처리를 한다. 본 실험의 공정 조건은 RF generator 주파수 13.56[MHz], ICP power 100[W], 공정압력 10[mTorr], 공정 시간 10[min], O_2 gas flow 5 ~ 20[scm]으로 하였다. ITO 박막의 성분 변화를 EDS와 XPS로 비교 분석하였다. ITO 표면의 roughness 측정은 Digital Instruments Inc.의 Nanoscope IV AFM(Atomic Force Microscope) Mode를 사용하고, 전기저항은 Four-point-probe를 사용하여 측정하였다. 그리고 Multi-Evaporation System을 사용하여 진공-열 증착법으로 유기전기발광 소자를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO/ α -NPD(40nm)/ Al_2Nq_4 (60nm)/Al(120 nm)로 동일하게 구성하였다. α -NPD를 정공전달층으로 사용하였고, 박막두께는 40[nm]로 일정하게 하고, 발광층으로 사용된 Al_2Nq_4 는 60[nm]의 두께로 약 0.5~1.0[Å/s]의 비율로 1×10^{-6} [torr] 정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al 전극은 1×10^{-6} [torr]의 진공도에서 5~10[Å/s]의 비율로, 120[nm]를 증착하였다. 또한 Buffer층으로는 CuPc를 사용하여 약 0.5~1.0[Å/s]의 비율로 5[nm]의 두께로 제작하였다. 발광면적은 마스크를 사용하여 0.3×0.3[cm]의 크기로 하였으며, 모든 측정을 DC전압에서 측정하였다. JBS Inc.의 I·V·L·T SYSTEM을 사용하여 유기전기발광소자의 전기적 특성과 광학적 특성을 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 광학적 특성

물질의 광학적 특성을 알아보기 위하여 Al_2Nq_4 를 Chloroform에 용해시킨 후 액체 상태와 필름으로 제작한 후의 UV/Vis. 흡광도와 PL 스펙트럼을 측정하였다. UV/Vis. 흡광도는 SOMA사의 S-2400을 사용하였으며, PL 스펙트럼은 PerkinElmer사의 LS45 spectroscopy로 상온에서 측정하였다. PL 스펙트럼 결과, 용액 상태와 필름 상태 모두 510nm에서 최고 피크를 보였으며, 녹색 발광하였다.

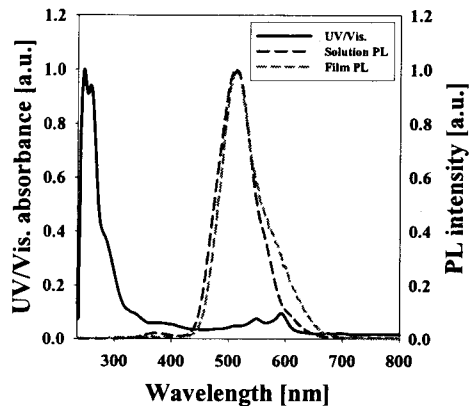


그림 2. Al_2Nq_4 의 UV/vis. 흡광도 및 PL 스펙트럼

2.2.2 전기화학적 분석

그림 3은 Al_2Nq_4 의 cyclic voltammogram이며, scan rate를 400[mV/sec]로 실험한 결과이다. 반복 횟수가 증가할수록 -1.88[V]에서 환원 피크의 증가가 나타났으나, 환원 전위의 시작점은 변화하지 않았다. 또한 산화전위의 시작점도 변화하지 않음을 관찰할 수 있

었다. 이 때 Ag/AgCl 기준전극에 대한 산화 반응의 시작점은 +0.96[V], 환원 반응의 시작점은 -1.88[V]에서 각각 나타났다. 이 값에 의해 IP는 5.76[eV], EA는 2.92[eV], 에너지 갭은 2.84[eV]인 것을 알 수 있다.

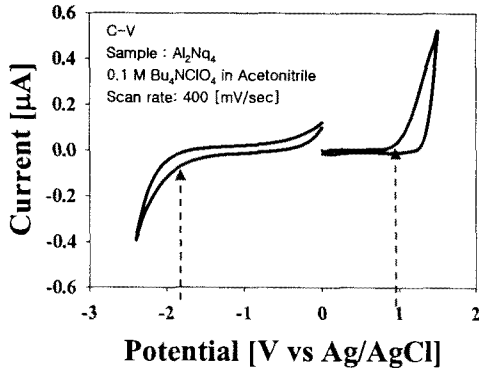


그림 3. Al₂Nq₄의 Cyclic Voltammogram

2.2.3 ITO 박막의 성분 분석

EDS로 Bulk 성분을 분석하고 XPS로 표면 성분을 분석하여 ITO 박막의 보다 정확한 표면처리 특성을 살펴보았다. 또한 Bulk와 표면 성분을 비교 분석하여 O 농도 변화에 따른 전도도의 변화를 예측하였다. 표 1은 RIE System을 사용한 산소 플라즈마 시의 산소 유량의 변화에 따른 ITO 박막의 주요 성분인 O, In, Sn을 정량 분석한 것이다. In과 Sn은 산소 플라즈마 처리를 하면서 산소 유량이 10[sccm]까지 거의 변화가 없다가 15[sccm]부터 감소가 되었는데, 이것은 산소 플라즈마 표면 처리함으로써 10[sccm]까지는 식각되지 않다가 15[sccm]부터 조금씩 식각 되어서이다. O는 산소 플라즈마 처리하면서 증가하다 15[sccm]부터 감소하기 시작하였다.

표 1. 산소 플라즈마에 의한 ITO 박막의 정량 분석

O ₂ flux	O element content		In element content		Sn element content	
	Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]
none	47.08	37.507	13.37	28.449	7.08	3.225
5	48.44	37.616	13.42	28.363	7.10	3.203
10	49.82	38.966	13.35	28.556	7.06	3.239
15	49.26	37.425	11.78	25.051	6.02	2.763
20	45.12	35.285	11.39	26.473	5.95	2.820

2.2.4 ITO 박막의 표면저항과 roughness 분석

그림 4는 산소 플라즈마에 의한 산소의 유량 변화에 따른 ITO 박막의 표면을 AFM image로 나타내었다. 산소 유량이 증가함에 따라 ITO의 표면 roughness가 평탄해 지는 것을 확인할 수 있으며, 표면상태가 개선되는 것을 알 수 있었다. ITO 박막의 정확한 저항을 확인하기 위하여 Four-point-probe를 사용하여 측정하였다. 표 2는 산소 플라즈마의 산소 유량의 변화에 따른 표면저항, 표면 roughness의 상관관계를 나타내었다. 산소 유량의 증가에 따라 표면 roughness는 계속 감소하지만, 표면 저항은 10[sccm]까지는 감소하다가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 산소 유량의 변화에 따른 전기저항의 변화는 ITO thin film 성분 존재하는 O 농도와 밀접한 관계가 있음을 확인하였고, 산소 유량이

10[sccm]에서 표면 저항이 13.2[Ω/□]로 가장 낮아 전도도 향상에 따른 최적의 공정조건임을 확인하였다.

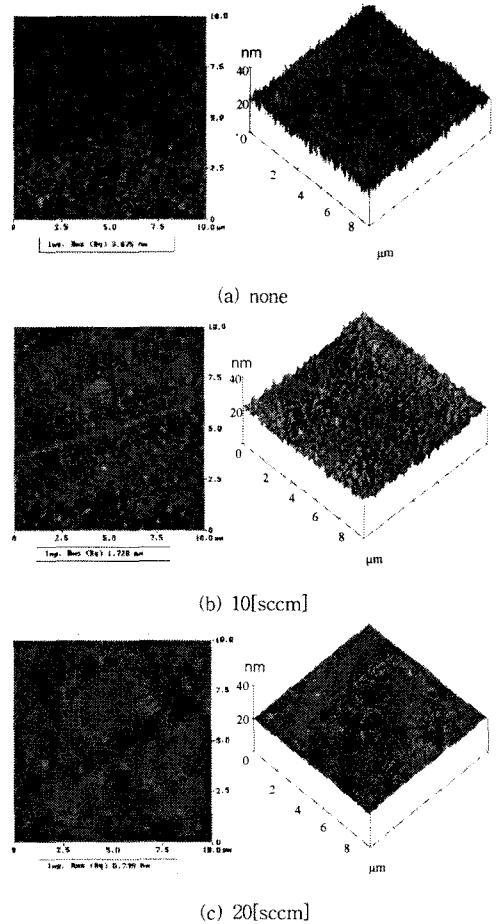


그림 4. 산소 유량 변화에 따른 ITO의 표면 AFM 이미지

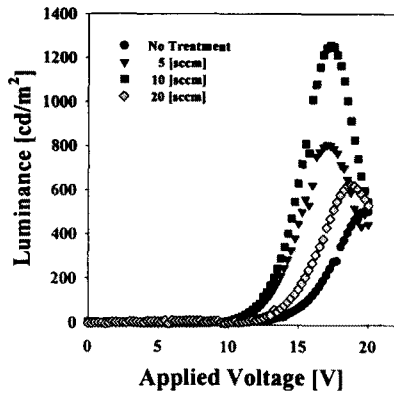
표 2. 산소 플라즈마에 의한 ITO film의 표면 저항과 roughness의 변화

O ₂ flux [sccm]	Sheet resistance [Ω/□]	RMS roughness [nm]
no treatment	15	3.675
5	14.4	3.108
10	13.2	1.728
15	14.7	1.231
20	15.8	0.739

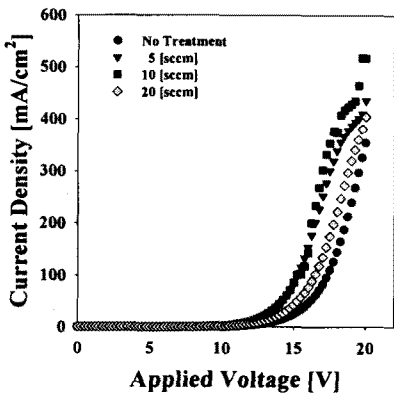
2.2.5 ITO 표면 처리에 의한 OLED의 전기적·광학적 특성

그림 5 (a)는 산소 유량에 따른 전압-휘도, (b)는 전압-전류를 나타낸 결과이다. 또한 (c)는 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. EL 스펙트럼 측정결과 510[nm]에서 최고 피크가 나타났으며, 녹색 발광하는 것을 알 수 있다. 산소 플라즈마로 ITO 표면 처리 시 10[sccm]에서 EL intensity가 가장 강하며, 구동 전압은 감소하고 전류 밀도는 증가하였다. 휘도 역시 10[sccm]의 조건에서 1258[cd/m²]으로서 표면처리하기 전의 503[cd/m²]에 비해 약 2.5배 상승한다는 것을 알 수 있다. 산소의 유량이 10[sccm]의 조건에서 같은 전류밀도에서 휘도가 훨씬 높은 결과를 보이며 효율이 높아진 것을 알 수 있다. 그러나 15~20[sccm]에서는 10

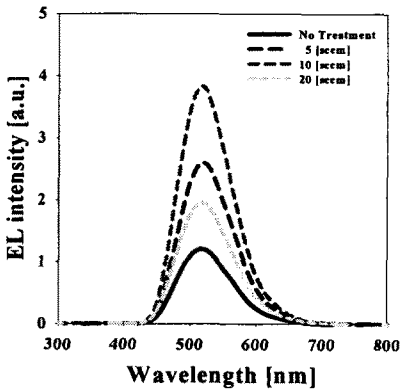
[sccm]의 조건과 비교해 오히려 구동전압이 증가하고, 전류밀도와 휘도가 감소하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



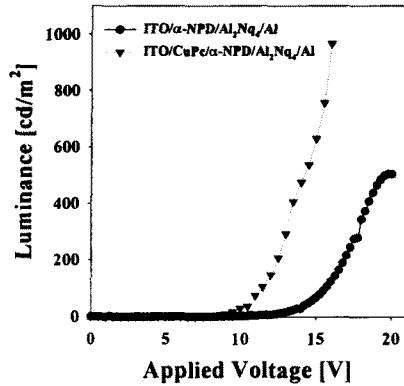
(c)

그림 5. (a) 전압-휘도 (b) 전압-전류 (c) EL 스펙트럼

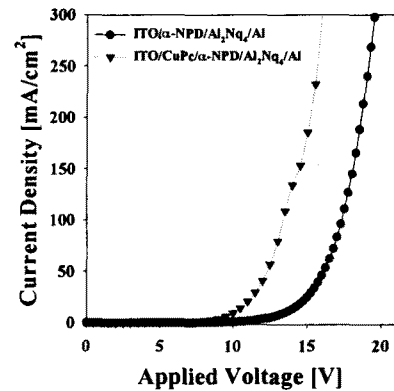
2.2.6 Buffer층 도입에 의한 OLED의 전기적·광학적 특성

그림 6은 buffer층으로 CuPc를 사용한 OLED의 전압-전류, 전압-휘도 특성을 나타낸 것으로, 소자의 구조는 Glass/ITO/CuPc(5nm)/ α -NPD(40nm)/Al₂Nq₄(60nm)/Al(120nm)로 구성하였다. Buffer층으로 CuPc를 사용한 결과, 구동 전압이 약 4[V] 감소하였으며, 휘도는 503[cd/m²]에서 906[cd/m²]로 약 2배 증

가하는 결과를 보였다.



(a)



(b)

그림 6. (a) 전압-휘도 (b) 전압-전류

2.2.7 FE-SEM을 이용한 OLED 단면 이미지

JEOL사의 FE-SEM(model: JSM-6700F)을 사용하여 OLED의 계면 상태와 두께를 확인하기 위해서 단면을 측정하였다. 그림 7은 Glass/ITO(170nm)/ α -NPD(40nm)/Al₂Nq₄(60nm)/Al(120nm) 구조의 OLED의 5만 배율과 20만 배율의 FE-SEM 단면 이미지이다. 1차 전자로 인한 방전을 막기 위하여 백금을 코팅한 후 그 단면을 측정하였다. (a)Glass, (b)ITO, (c)유기물, (d)Al이며, 모니터 상으로 확인한 두께와 거의 같음을 알 수 있다. 그러나 유기물층(c)은 총 100nm로서 α -NPD(40nm)와 Al₂Nq₄(60nm)의 경계가 구분되지는 않았으며, 재질이 거의 비슷하기 때문인 것으로 생각된다. 금속/유기물 및 유기물/금속 계면의 상태는 아주 좋지 않은 것을 알 수 있으며, 재질이 상이하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 8은 Glass/ITO(170nm)/ α -NPD(40nm)/Al₂Nq₄(40nm)/Al(120nm)의 구조로 제작된 OLED의 단면 이미지이며, 대기 노출되었을 때의 OLED의 상태를 확인하기 위하여 2주 동안 대기 상태에서 소자를 보관한 후 측정된 이미지이다. 그림 7과 비교하여 특히 Al 전극층과 유기물층의 변화를 확인할 수 있다. Al의 경우는 표면이 미끈해진 것을 알 수 있고, 유기물층은 이미지 상으로는 비어있는 것으로 보인다. Al은 일함수가 낮은 금속으로 산화가 빨리 일어나는 특성을 가지고 있는데, 산화막이 생긴 것으로 생각된다. 유기물층은 대기 상태에 장기간 노출됨으로써 산소와 습기에 영향을 받은 것으로 보이나, 이미지 상으로는 명확한 원인을 찾기는 힘들다.

3. 결 론

본 연구에서는 OLED의 금속/유기물 계면 특성과 새로운 녹색 발광 물질인 Al_2Nq_4 에 관하여 연구하였다.

1) Al_2Nq_4 의 순환 전압 전류 측정 결과 전자 친화도와 이온화 에너지는 2.92[eV]와 5.76[eV], 에너지 갭은 2.84[eV]임을 알 수 있었으며, PL 및 EL 스펙트럼의 λ_{max} 는 510[nm]로서 녹색 발광하였다.

2) 산소 플라즈마로 ITO 기판을 표면 처리한 후 성분을 분석한 결과, 산소의 농도와 전기 전도도는 비례 관계인 것을 알 수 있었으며, 산소 유량이 10[sccm]에서 산소의 농도가 가장 높으며 표면 저항은 가장 낮은 것을 알 수 있다.

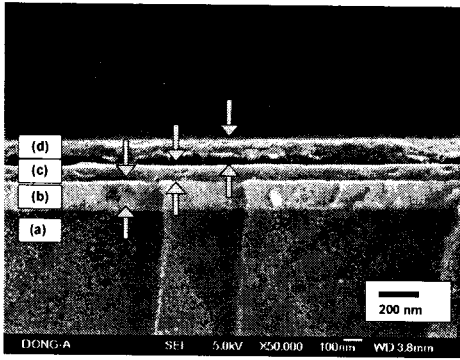
3) 플라즈마 표면 처리된 ITO 기판을 사용하여 OLED를 제작한 결과, 산소 유량이 10[sccm]에서 EL intensity가 가장 강하며, 전류 밀도는 증가하였다. 휘도 역시 10[sccm]의 조건에서 1258[cd/m²]로서 표면 처리하기 전의 503[cd/m²]에 비해 약 2.5배 상승한다는 것을 알 수 있다.

4) 양극/유기물 계면에 buffer층으로 CuPc를 사용한 결과, 구동 전압이 4[V] 정도 감소하였으며, 휘도는 약 2배 증가하였다.

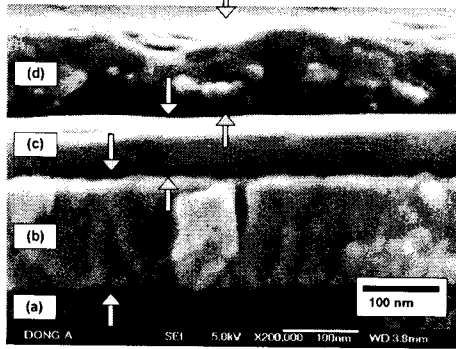
이상의 결과에서 합성되어진 시료인 Al_2Nq_4 는 성능이 향상된 OLED의 녹색 발광재료로 활용이 가능하며, 양극/유기물 계면과 정공의 주입은 OLED의 특성을 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있다. 특히, 플라즈마 표면처리와 buffer층의 도입으로 양극/유기물 계면과 정공의 주입을 향상시킬 수 있으며, 향후 유기물/음극 사이에 전자 주입 buffer층을 사용하여 소자를 제작한다면, 더 향상된 소자를 만들 수 있을 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] 김영관, "유기 EL 디스플레이의 현황과 전망", 한국정보디스플레이학회지, 제2권 제2호, pp.6-13, 2001
- [2] 김영규, "유기 전기발광 재료 및 소자", 한국정보디스플레이학회지, 제2권 제2호, pp.24-45, 2001
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51, pp.913-915, 1987
- [4] 김정균, 특허 출원(한국), 10-2002-0047187, 2002
- [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 Alq_2 -Ncd as an Emitting Layer", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 405, pp.97-103, 2003
- [6] J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, "Improved operational stability of polyfluorene based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin oxide anodes", Appl. Phys. Lett., 74, 21, pp.3084-3086, 1999
- [7] Sang Keol Kim, Tae Gyun Chung, Dong Hoe Chung, Ho Sik Lee, Min Jong Song, Jong Wook Park, Joon Ung Lee, Tae Wan Kim, "Improvement of efficiency in organic light-emitting diodes using PVK and CuPc buffer layer", Optical Materials, 21, pp.159-164, 2002
- [8] 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, pp.58-62, 2001

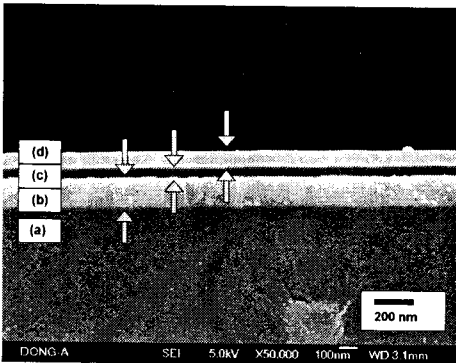


(a) ($\times 50,000$)

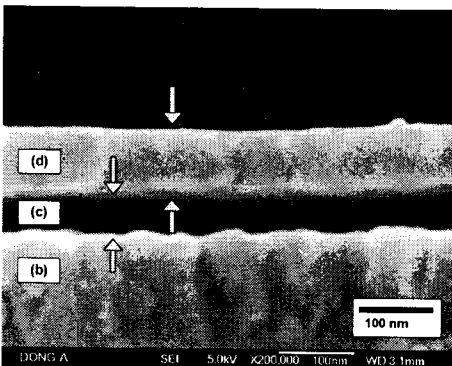


(b) ($\times 200,000$)

그림 7. FE-SEM 단면 이미지



(a) ($\times 50,000$)



(b) ($\times 200,000$)

그림 8. FE-SEM 단면 이미지(2주 후 측정)