

유기 전기발광 소자에 관한 연구

이한성*
시립인천전문대학

A Research on Organic Electro-luminescence

Han-Seong Lee
Incheon City College

Abstract - Organic EL has been expected to adopt to a new styles of technology that make flat display after Tang & Vanslyke made good electric luminescence device in late 1980s. Their studies based on multi layer structure that consists of emitting layer and carrier transporting layer using proper organic material.

In this study, we made multi layer device using Eu(TTA)₃(phen) as a luminescence material by PVD and investigate luminous properties of each device.

But oxidization of organic layer by ITO, energy walls in both pole interface, contaminations of ITO surface, importance of protecting membrane, diffusive dimming of light to cathode organic layer, these causes of degradations are common facts of a macromolecule and micromolecule. We think these degradation caused by the impact of heat and electro-chemical factor, bulk effect and interface phenomenon, and raise a question.

확산 소광, 이상의 열화 원인의 대부분은 저분자와 고분자에서 공통 사항이다. 상기의 각 열화 원인은 열적인 것과 전기화학적인 것, 벌크의 현상과 계면의 현상이 충돌한 것으로 크게 나눌 수 있다.

유기 재료에서 특유의 원인에 대해서 기술한다.

본 연구에서는 많은 실험을 유기물과 금속 착물(metal complex)을 사용하였다. 특히 발광층으로 사용된 유퀴륨 착화합물(europium complex)은 희토류계 금속 착화합물로서, 광발광(photoluminescence : 이하 PL)의 효율이 높고 파장 반치폭(full width at half maximum : FWHM)이 작아서 원하는 색상을 정확히 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 희토류계 금속 착화합물인 Eu(ligand)₃는 휘발성을 가지고 있지 않기 때문에 진공 증착을 할 수 없었던 불포화된 부분에 중성리간드(neutral ligand)인 2,2'-bipyridine과 triphenyl phosphine oxide를 결합시켜 배위(coordination)화 상태로 합성시킴으로써 진공 증착이 가능하게 만들었고, 진공 증착법(PVD)에 의해 Eu(TTA)₃(phen)을 발광 물질로 사용하여 삼층과 그이상의 다층발광 소자를 제작하여 각각의 발광 특성을 조사하였다.

1. 서 론

전기발광(Electro-luminescence : 이하 EL)은 반도체 나 형광체에 전계를 인가할 때 발생하는 현상으로, 발광(luminescence)은 인광(phosphorescence)과 형광(fluorescence 또는 luminescence라고 함)으로 분류하고, 발광체 내부의 전자를 여기 시키는 외부에너지의 주입시간과 잔광시간이 10⁻⁶~10⁻⁸초 보다 짧으면 형광으로 정의되며, 같은 물질이라도 빛을 내게 하는 매개물의 종류에 따라 방출되는 발광의 종류가 달라질 수 있다.

그중 유기 전기 발광(EL) 소자는 1980년 후반에 Tang과 Vanslyke 등이 우수한 성능의 전기 발광 소자를 제작한 후 새로운 형태의 평판 디스플레이를 생산하는 기술로 응용할 수 있을 것으로 기대되어왔다. 이들의 연구는 적당한 유기 물질을 사용하여 발광층(emitting layer)와 전하 운반층(carrier transporting layer)로 구성된 다층막(multi-layer) 구조에 기초를 두고 진행되었다.

적층형의 기본 소자 구조와 상정되는 열화 현상을 일으키는 원인으로는 다음의 것을 상정하고 있다. 즉 비정질 유기막의 응집, 결정화, 유기층간의 상호 확산, 자기 발광에 의한 광산화(光酸化), 유기 재료의 전기화학적 분해, 유기층과 전극간의 콘택트(contact) 불량, ITO(indium tin oxide 이하 ITO)에 의한 유기층의 산화, 양극 계면에서의 에너지 장벽, ITO 표면의 오염, 이물, 봉지 및 보호막의 중요성, 음극의 유기층으로의

2. 관계 이론

2.1 킬레이트(chelate) 화합물의 전하이동

전하가 주입될 때 낮은 장벽(barrier)을 가지는 물질을 선택하는 문체를 푸는 방법은 전극에 대한 일함수(work function)의 에너지 준위 모델을 사용하여 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)를 비교하는 것이 보편적이다. 다시 말하면 전기적으로 π-궤도(orbital)의 확장된 계를 가지는 분자들과 궤도 점핑[orbital jumping(electron hopping)]과 같은 방법으로 이웃하는 계와 서로 전하 이동이 된다는 것이다.

방향족 화합물(Aromatic complex)분자에서의 전하이동을 살펴보면, 높은 비선형 자화율을 가지는 물질에서 분자의 최 외곽 전자의 결합은 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 치환체의 존재에 의존하게 되며, 콘주게이션(conjugation)이 된 결합을 가지는 분자에서 도너 치환체는 HOMO 에너지가 증가하게 될 것이고, 도입된 억셉터는 낮은 LUMO 에너지로 된다.¹¹⁾ 다시 말하면, 앞의 분자는 정공 전달층(hole transporting layer)으로 사용될 것이고, 두 번째 분자는 전자 전달층(electron transporting layer)을 사용될 것이다.

유기ELD는 다층막(multi-layer)을 이용해서 효율을 높이며 보다 좋은 발광 물질의 개발을 통해 1987년 이

래 꾸준한 연구 결과로 AV기기와 같은 제품에 평판 표시로 생산을 하고 있다.

2.2 킬레이트 금속 착물

AlQ₃는 금속이온인 Al을 중심으로 8-hydroxyquinoline 리간드로 둘러싸인 킬레이트 화합물이며, 코닥(Kodak)사에 의해서 처음 알려진 뒤 많은 연구가 진행되고 있는 금속 착물이다. AlQ₃는 녹색의 형광을 나타내는 물질로써 매우 높은 양자 효율(quantum efficiency)을 가지고 있으며, 발광 물질(emitting material)로서 좋은 발광 특성을 가지고 있는데 아주 안정한 막형성과 좋은 캐리어 운반(carrier transport), 그리고 좋은 열 저항체이기 때문이다.

AlQ₃의 리간드(ligand)는 8-hydroxyquinoline이 산소와 결합하여진 구조로 되어 있으며 이 8-hydroxyquinoline이 빛을 흡수하여 π-컨주게이션된 리간드를 여기시키게 되고 이때 란타넘 금속 착물의 경우와 마찬가지로 삼중 상태에서 분자간 에너지 전이가 발생되어 Al 금속이 발광하는 원리를 가지게 된다. 전기적으로 다시 말하면, AlQ₃는 8-hydroxyquinoline 리간드에서 발생하는 전기적 전이에 의하여 발광을 하게 되는데, 이때의 전이는 도너-억셉터 전이가 되며 이 전이는 8-hydroxyquinoline의 페녹사이드(phenoxide)부분에서 피리딜(pyridyl) 부분으로 전이가 일어난 뒤 중앙 금속이온인 Al로 전자가 전이되면서 발광하게 된다. AlQ₃의 분자구조는 그림 3-3에 있다.

2.3 유기(Organic) 전기 발광 소자의 구조

유기 ELD는 단분자(small molecular) 및 고분자(polymer)를 이용하여 제작되며 10V이하의 낮은 전압에서 구동되고 간단한 제조공정과 높은 발광 효율, 낮은 유전상수를 갖는 장점과 낮은 기계적 강도, 낮은 열 안정성(재 결정화), 유기/유기 계면에서의 확산 등의 단점이 있다. 이러한 유기 ELD는 청색에서 자색까지 거의 모든 색이 발광 가능하며 발광 휘도, 발광 효율 면에서도 다른 소자와 비교해 손색이 없을 정도이다.

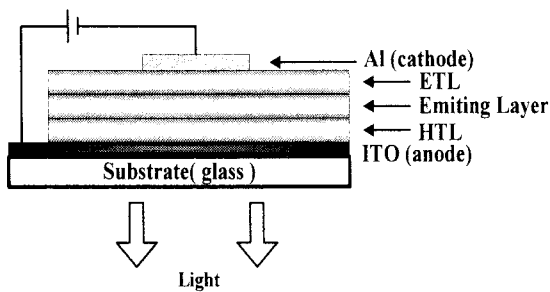


그림 2-1 다층막 구조의 유기 ELD.
Fig 2-1 The structure of multi-layer organic ELD.

그림 2-1은 다층막(Multi-Layer)으로 된 유기 ELD의 구조를 나타낸 것이다. 여기서 발광층 상하에 있는 전자 전달층(Electron Transport Layer : 이하 ETL로 표기함)과 정공 전달층(Hole Transport Layer : 이하 HTL로 표기함)은 전자(electron)와 정공(hole)의 주입을 원활하게 해주며, 상부 전극에서 주입된 전자와 하부 전극에서 주입된 정공이 재결합(recombination) 없이 소멸되는 것을 막아 준다.

2.4 물리적 증착법

PVD (Physical Vapor Deposition) 법이란 고진공에서 분자를 증기 화시켜 그대로 기판에 부착시키는 방식을 기본으로 하는 건식(dry) 방법 중의 하나이다. 이 중에서도 분자를 증기 화시키는 방법에 따라 진공 증착법, 스퍼터링(Sputtering)법, 이온-빔(Ion-beam)법, 분자 빔 성장(Molecular beam epitaxy : MBE)법 등으로 나눌 수 있다. PVD법으로 박막을 제작할 경우, 불순물의 영향을 줄일 수 있고 여러 가지 유기 재료가 혼합된 복합 박막이나 무기물과 유기물의 복합막 등의 제작이 가능하며, 막의 조성을 바꾸기가 용이하다. 이 방법은 막의 미세 결함이 없고, 고도의 배향성을 지닌 박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, PVD법에 의해 성장된 박막은 스펀 코팅법을 사용하여 제작된 박막에 비해 전기적 특성이 우수하다.

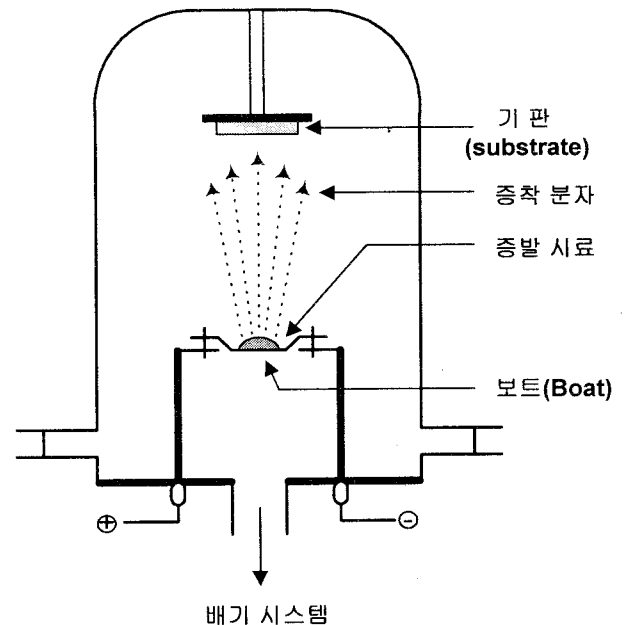


그림 2-2. 물리적 증착 시스템의 도식도.
Fig 2-2. The schematic of Physical vapor deposition system.

2.5 진공 증착법

가장 일반적이고 간단한 방법으로서 보통의 경우 10⁶ Torr 정도의 진공 아래서 소오스(source)라고 부르는 고체의 증발원을 가열하여 기화시켜서 기판 위에 기화한 원자 또는 분자를 축적시켜 막을 형성시키는 방법이다. 가열 방법은 고융점 금속인 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 등의 보트(boat)에 증착원 물질을 넣고 대전류를 흘려서 가열하는 저항 가열이 일반적이다. 그림 2-6은 진공 증착법의 원리도를 나타내었다.

3. 실험 방법

3.1 기판(Substrate)의 처리

기판의 표면 상태는 증착된 박막의 특성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 기판의 처리에 있어서 청결성이 가장 중요한 점이다. 본 연구에서는 광학적(optical) 특성과 전기적(electrical) 특성을 알아보기 위해서 기판으로 UV/visible 흡광도 스펙트럼과 AFM, a-step을 이

용한 두께 측정을 위해서 석영기판(Quartz)을 사용하였고, 전기적 특성과 형광 분석 스펙트럼(Fluorescence spectrum)을 얻기 위해 ITO 기판을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 ITO 기판의 경우 $30\Omega/\square$ 의 저항을 가지는 기판을 사용하였으며, 미국 3M사의 테이프를 기판 처리에 사용하였다. 이 기판들 중 ITO는 에칭(etching) 방법을 사용하여 한쪽의 ITO를 제거한 후 사용하였다. ITO 기판의 에칭 방법은 7g의 Zn 분말과 각각 10ml의 HCl과 H₂O를 비이커(beaker)에 서로 섞은 후 매직 테이프를 붙인 ITO 기판을 넣은 후 약 30초간 ITO를 벗긴다. 그 후 붙였던 매직 테이프를 벗기고 ITO 기판을 청결하게 세척한다.

3.2 실험 재료

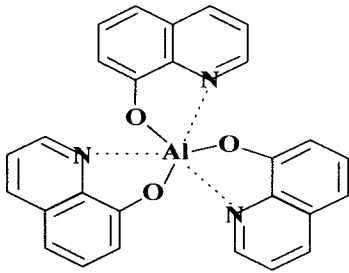
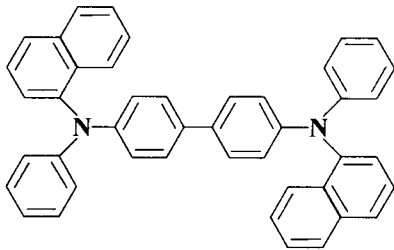
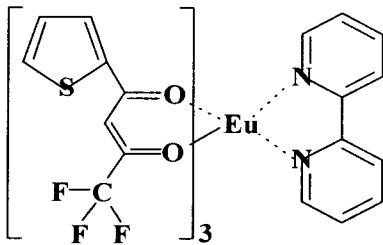


그림 3-1 전자 수송 물질 (Alq₃)
Fig. 3-1. Electron-transporting materials(Alq₃)



α -NPD

그림 3-2. 정공 수송 물질 (α -NPD)
Fig. 3-2. Hole-transporting materials(α -NPD)



3-3. Eu(TTA)₃(bpy) 의 분자 구조
Fig. 3-3. The molecular structures of Eu(TTA)₃(bpy),

3.3 PVD(physical vapor deposition)장비

본 연구에서 사용한 PVD 장비는 그림 3-4에 나타나 있다. 주 챔버(main chamber)는 터보 분자 펌프를 연결시켜 진공을 만들고, 주챔버는 이온 게이지(ion gauge), 시편 홀더(sample holder), 셔터(shutter), 전류 공급 장치 등으로 구성되어 있다.

이온 게이지는 고진공용 게이지로서 주챔버 내의 진공도를 측정하는 장치이다. 이 이온 게이지에 진공도 표시

장치가 연결되어 Torr단위의 진공도를 나타내는데 이것으로 주챔버(main chamber) 내의 진공도를 확인할 수 있다. 시편 홀더(holder)는 타겟(target)인 기판(substrate)을 고정시켜 주는 장치이며, 전류 공급 장치는 보트에 전류를 흘려주어 Eu(TTA)₃(phen)과 Alq₃ 분자선을 생성하는 장치이다.

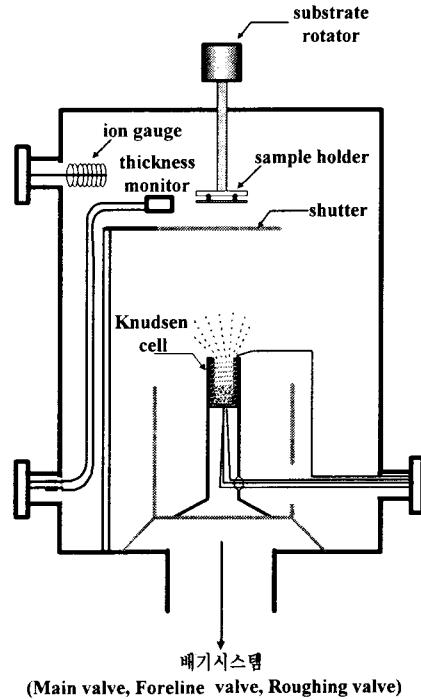


그림 3-4. PVD 주챔버(main chamber)의 구조.
Fig. 3-4. The structures of PVD(main chamber)

3.4 Eu(TTA)₃(phen)을 이용한 발광 소자의 구조

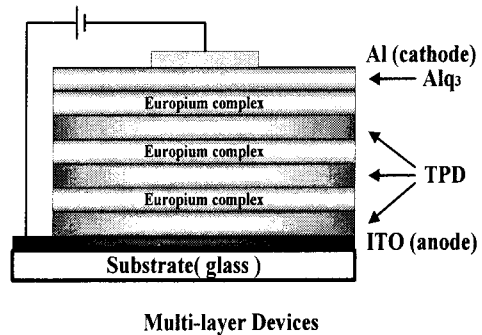


그림 3-5. 제작된 EL소자의 구조의 개략도.
Fig. 3-5. Schematic diagrams of EL devices prepared.

본 실험에서 제작한 발광 소자는 그림 3-5에 나타난 구조인 Type의 구조로 제작하였다. 발광 물질(emitting material)인 Eu(TTA)₃(phen) 만을 사용하여 제작하였고, 하부에 정공 전달층(HTL)인 α -NPD를 사용하고, α -NPD 위에 발광 물질은 Eu(TTA)₃(phen)을 증착 한 다음 전자 전달층(Electron Transporting Layer : ETL)으로 Alq₃를 입힌 삼층 구조의 소자(device)를 제작하였으며, 모든 소자의 상부전극으로는 Aluminum(Al)을 사용하여 전자(electron)들이 잘 유입되도록 전기 발광 소자를 제작하였다.

4. 실험 결과 및 검토

4.1 전기화학적인 과제

전기화학적인 열화, 즉 통전에 의해 소자를 구성하는 유기 재료가 화학적으로 변화(분해)되는 것은 초기의 정공 수송 재료(히드라존 화합물)에서 관측되었다. 정공 수송층에 방향족 디아민(예를 들면 α -NPD), 발광층에 Alq3을 사용함으로써 확실하게 전기화학적 열화는 없어졌으나 여러 구동 수명 측정에서 장기간의 휘도 저하가 구동시간에 역비례하는 것에서 어떤 통전 전하에 의한 열화 과정이 있다고 추측된다. Alq3은 전자 수송층에 사용되고 있는데, 용액에서의 사이클릭볼탐메트리 측정에서 환원 사이클이 불안정하다는 것이 보고되고 있으므로 고체 상태에서도 이 불안정성이 존재할 가능성이 있다.

4.2 발광층과 전극간의 문제

유기 재료의 또 하나의 큰 문제점은 전극과의 콘택트를 들 수 있다. 이것은 유기 박막이 전기적으로 오믹콘택트하기 어렵다는 점과 물리적인 부착력이 약하다는 점이다. 전기적인 콘택트에 관해서는 적절한 버퍼 재료를 전극 계면에 설치함으로써 크게 개선할 수 있다는 것이 실증되고 있다. 이 실험에 대해서는 다음 절에서 소개한다. 또 물리적 콘택트에 대해서는 스퍼터법에 의한 음극 형성이 검토되고 있다.

4.3 적층구조의 계면간의 문제

계면이 관계되는 열화로서는 계면 전하의 트랩 현상을 들 수 있다. 소자 내의 전하 트랩이 소자의 내부 전계를 형성하여 실질적으로 소자에 인가되는 전계를 감소한다는 것으로 구동초기의 휘도 저하가 설명되고 있다. 장기간의 구동 특성에서도 계면 구조를 가능한 한 배제한 소자 구조에서 장수명화가 보고되고 있다. 이것은 적층구조라는 소자의 설계 지침에 재고를 촉구하고 있다.

4.4 ITO(Indium-tin-oxide)

기판들 중 ITO는 에칭(etching) 방법을 사용하여 한 쪽의 ITO를 제거한 후 사용하였다. ITO 기판의 에칭 방법은 7g의 Zn 분말과 각각 10ml의 HCl과 H₂O를 비이커(beaker)에 서로 섞은 후 매직 테이프를 붙인 ITO 기판을 넣은 후 약 30초간 ITO를 벗긴다. 그 후 붙였던 매직 테이프를 벗기고 ITO 기판을 청결하게 세척한다. ITO의 버퍼층으로는 CuPc가 낮은 이온화 포텐셜이 있고 또 열적으로 안정된 박막 형상을 가짐으로써 널리 사용되고 있다. 자외선 오존 세정을 한 ITO 표면에 물에 대해 거의 0도의 접촉각인 것에 대해, 정공 수송층 재료인 α -NPD 박막의 물에 대한 접촉각은 7-80도로 높아 양자 사이에는 계면 에너지의 불일치가 존재한다. 이것은 정공 수송층의 결정화와 응집현상으로 이어져, 소자 불안정의 원인이 된다. CuPc는 무기 재료인 ITO와 유기 재료의 매개체로서 양자의 콘택트를 개선하는 역할을 담당한다.

5. 결 론

본 연구에서는 유기 EL 제작의 일환으로 진공 증착법(PVD)에 의해 Eu(TTA)₃(phen)을 발광 물질로 사용하여 다층(multi-layer) 소자를 제작하여 각각의 발광 특성을 조사하였다.

그러나 ITO에 의한 유기층의 산화, 양극 계면에서의 에너지 장벽, ITO 표면의 오염, 이물, 보호막의 중요성, 음극의 유기층으로 확산 소광. 이상의 열화 원인의 대부분은 저분자와 고분자에서 공통 사항이다. 상기의 각 열화 원인은 열적인 것과 전기화학적 것, 벌크의 현상과 계면의 현상이 충돌한 것으로 생각되어 이에 대하여 문제를 제기한다.

- (1) 제작시의 수분에 관한 문제
- (2) 음극계면의 산화, 확산
- (3) 유기물층의 상호확산과 전기화학적 분해현상
- (4) 양극계면의 오염과 주입장벽에 관한 문제 등이 수명에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

본 연구는 시립인천전문대학 교내 연구비 지원에 의한 논문임

참 고 문 헌

- [1] 이명호, "진공증착법(PVD)을 이용하여 제작한 Europium Complex의 유기전기발광 소자의 광학적 및 전기적 특성에 관한 연구,"홍익대학교 대학원, pp 1~2, 1998.
- [2] 이한성, "Europium 착화합물을 이용한 적색유기전기발광 소자의 제작 및 특성 연구", 홍익대학교 대학원, 박사학위논문. 1999.
- [3] 佐藤佳晴, "素子の 長壽命化技術" pp 103~104, 2000.
- [5] Monthly Display, Vol 4, 1998.
- [4] Monthly Display, Vol 6, 2000
- [6] 松本正一編著, "electronic display device" ohm, 1984
- [7] 日本電子工業會, 전자관사연구회 "電子管 歷史" ohm, 1987
- [8] Tang, C. W. and VanSkyke, S. A. Orgnaic Electro-luminescent Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 pp. 913~917 (1987)
- [9] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 65 pp. 3610~3618 (1989)