

고기능 EL소자용 고분자/유기 재료의 합성 및 전기 광학적 특성
I. 색소 도핑에 의한 EL소자의 특성

김성훈 · 배진석 · 황석환 · 박이순[†]
경북대학교 공과대학 염색공학과
[†]경북대학교 공과대학 고분자공학과

Syntheses of Improved Polymer/Organic Materials for
Electroluminescence(EL) Device and
Electro-Optical Characteristics
I. Properties of Dye Doped Organic EL Device

Sung Hoon Kim · Jin Seok Bae · Seok Hwan Hwang · Lee Soon Park[†]

Department of Dyeing and Finishing
Kyungpook National University
[†]Department of Polymer Science
Kyungpook National University

Abstract

Organic thin film electroluminescence devices were fabricated using by molecularly doped method with N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD) as a hole transport material, tris(8-quinolinolate) aluminium(III)(Alq₃) as an emitting and electron transport agent, fluorescent squarylium(SQ) dye as a dopant, and poly(methylmethacrylate) as polymer materials. A cell structure of ITO/TPD-PMMA/Alq₃-dopant/Mg was employed. The EL spectrum covers a wide range of the visible region and orange emission is observed. Two peaks at 520 and 660nm correspond to the emissions 620nm Alq₃ and SQ dye, respectively.

1. 서 론

최근 컴퓨터, TV, 멀티미디어 등 마이크로 전자공학의 발전과 함께 많은 정보를 효율적으로 전달할 수 있는 시각 표시장치에 대한 연구가 활발하다. 현재 가장 널리 보급된 CRT는 고전압하에서 작동하므로 차후 전력소모가 적고 대형화면화가 가능한 평판표시기(flat panel display)로 대체되리라 예상된다.

형광을 발하는 물질에 전장을 걸어주면 발광하게 되는 현상을 전계발광(electroluminescence : EL)이라 한다. EL현상에는 발광원리가 두 종류가 있다. EL 표시소자로서 ZnS, Mn등의 무기형광체를 발광재료로 사용한 것이 Sharp(사), Planar(사)에 의해 이미 상품화되었다. 한편 유기 형광색소를 형광체로 하여 캐리어(전자 또는 정공)를 주입시켜 비교적 낮은 전압에서 발광가능한 캐리어 주입형 유기 EL이 최근 주목을 받고있다.

1987년 C. W. Tang은 유기적층형 박막 EL소자를 제조하여 고휘도, 안정성이 우수한 녹색발광이 가능함을 보고한¹⁾ 이후, 유기 EL에 관해 활발히 연구되고 있다. 현재는 청색에서 자색까지 거의 모든 색이 발광가능하게 되었으며 발광휘도, 발광효율의 면에서도 다른소자와 비교하여 손색이 없을 정도가 되었다.

고성능 표시의 실현을 위하여 소자의 안정성과 내구성이 해결되어야할 문제이다.²⁻⁵⁾ 그러나 유기화합물을 이용할 경우에는 다양한 화학구조의 물질을 사용할 수 있고 성형가공성 면에서도 뛰어나므로 이들 특징을 살려 연구개발이 진행된다면 우수한 표시소자가 얻어지리라 생각된다. 본 연구에서는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 정공 수송제, tris(8-quinolinolato)aluminium(III)(Alq₃)를 전자 수송제 및 발광제로 사용하여 도포법에 의해 유기 ELD를 제조하였으며, polymer matrix재료 및 이들의 제조공정이 EL특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 또한 squarylium계 색소를 도핑제로 사용하여 Alq₃단독으로 사용했을때의 발광색과는 다른 색상을 나타내는 ELD를 제작하여 특성을 평가하였다. 본 연구에서는 앞서 열거한 모든 재료를 합성하여 사용하였으며 이들 재료를 사용해 제조한 ELD의 특성 및 재료자체의 특성에 대해서도 조사했다.

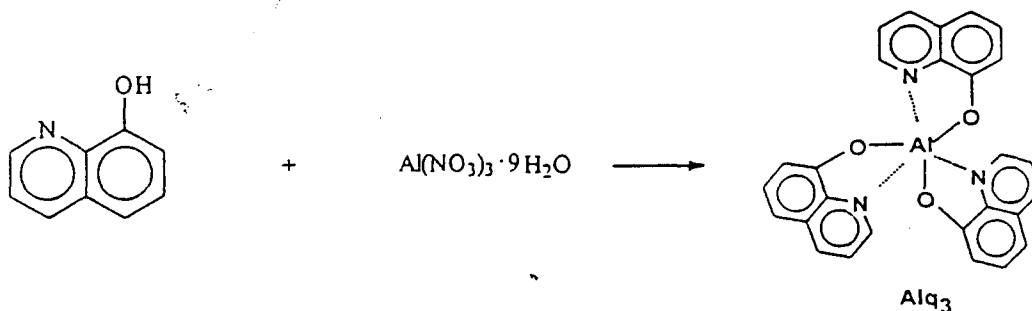
2. 실험

2.1 시약

전자수송제 및 발광제인 Alq₃의 합성에 사용한 8-hydroxyquinoline, aluminium nitrate와 정공수송제인 TPD의 합성에 사용한 N,N'-diphenyl benzidine, 3-iodotoluene는 Tokyo Kasei사의 1급시약을 그대로 사용하였으며, 도핑색소인 squarylium색소의 합성에 사용한 m-N,N'-diethyl-aminophenol, squaric acid는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. Polymer합성에 사용된 methylmethacrylate, tetrahydrofluorane등은 시약급을 CaH₂로 탈수한 다음 사용직전에 증류하여 사용하였으며, 개시제로 사용한 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)는 Wako사의 시약급을 methanol에 녹여 재결정시켜 사용하였다. 한편, 음극 전극 형성에 사용된 마그네슘(Mg)은 High Purity Chemical사의 순도 99.9%이상의 제품을 사용하였다.

2.2 Alq₃의 합성

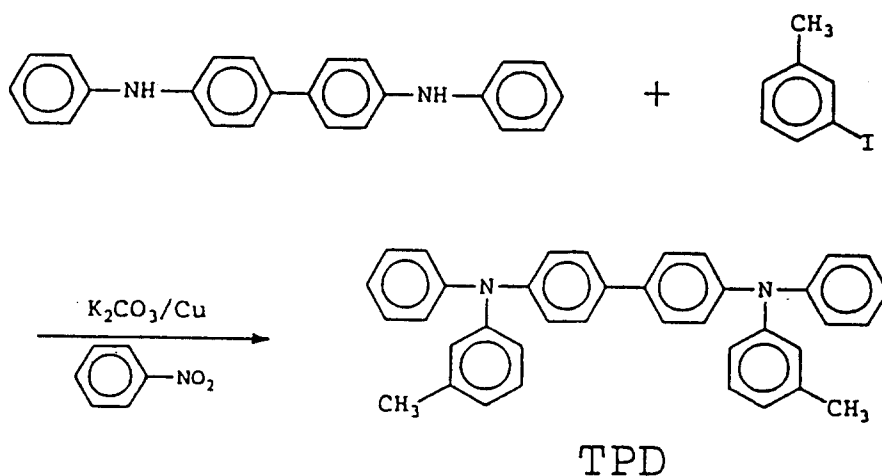
먼저 8-hydroxyquinoline 0.435g(3mmol)을 ethanol 20ml에 용해시킨다. Aluminium nitrate nonahydrate 0.375g(1mmol)을 ethanol 5ml에 녹여서 상기용액에 첨가시킨후, 실온에서 3시간 교반시킨다. 5% NaOH수용액을 첨가하여 PH를 8로 하면 고체가 석출되며 이를 여과한후 1% NaOH수용액으로 세정한다. 건조후 녹색의 형광을 발하는 고체를 0.37g을 얻었고, 수율은 80%이었다. 이를 3차에 걸쳐 승화정제한후 사용하였다.



Analysis	Calc.	C : 70.58	H : 3.95	N : 9.14
	Obs.	C : 70.32	H : 3.05	N : 8.92

2.3 TPD의 합성

N,N'-diphenylbenzidine 1.62g(5mmol)과 3-iodotoluene 2.18g(10mmol)을 10ml의 nitrobenzene에 첨가하여 24시간동안 환류시킨다. 이때 K₂CO₃ 0.97g, Cu 0.2g도 동시에 첨가시킨다. 반응종료후 수증기 증류에 의해 nitrobenzene, 3-iodotoluene을 소거한다. 생성물을 수세한후 methanol로 다시 세정하였다. Benzene-hexane(1:1)을 용매로 하여 column chromatography를 행한후 첫번째 fraction을 취했다.

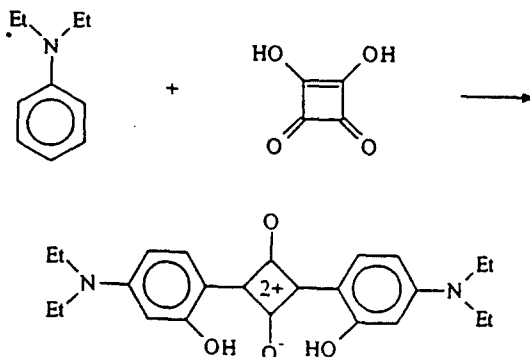


(Scheme 2)

Analysis	Calc.	C : 88.32	H : 6.26	N : 5.42
	Obs.	C : 88.59	H : 6.42	N : 4.60
Mass : 516(M')				

2.4 Squarylium색소의 합성(도핑색소)

m-N,N'-diethylamino phenol 13.3g(80mmol), squaric acid 4.5g(40mmol)을 toluene 160 ml, 1-butanol 160ml의 혼합용매에 첨가한후 10시간 환류시킨다. 이때 Dean-Stark를 연결시켜 축합시 생성된 물을 제거한다. 반응이 완료되면 반응용액은 검보라빛에서 진한 녹색으로 변한다. 냉각후 여과, 건조하여 4.3g(10.4mmol)의 squarylium색소를 얻었다. 이를 CHCl₃로 재결정한후 사용하였다.



(Scheme 3)

Analysis	Calc.	C : 69.91	H : 7.76	N : 6.79
	Obs.	C : 68.89	H : 7.24	N : 6.36
λ_{\max} (CHCl ₃) : 640nm				

2.5 유기 ELD소자의 제작 및 EL특성 측정

30Ω/□의 면저항(sheet resistance) 및 1.08mm의 두께를 가지는 ITO(indium-tin-oxide) 유리를 2.5cm×2.5cm의 크기로 자른 후, NaOH 35wt%의 수용액을 사용하여 음극(Mg전극)이 들어갈 부분만큼 전기 분해법으로 ITO층을 에칭하였다. 음극 부분이 패턴화된 ITO유리를 아세톤, 메탄올, isopropyl alcohol/DI water= 1/1 혼합액의 순서로 5분간씩 초음파 세정기(새한 Ultrasonic사 제작)로 세정한후 탈 이온수로 세정하고 N₂ gas로 불어서 건조하였다. 세정이 된 ITO유리위에 TPD/polymer의 비율을 70/30(wt%)으로 하고 dichloro ethane용매에 0.005wt%의 농도로 용해시킨 TPD/polymer matrix/DCE 용액을 고르게 적가한 다음 petridish를 이용하여 30℃에서 8시간 정도로 용매를 서서히 증발시켜 hole수송층을 박막으로 casting하였다. 그리고 진공증착기(Thermal Evaporator System KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 저항 가열법으로 Alq₃를 3-5Å/sec의 성장속도로 1cm×1cm면적위에 500Å의 두께로 진공증착하였다. 그리고 E-beam법으로 Mg전극을 직경 0.7cm의 원형 크기 위에 20Å/sec의 성장속도로 4,000Å의 두께로 진공증착하였다. Deposition 동안에 진공도는 1.8×10⁻⁵ torr, substrate는 상온을 유지하였다. 발광층과 전극이외의 부분을 dichloro methane용매로 제거한 다음 silver epoxy paste 및 에나멜 코팅된 동선을 사용하여 ITO부분을 양극으로 그리고 Mg층을 음극으로 연결하였다. PL은 spectrofluorophotometer RF-500(Shimadzu)을 사용하여 측정하였으며 석영 cell을 사용하였고 DCM을 사용하였다. 그리고 Alq₃, TPD의 농도는 모두 0.1%로 하였다. EL측정은 광섬유를 이용한 측정장치를 사용하였으며 구조는 Fig.1과 같다.

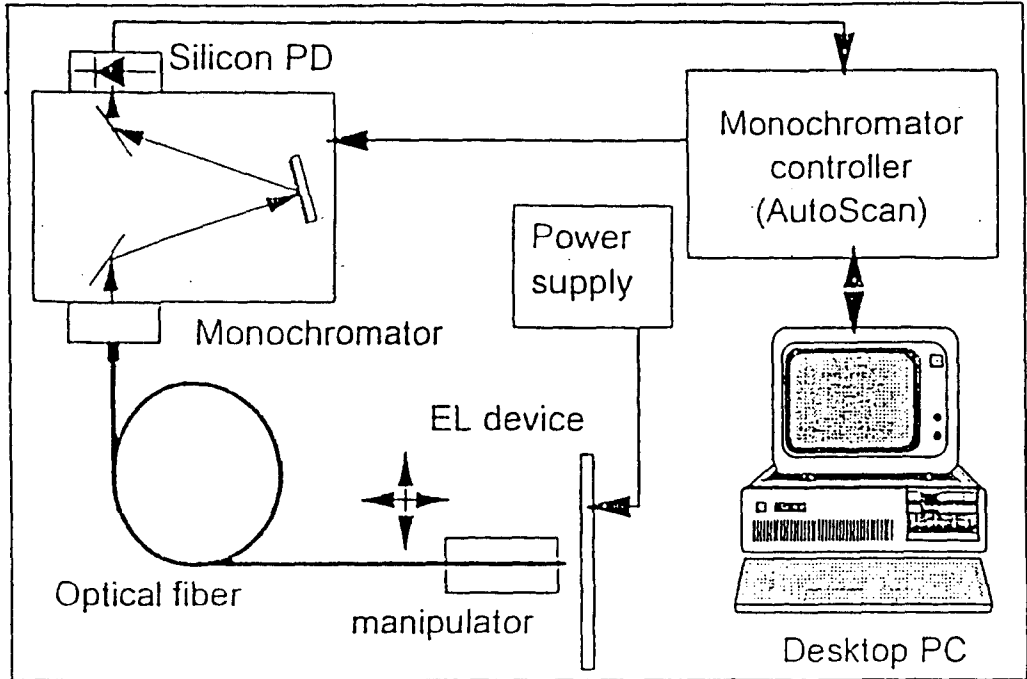


Fig.1 Schematic digram used for the EL measurements

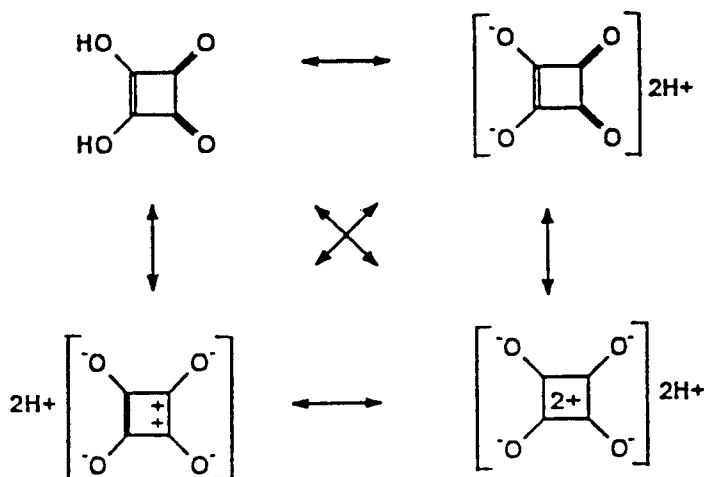
3. 결과 및 고찰

수년전 C. W. Tang등은 적층형 유기 박막 EL소자가 고휘도와 안정성에서 뛰어난 성능을 나타낸다고 보고 하였으며¹⁾ 이때 처음으로 녹색 발광 박막 EL소자가 실현되었다. 그 이후 5년동안 많은 연구 업적이 보고되기에 이르렀다. 현재는 청색에서 자색영역의 모든 색이 발광 가능하게 되었으며, 발광휘도와 발광효율의 면에서 다른 발광소자와 비교하여 손색이 없으며 다양한 색상을 얻을 수 있다는 점에서도 획기적인 연구 성과였다. 박막 EL소자를 사용하여 다양한 색표현이 가능한 flat panel형 display의 실현은 결코 먼 훗날의 일이 아님을 알 수 있다.

본 연구에서는 도포법에 의한 유기 ELD를 제작하였으며 전자수송체 겸 발광제로 사용한 Alq₃는 hydroxyquinoline과 aluminium nitrate로부터 합성하였으며, 정공수송체로 사용한 TPD는 N,N'-diphenylbenzidine과 3-iodotoluene으로부터 합성하였다. EL재료에는 고순도의 화합물이 요구되므로 승화, 정제, 재결정을 수차례 행한후 99.9%이상의 순도가 되 제한후 사용하였다. 도핑하여 발광제로 사용한 squarylium색소는 amino phenol류와

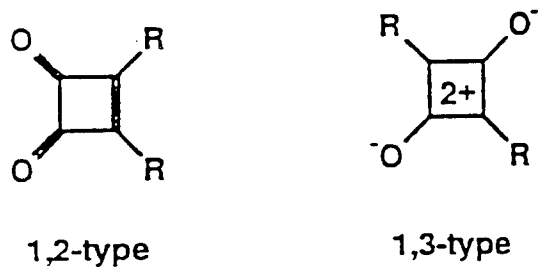
squaric acid로부터 쉽게 얻을수 있다.

본 연구에서는 도핑제로 사용한 squarylium색소는 m-N,N'-diethyl amino phenol과 squaric acid로부터 약 25%의 수율로 얻을수 있었다. Squaric acid는 다음과 같은 a~d의 공명구조를 가진다는 것이 잘 알려져 있으며 이들 4가지 공명구조 중에서 구조 a가 공명에 의한 4개의 산소원자의 equivalent로 인하여 가장 안정한 구조를 취하게 된다.⁶⁾



(Scheme 4)

그러므로 squaric acid에서 유도된 SQ색소는 1,2-형과 1,3-형의 두가지 구조가 가능하게 된다. 1,2-형, 1,3-형 유도체의 차이는 이미 Vis,IR spectra로 규명되어 있으며 Treibs와 Jacob등은 IR분석을 이용해 1,2-형태일경우 1700~1800cm⁻¹ 부근에 2개의 carbonyl의 흡수가 나타나며, 1,3-형태의 경우는 1600cm⁻¹ 부근에 4원환(C₄O₄)에 의한 흡수가 나타난다고 보고했다.⁷⁾



(Scheme 5)

본 실험에서 합성한 SQ색소 a의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타냈다. Spectrum에서 1700 ~1800 cm^{-1} 사이에서 C=O의 흡수가 관찰되지 않았고 1609 cm^{-1} 에 강한 흡수대가 관찰되었으므로 SQ색소는 1,3-형태로 결합되어 있다고 생각된다.

합성한 squarylium색소는 Fig.3과 같이 640nm에 강한 흡수대를 나타내며 660nm에 형광을 나타낸다. 또한 squarylium색소는 유기광 전도체로도 사용되며 캐리어 발생재료 (CGM : carrier generating material)로서도 잘 알려져있다.

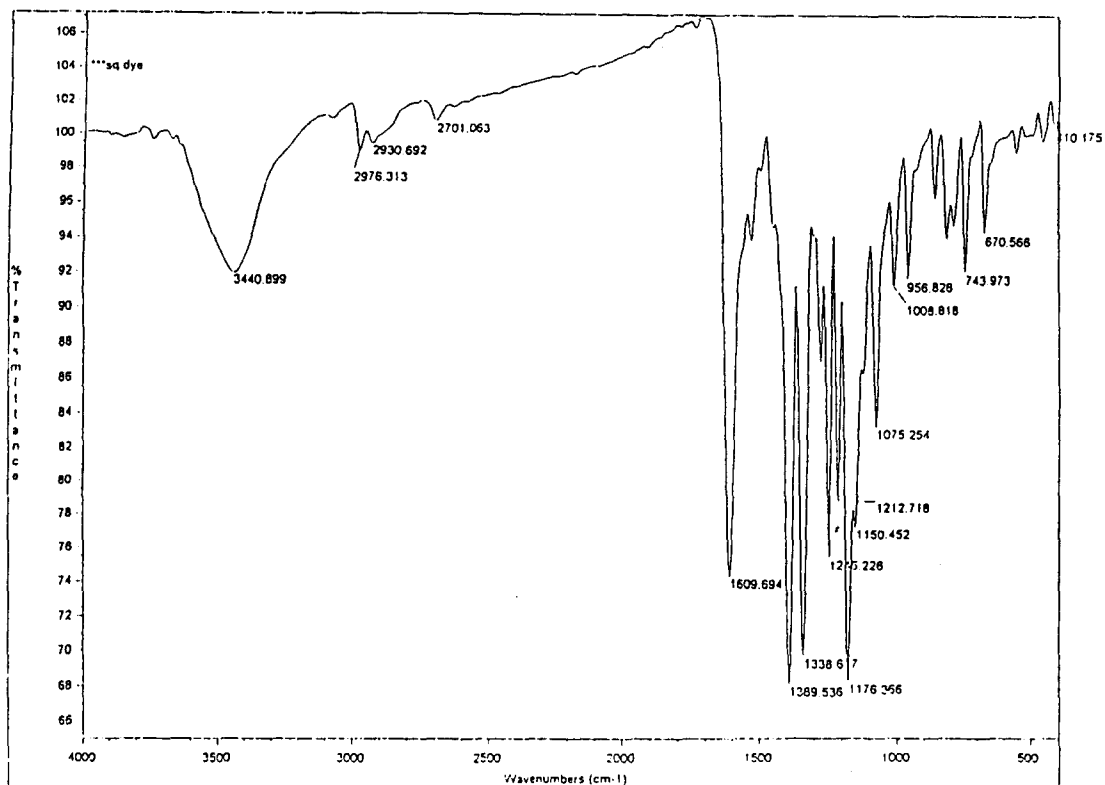


Fig. 2 IR spectrum of SQ dye(a)

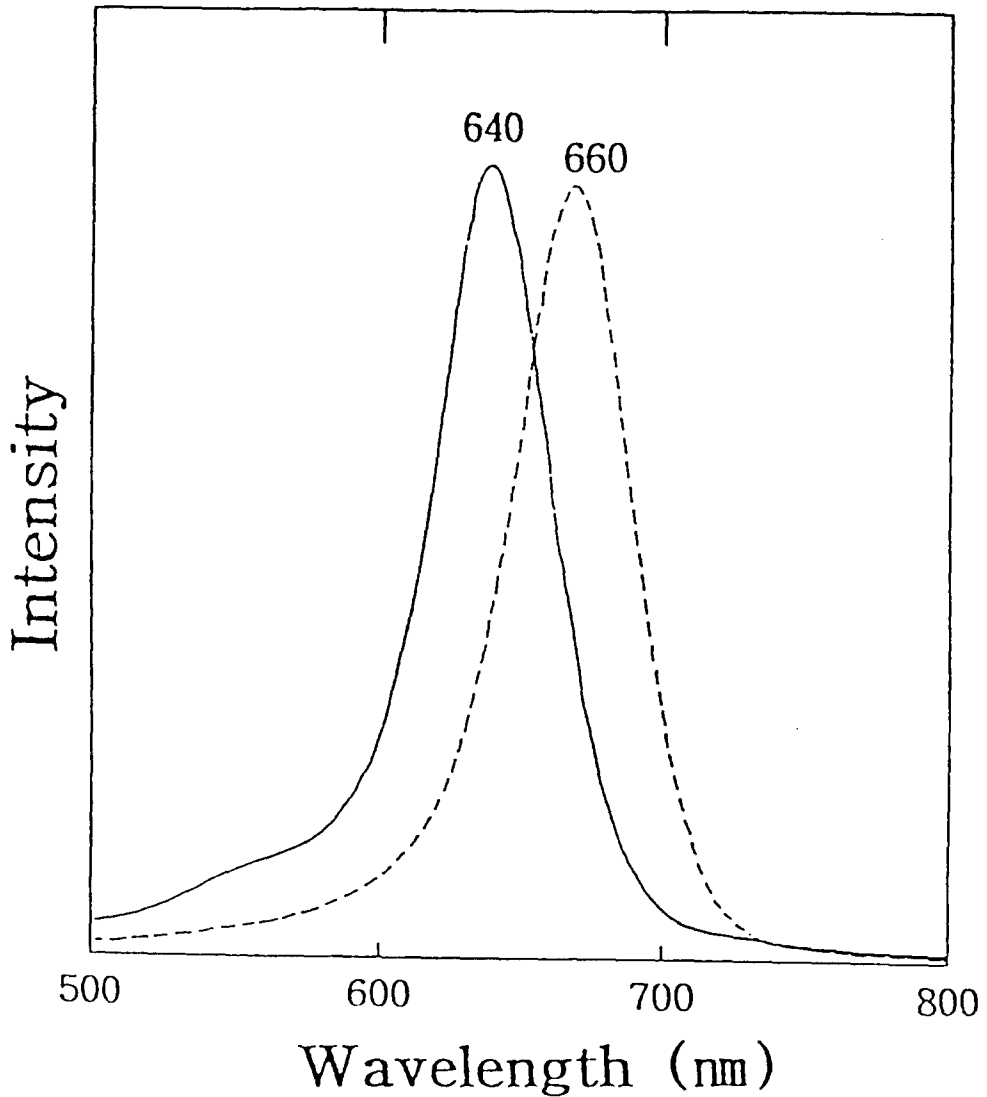


Fig. 3 Absorption(—) and emission(---) spectrum of SQ dye in CHCl₃

이미 유기물질을 증착법을 이용하여 EL을 제작한 예는 많이 보고되어 있으나 도포법에 의한 ELD의 제작에 관한 보고는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 도포법에 의해 ELD를 제작한 후 특성을 조사했다. 또한 Alq₃가 함유된 발광층내에 squarylium색소를 도핑하여 Alq₃와 squarylium색소의 방출 spectrum의 합으로 된 색상을 내는 ELD를 제작하였다. 이와같이 제조된 ELD의 구조를 Fig.4에 나타냈다.

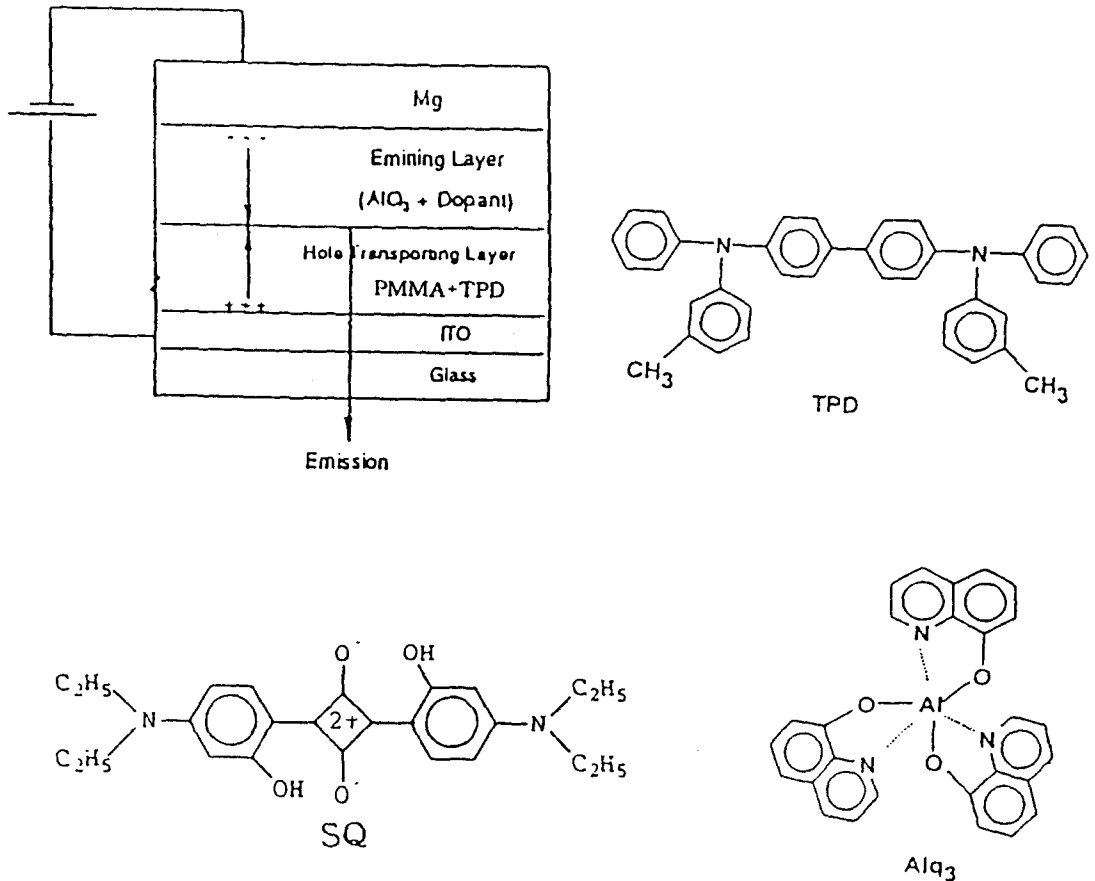


Fig. 4 Configuration of EL device and materials

PMMA의 용매로서는 DCM을 선정했으며 PMMA의 농도를 달리하면서 spin coating 방법으로 TPD를 포함한 홀 수송층을 설계하였다. 그위에 Alq₃와 squarylium색소를 공증착 시킨후 Mg금속전극을 진공증착하여 유기 ELD를 제작하였다. Alq₃ + squarylium색소의 발광층 및 Mg금속전극의 두께는 진공증착법으로 각각 500Å 및 4000Å으로 하였다. 제작한 ELD소자가 작동하는 문턱전압은 TPD/PMMA 홀 수송층의 두께가 2000Å인 경우는 13V 이었고 농도를 내릴경우 문턱전압이 낮아지는것을 관찰할 수 있었다. Alq₃를 500Å, Mg전극을 4000Å으로 진공증착하여 제조된 EL소자에 pulse 구형파 전원을 인가하여 유기 EL 소자의 발광특성을 조사하였다. Fig. 5에 TPD와 Alq₃만 사용한 경우의 EL spectrum을 나타냈다. Alq₃의 형광은 500nm에 관찰되며 ITO/TPD-PMMA/Alq₃/Mg로 제작된 EL소자의 경우 520nm부근에서 EL 피이크가 관찰되었다. 이로부터 EL소자의 발광이 Alq₃로부터 일어남을 알수 있었다.

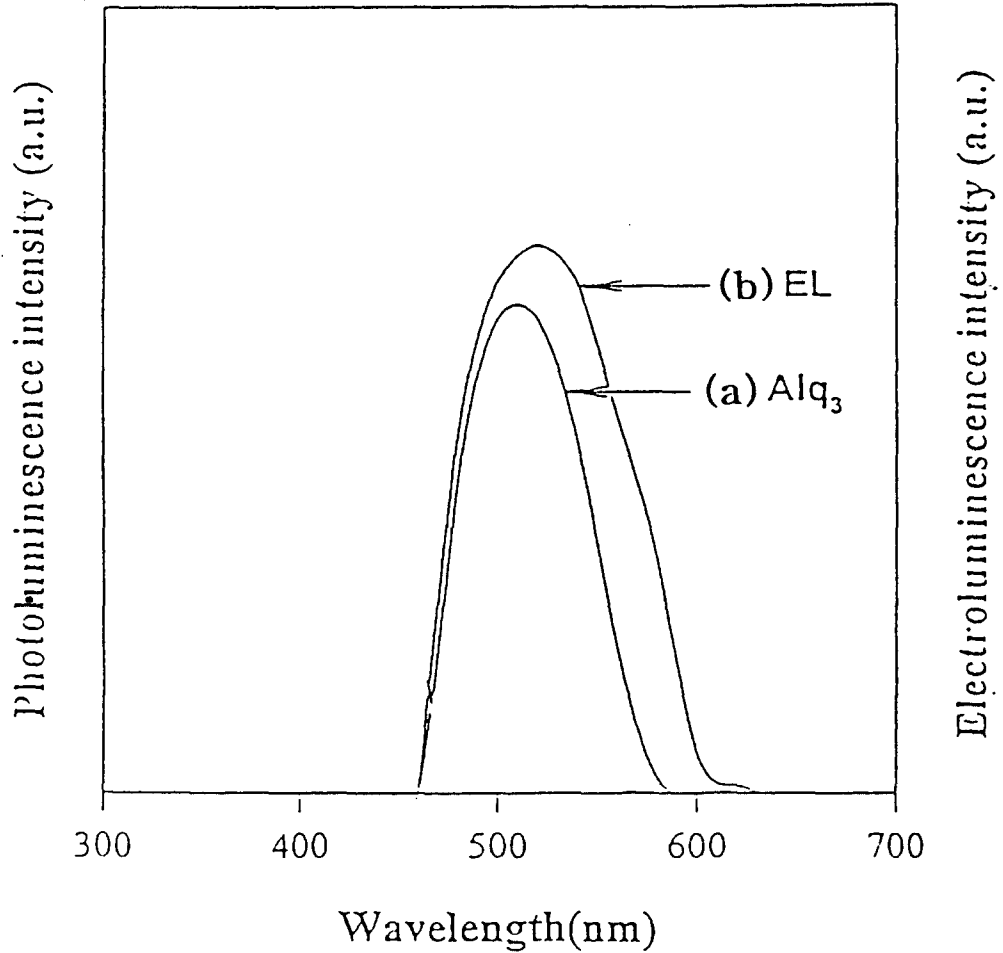


Fig.5 Photoluminescence(PL) spectrum of (a)Alq₃ and electroluminescence(EL) spectrum ITO/ TPD : PMMA/Alq₃/Mg EL cell(b)

같은 조건을 사용하여 squarylium색소를 도핑하여 ELD를 제작한 후 특성을 평가하였다. 이때 색소는 Alq₃에 대해 0.05%사용하였다.

ITO/TPD-PMMA/Alq₃-dopant/Mg로 제작된 EL소자의 EL spectrum을 Fig.6에 나타냈다.

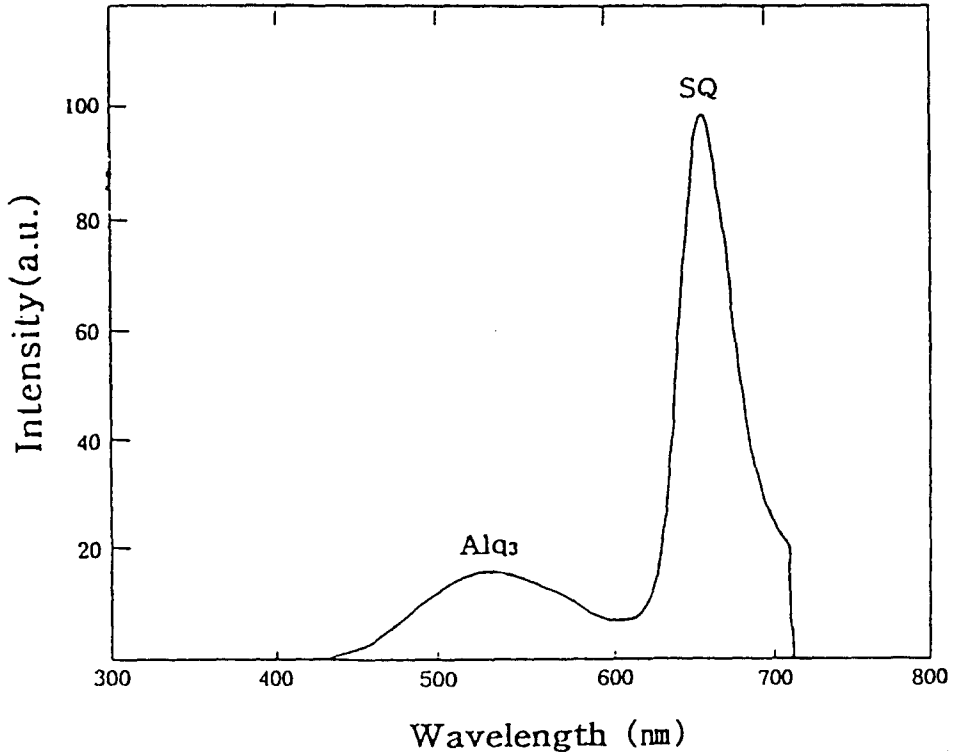
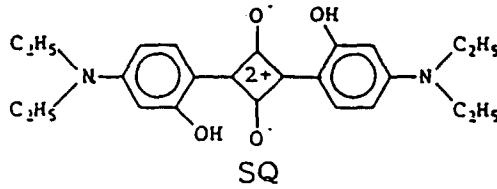


Fig. 6 Electroluminescence spectrum of ITO/ TPD : PMMA/Alq₃-dopant/Mg EL cell

520nm부근에 Alq₃의 방출과 660부근의 dopant의 방출 스펙트럼이 관측되었다. Alq₃만의 EL색상은 green이고 660nm의 dopant만의 EL색상은 red이지만 Alq₃와 dopant로 제작된 ELD에서는 이들의 합한 색상으로 나타나므로, 이 경우 등색(오렌지색)으로 인지된다. Dopant의 역할이 규명되었기 때문에 다른 종류의 dopant를 사용하여 다양한 색상을 나타내는 ELD의 제작이 필요하게 되었으며, 궁극적으로는 red, green, blue 삼원색을 동시에 발광시키면서 백색 ELD를 제작하여야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 증착법과 도포법을 사용하여 유기 ELD를 제작하여 특성을 평가하였다. ITO유리상에 정공수송층(PMMA-TPD)을 도포한 후 전자수송제 겸 발광제인 Alq₃와 dopant로서 squarylic 색소를 저항가열법으로 500Å, 금속전극으로서 Mg를 E-beam법으로 약 4000Å으로 올린후 유기 ELD를 제작하였다. Alq₃단독으로 사용했을 경우에는 520nm에 발광 spectra가 관측되었으나, squarylium색소를 도핑시켜 사용했을 경우에는 Alq₃의 발광파장인 520nm의 색상과 도핑제의 발광피크인 660nm의 색상이 합쳐져서 등색을 나타내는 EL을 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) C. W. Tang and S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Letters, 51, 12, 913(1987)
- 2) M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, Chem. Phys. Letttt. 178, 56, 488(1991)
- 3) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, J. Appl. Phys., 27, 2, 269(1988)
- 4) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, J. Appl. Phys, 27, 713(1988)
- 5) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489
- 6) S. H. Kim, S. K. Han and Y. J. Lim, J. Korean Soci. Dyers and Finishers, 6, 1, 28(1994)
- 7) A. Tribs and K. Jacob, Liebigs Ann. Chem., 699, 153(1966)