

전계발광 소자에서 정공 차단 물질로서의 4,4',4''-trifluoro-triazine의 특성

신지원 · 신동명 · 손병청

홍익대학교 화학공학과
(2000년 6월 7일 접수, 2000년 7월 1일 채택)

The Characteristics of the 4,4',4''-trifluoro-triazine as a hole Blocking Material in Electroluminescent Devices

Ji-Won Shin · Dong-Muyng Shin · Byoung-Chung Sohn

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University
(Received, June 7, 2000 ; Accepted July 1, 2000)

Abstract : The tftZ(4,4',4''-trifluoro-triazine) was used as a hole blocking material for the electroluminescent devices(ELDs) in this study. In general, the holes are outnumbered the electrons in hole transport and emitting layers because the hole transport is more efficient in most organic ELs. The hole blocking layer are expected to control the excess holes to increase the recombination of holes and electrons and to decrease current density. The former study using the 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine(TTA) as hole blocking layer showed that the TTA did not form stable films with vapor deposition technique. The tftZ can generate stable evaporated films, moreover the fluorine group can lower the highest occupied molecular orbital(HOMO) level, which produces the energy barrier for the holes. The tftZ has high electron affinities according to the data by the Cyclic-Voltammety(CV) method, which is developed for the measurement of HOMO and lowest occupied molecular orbital(LUMO) level of organic thin films. The lowered HOMO level is made the tftZ to be applied for a hole blocking layer in ELs. We fabricated multilayer ELs with a structure of ITO/hole blocking layer(HBL)/hole transporting layer(HTL)/emitting layer/electrode. The hole blocking properties of this devices is confirmed from the lowered current density values compared with that without hole blocking layer.

1. 서론

영상정보의 중요성이 부각되고 있는 현재의 정보화 사회에서 가장 정보를 잘 전달할 수 있는 디스플레이 장치는 계속하여 발전되고 있다. 종래의 브라운관은 무겁고 휴대가 불편하였으나 이미 상용화되어 각광받고 있는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)등은 평판구조가 가능하며 그 무게가 가벼운 장점을 가지고 있다. 그러나 액정 디스플레이는 자체 발광소자가 아닌 수광 소자이며 대형화에 있어 표시 균일성의 향상, 소비전력 감소, 시야각의 향상, 응답 속도 향상등의 발전이 문제로 남아 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해 개발되고 연구되고 있는 차세대 디스플레이로는 플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel, PDP), 전계 효과 소자(Field Emission Display,

FED)등이 있다. 이들 중 액정 디스플레이를 대신 할 것으로 기대 되는 것이 바로 유기 전계 발광(Organic Electroluminescence, EL) 디스플레이이다. 1987년 Tang과 Van Slyke에 의해 선보여진 유기 EL 디스플레이는 박막으로 제작된 정공 전달층과 발광층, 전자 전달층의 다층 구조를 가지며 외부 양자 효율과 발광 효율을 높이고 저 전압 구동이라는 유기 EL 디스플레이의 한계를 극복하고 있다. 유기 EL은 저전압 구동, 자기 발광, 경량박막형, 광시야각, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지며 최근 그 실용화 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 EL 디스플레이는 전류를 주입함으로써 소자가 구동되는 경우와 높은 전기장에 의해 소자가 구동되는 두 가지로 구분된다.

유기 EL은 유기물의 박막에 일함수(work function)가 낮은 전극인 음극과 일함수가 높은 전

극인 양극을 통해 주입된 운반자인 전자와 정공이 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터 나오는 특정 파장의 빛을 내게 된다. Tang 등의 연구에 따른 유기 EL 디스플레이의 소자의 구성은 Fig. 1.과 같다.¹⁾

Fig. 1. Multilayer electroluminescent device.

양극에서 주입된 정공(hole)은 정공 전달층을 통과하여 음극에서 주입되어 전자 전달층을 지나온 전자와 발광층에서 재결합하여 여기자를 형성하게 된다. 이 때 소자는 낮은 구동 전압에서 충분한 운반자를 발광층으로 주입시켜야 하며 동작 중 소자가 안정, 견고해야 한다. 유기 EL 소자에서 밝기와 효율은 정공과 전자의 재결합의 비율과 전류 밀도와 전류와의 관련성에 의존한다. 소자의 발광 효율은 주로 소수 운반자(minor carriers)의 전류 밀도에 의해 결정된다. 소수 운반자는 소자의 유기물-금속 계면 중 에너지 장벽이 큰 쪽, 즉 음극 쪽에서 주입되는 운반자인 전자이며 다수 운반자는 양극 쪽에서 주입되는 정공이다. 정공 차단층을 사용하여 소자의 에너지 장벽을 조절하여 소자의 작동 전압과 효율을 조정하는 것이 가능한 것이다. 발광 소자에서의 효율(η)은 주로 양자 효율(quantum efficiency)로 표시되고 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Quantum efficiency } (\eta) &= \frac{\text{Number of photons}}{\text{Number of electrons}} \\ &= \frac{\text{Number of excitons}}{\text{Number of electrons}} \times \frac{\text{Number of singlet excitons}}{\text{Number of excitons}} \\ &\quad \times \frac{\text{Number of photons}}{\text{Number of singlet excitons}} \end{aligned}$$

위 식 (1)에서 볼 수 있듯 효율은 전자와 정공이 1:1로 재결합되도록 하여 여기자가 발광층 내에 가능한 많이 형성되도록 하는 방법으로 향상시킬 수 있다. 그러나 일반적으로 소자 내에서 정공이 전자보다 빨리 이동하므로 전자는 상대적으로 느리게 이동하여 여기자가 음극쪽에서 생성되게 되고 이로

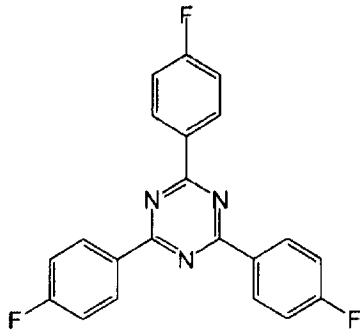
인해 전극 근처에서 비발광 소멸로 인한 효율 저하가 일어나게 되는 것이다. 따라서 소자의 효율 향상을 위해서는 전자와 정공의 주입의 균형을 이루도록 해야 한다.^{2,3)} 본 논문에서는 전류 주입으로 소자를 구동시키는 방법을 사용하고 정공 차단층으로써 4,4',4"-trifluoro-triazine(tfTZ)를 사용하여 정공의 주입을 제한하여 EL 소자의 전류 밀도를 낮추고 발광 효율을 높이고자 하였다.⁴⁻⁶⁾

II. 실험 방법

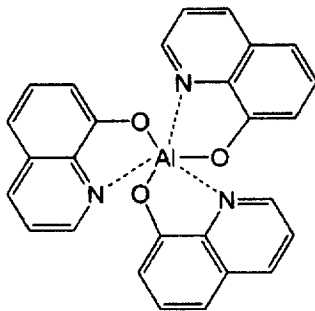
1. 소자의 사용물질과 구조

본 실험에서 제작한 EL 소자는 일반적으로 사용되는 ITO(Indium-tin-oxide)를 양극으로 사용하였고 알루미늄(Aluminum, Al)을 음극으로 사용하였다. ITO와 Al은 EL 소자에서 전극으로 많이 사용되는 물질이다. 발광된 빛이 소자 밖으로 방출되도록 하기 위해 glass 기판과 기판쪽 전극이 발광 파장 영역에서 흡수가 거의 없는 투명한 것을 사용하는데 이 투명한 전극으로 현재 ITO가 많이 사용되고 있다. ITO는 약 5eV의 일함수를 가져 정공 주입 전극으로 적합하다. 실험을 위해 glass위에 코팅되어 있는 ITO를 염산 증기법을 사용하여 에칭하였다. 전자 주입 전극으로는 일함수가 낮은 금속인 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 칼슘 혹은 그 합금이 주로 사용되는데 본 연구에서는 알루미늄을 사용하여 소자를 제작하였다. 정공 차단 물질로는 triazine 유도체인 4,4',4"-trifluoro-triazine(tfTZ)를 사용하였다. triazine 유도체는 높은 열안정성과 전자 친화도, 대칭 구조를 지니는 것으로 알려져 있으며 높은 이온 퍼텐셜 에너지를 가져 정공 차단 효과가 있음이 입증된 물질이다.^{4, 6, 7)} 본 실험실에서는 Triazine 유도체인 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine(TTA)을 정공 차단층으로 사용한 연구에서 triazine 유도체가 정공 차단 기능을 한다는 것을 보인 바 있다.⁴⁾ 본 연구에서 사용한 tfTZ는 정공 차단층으로 사용하기 위해 새로 합성된 물질로 인하대학교의 김철희 교수님 연구실에서 합성하였다. tfTZ는 진공 증착이 되지 않는 TTA의 문제점을 극복하고 에너지 밴드상에서의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 값을 낮추기 위해 Fluoro 기를 붙여 합성한 것이다. 정공 전달 물질은 TPD(N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine), 전자 전달 물질 및 발광물질로는 Alq(8-Hydroxyquinoline aluminum salt)를 사용하였다. TPD는 TCI사에서, Alq는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. TPD는 일반적으로 정공 전달층으로 사용하

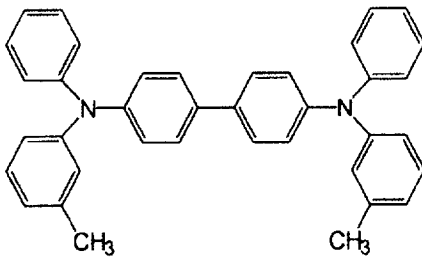
는 물질이며, Alq는 녹색 발광층 및 전자 전달층으로 널리 사용되고 있다. 이 물질들의 구조식은 Fig. 3에 나타내었다.



(a) Hole blocking material, tFTZ(4,4',4''-trifluoro-triazine)



(b) Electron transport material, Alq(8-Hydroxyquinoline aluminum)



(c) Hole transport material TPD(N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine)

2. 소자의 제작

박막의 제작을 위한 방법으로는 물리적 증착법 (Physical Vapor Deposition, PVD), 화학적 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD), Spin coating법 등이 있다. 물리적 증착법은 고진공 상태에서 분자를 증기화시켜 기판에 붙도록 하는 건식 방법이다. 분자를 증기화 시키는 방법에 따라 진공 증착법,

Fig 3. Multilayer electroluminescent device including hole blocking layer

스퍼터링(Sputtering)법, 이온-빔(Ion-beam)법등이 있다. 물리적 증착법은 불순물이 적고 다층 박막 구조, 유, 무기물의 복합막의 제작이 용이하고 막의 조성을 쉽게 바꿀 수 있는 장점을 가지고 있다. 화학적 증착법은 증합시키려는 단량체 가스를 반응계 내에 도입하여 열, 플라즈마, 빛등의 에너지로 활성화시켜 기판 상에 박막을 형성하는 방법이다. 활성화 방법에 따라 열 CVD, 플라즈마 CVD, 광 CVD로 구분된다. 스펀 코팅법은 코팅하고자 하는 용액을 기판위에 충분히 떨어뜨리는 deposition 과정, 원심력을 이용하여 기판을 회전시키는 spin-up 과정, 박막에 형성되는 spin-off 과정, 마지막으로 용매를 제거하여 원하는 성분만을 기판에 박막으로 남기고 균일한 표면을 형성하도록 하는 evaporation 과정의 네 공정으로 이루어져 있다. 이 방법은 주로 고분자 물질에 사용되며 열처리로 인해 박막의 두께를 줄일 수 있는 경우에는 Doctor-blade 방법도 가능하다. 근래에는 ink jet printing 방법으로 박막을 제조하려는 연구도 시도되고 있으며 대형화를 위한 dipping 법도 고려되고 있다. 본 연구에서는 물리적 증착법 중에서 진공 증착법을 이용하여 소자를 제작, 실험하였다.

진공 열 증착(vacuum thermal evaporation) 장비를 사용하였으며 실험 시 진공도는 5×10^{-6} Torr를 유지하였다. 투명 유리(glass)위에 코팅된 ITO위에 tFTZ가 0.5~1.0의 rate로 10nm의 두께를 갖도록 증착하였고 그 위에 TPD와 Alq를 1.0~1.5의 rate로 각각 40nm와 60nm의 두께로 증착하였다. Al은 Alq 위에 100nm 두께로 증착시켜 소자를 제작하였다.

3. 소자의 전기적 특성 측정

소자의 전기적 특성을 알기 위해서 전류-전압의 관계를 측정한다. 전류-전압 특성 그래프에 의해

소자의 운반자들의 주입 과정을 확인할 수 있다.^{9, 10)} 유기물-금속 전극 계면에서의 운반자의 주입은 다음의 두 가지 모델로 설명 가능하다. 첫 번째는 소자에 걸린 낮은 전기장에서 열적으로 활성화되어 전자가 방출되는 모델(thermionic emission)이고 두 번째는 전기장이 높게 걸린 상태에서 관통하게 되는 것(field emission)이다. Thermionic emission은 에너지 장벽(Energy barrier)의 높이보다 큰 에너지를 갖는 운반자들이 열 여기(thermal excitation)를 통해 장벽을 넘어 주입되는 것이며 Field emission은 운반자가 에너지 장벽을 넘지 않고 뚫고 나가 통과하여 직접 주입되는 것이다.

EL 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해서 Programmable Keithley 236 SMU electrometer을 이용하였다. 이러한 측정장치를 이용하여 그래프상의 결과를 얻어 소자의 turn-on voltage와 전류 밀도를 측정하였다. ITO 쪽에 (+)전류를, Al 쪽에 (-)전류를 걸고 전압을 0.5V씩 올리면서 전류를 측정을 하였다.

4. 소자의 광학적 특성 측정

EL 소자의 광학적 특성을 파악하기 위해 PL(Photoluminescence)과 EL(Electroluminescence)을 측정하였다. PL은 특정 파장의 광 에너지의 유입으로 인해 발광물질이 들뜬 상태로 여기되었다가 바닥상태로 떨어지면서 흡수했던 에너지를 방출하면서 내는 빛을 측정한 스펙트럼이다. 방출 에너지는 발광 소멸에 의한 광자, 또는 비발광 소멸을 통하여 분자 진동을 유발시키게 되며 이 중 발광 소멸의 경우 여기자를 방출하면서 발광하게 되는데 이 여기자가 여기된 일중항 상태에서 바닥상태로 환원될 때 방출하는 빛을 형광(fluorescence)라 하며 일중항 상태에서 계간 전이(intersystem crossing)에 의해 여기된 삼중항 상태로 이동된 후 바닥 상태로 내려올 때 방출하는 빛을 인광(phosphorescence)이라 한다. EL은 광 에너지가 아니라 전기로 인해 소자가 발광하여 내는 빛을 측정한 스펙트럼이다. EL은 정공과 전자가 유기물에 주입되면서 호핑(hopping)과 터널링(tunneling)의 방법으로 전도되고 이로 인해 에너지 밴드 갭 사이에 음과 양으로 대전된 폴라론(polaron)이 서로 재결합하여 만든 폴라론-여기자(Polaron-exciton)의 발광 소멸을 통해 발생된다. PL은 Perkin elmer limited LS50B로 EL은 Perkin elmer limited LS50B과 Keithley 236을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 4는 정공 차단 물질인 tFTZ의 HOMO 값과 LUMO 값을 본 실험실에서 개량한 순환식 전압 전류법(Cyclic-Voltammetry)법을 사용하여 측정한 그래프이다. Fig에서 볼 수 있듯이 tFTZ의 HOMO 값은 5.61eV이고 LUMO 값은 2.87eV이다. TPD와 Alq의 에너지 준위는 종래의 연구에서 밝혀진 값인 5.50eV, 5.80eV의 HOMO 값과 2.40eV, 3.10eV의 LUMO 값을 사용하였다.

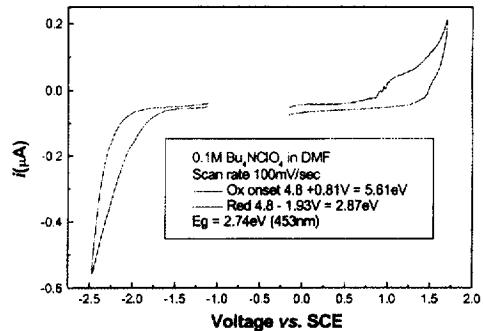


Fig. 4. Measurement of IP & EA for tFTZ by cyclic-voltammetry

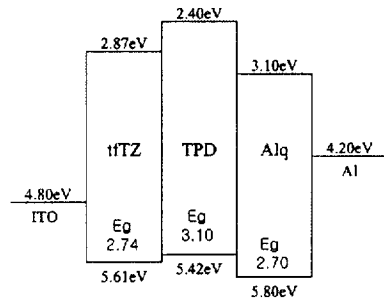


Fig. 5. Energy band diagram of device

정공 차단층인 tFTZ가 없는 소자의 경우 ITO 전극에서 주입된 정공은 정공 전달층인 TPD를 통과하여, Al 전극에서 주입되어 전자 전달층이자 발광층인 Alq층을 이동하여 오는 전자와 Alq 층에서 만나 재결합하여 여기자를 형성하여 녹색 빛을 내게 된다. Alq는 EL 소자에서 녹색(약 550nm)의 발광 영역을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 에너지 준위 다이어그램 상에서 HOMO 값이 5.61eV(electron Voltage)인 tFTZ는 양극에서 전달되어 오는 정공에 대하여 HOMO 값이 5.5eV인 TPD

의 앞에 위치하여 배리어 역할을 하는 것을 기대할 수 있다.

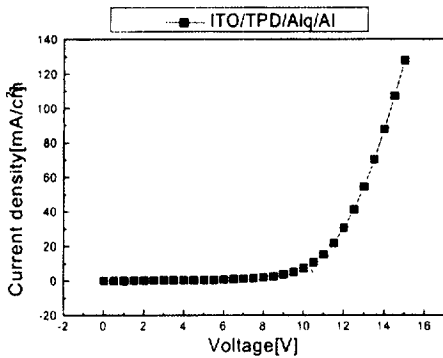


Fig. 6. Current density-Voltage Plot on the EL device without hole blocking layer

Fig. 6는 정공 차단층이 없는 EL 소자의 전류밀도-전압 그래프이고 Fig. 7은 정공 차단층을 포함한 EL 소자의 전류밀도-전압 그래프이다. 정공 차단층을 사용한 소자의 그래프인 Fig. 7을 보면 정공 차단층을 사용하지 않은 소자와 비교할 때 전류밀도가 거의 반으로 떨어진 것을 확인할 수 있다. 이는 에너지 준위 다이어그램으로 예측한 정공 차단 효과가 발생한 것으로 생각된다. 또한 구동 전압도 정공 차단층을 사용한 소자의 것이 약 5V로 그렇지 않은 소자보다 훨씬 낮은 것도 알 수 있다.

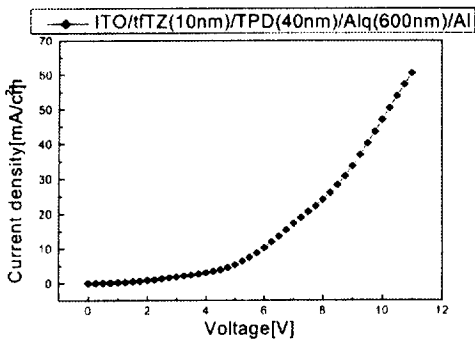


Fig. 7. Current density-Voltage Plot on the EL device with hole blocking layer

Fig. 8은 정공 차단층을 사용한 소자의 EL와 그렇지 않은 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. Tang과 VanSlyke의 연구에 의해 TPD와 Alq로 구성된 소자가 녹색 빛을 내는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.¹⁾ 이번 연구에서 또한 주목한 바는

tFTZ가 발광 색에 영향을 주어 다른 색이 나타나지 않을까 하는 것이었다. Fig. 8에 나타난 tFTZ의 PL 스펙트럼을 보면 tFTZ가 약 400nm 근처에서 PL을 보임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 tFTZ는 발광 영역에는 영향을 주지 않아 ITO/TPD/Alq/Al의 구조를 가진 소자와 EL의 발광 영역이 크게 다르지 않은 500nm의 녹색 광을 보이는 것을 관찰할 수 있었다.

IV. 결론

정공과 전자가 재결합하여 소자를 구동한다는 관점에서 볼 때 정공과 전자의 수의 비가 1:1인 것이 가장 적합하다는 것이 일반적인 이론이다. 본 실험에서는 정공 차단 물질로 tFTZ를 사용하였다. Fig 5와 6을 비교하면 알 수 있듯이 정공 차단 물질을 사용한 EL 소자가 그렇지 않은 소자에 비해 전류밀도가 월등히 낮게 측정된 것은 이 물질이 정공

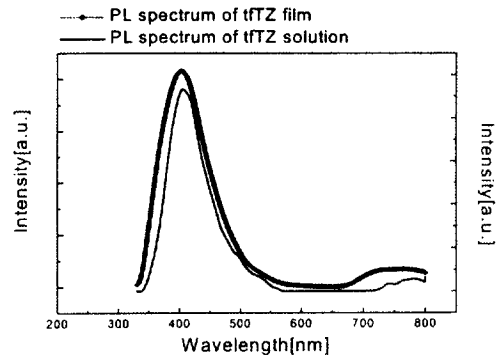


Fig. 8. PL spectrum of tFTZ film and solution

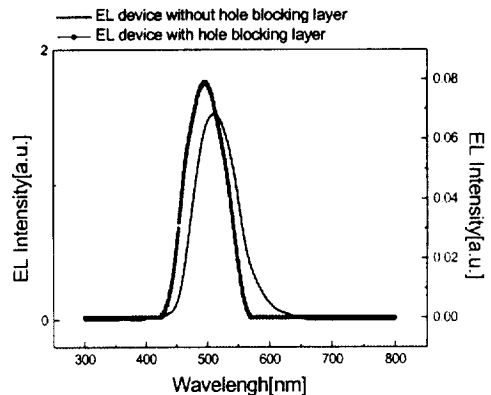


Fig. 9. EL spectrum of device without hole blocking layer and device with hole blocking layer

차단 효과가 있음을 나타내고 있다. 또한 FTZ 는 발광 영역에는 영향을 주지 않아 정공 차단 물질을 사용한 소자에서도 발광은 Alq의 녹색이 남을 확인할 수 있다.

참고 문헌

1. C.W.Tang and S.A.VanSlyke, *Appl.Phys.Lett.*, **51**(12).
2. C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito.*Appl.Phys.Lett.*,**55**(15).
3. A.J.Campbell,D.D.C.Bradley,J.Laubenderand M.Sokolowski, *J.Appl.Phys.*, **86**(1999).
4. D.M.Shin, S.Noh, B.C.Shon, J.H.Kim and B.N.Kim. *Thin Solid Films*, **363**(2000)252-254.
5. K.H.Choi, D.H.Hwang, H.M.Lee, L.M.Do and T.Zyung. *Synthetic Metals*, **96**(1998) 123-126.
6. Y.KijiMa, N.Asai and S.-I.Tamura. *Jpn.J.Appl.Phys.*, **38**(1998)5274-5277.
7. R.Fink, C.Frenz, M.Thekkat and H.Schmidt, *Macromolecules*, **30**(1997)8177-8181.
8. R.Fink, Y.Heischkel, M.Thekkat and H.Schmidt, *Chem.Mater.*, **10**(1998)3620-3625.
9. V.N.Savvate'ev, M.Tarahia, H.Chayet, E.-Z.Farragi, G.-B.Cohen, S.Kirstein, D.Danidov, Y.Avny and R.Neumann, *Synthetic Metals*, **85**(1997)1269-1270.
10. J.Kalinowski, G.Giro, P.Di Marco, V.Fattori and E.Di-Nicolo. *Synthetic Metals*, **98**(1998) 1-8.