

다층 박막을 이용한 적색 유기 전기발광 소자의 제작 및 발광 특성 연구

Preparation and Characteristics of Red Organic Electroluminescent Devices Using Multilayer Structure

황장환 홍익대학교 화학공학과
김영관 홍익대학교 화학공학과
손병청 홍익대학교 화학공학과

Jang-Hwan Hwang Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Young-Kwan Kim Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Byung-Chung Sohn Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.

Abstract

In this study, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ was synthesized and its films were prepared by vapor deposition method. Its films were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, Atomic Force Microscopy(AFM) and Photoluminescence(PL) measurements. Their electroluminescent(EL) characteristics were investigated by PL measurements, where a cell structure of glass substrate/ITO/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})/\text{Al}$ was employed. It was found that its films were well prepared without any decomposition and the film thickness could be controlled by adjusting the amount of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ in a boat. The EL spectrum of these films was almost the same as that of PL spectrum of these films.

1. 서론

유기 전기발광 소자는 1987년에 Tang등이 발광물질로서 Alq_3 와 같은 유기 금속 착물을 진공증착함으로써 적층형 발광 소자를 제작하여 고휘도의 안정성이 높은 녹색 발광이 가능함을 보고한 이후 관심이 고조되어 전세계적으로 매우 활발한 연구가 진행되고 있다.[1-2].

본 연구에서는 붉은 색의 발광을 하는 것으로 알려져 있는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 합성하고 이것을 발광물질로 사용하여 electron transporting layer와 hole transporting layer를 포함한 다층박막을 제작하였으며 AFM(Atomic Force Microscopy)과 Photoluminescent measurements등을 이용하여 제작된 박막의 표면특성과 전기 및 광발광 특성을 조사하였다.

(1) 성막물질

본 연구에 사용된 시료는 킬레이트 유기 금속 착물인 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 사용하였으며 합성 방법은 다음과 같다.

1) Thenoyltrifluoroacetone(TTA) (6.63mol)과 1,10 -phenanthroline(phen) (2.21mol)을 에탄올 20ml로 플라스크에서 용해시키고 NaOH로 중화한다.

2) $\text{EuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.21mol)을 다른 플라스크에 순수한 물 10ml에 용해시킨다.

3) $\text{EuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액을 1)의 수용액에 붓고 60°C로 열을 가하면서 1시간 정도 교반한다.

4) 침전물은 여과하여 모아둔다.

5) 약한 색을 띄는 침전물은 80°C로 2시간 정도 말린 후 고순도의 시료를 제작하기 위해 train sublimation 방법으로 정제한다.

위의 방법으로 합성한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 분자 구조는 그림 1과 같다.

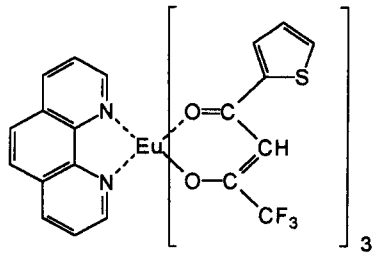


Fig. 1. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 분자 구조

(2) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 제작

Physical Vapor Deposition(PVD) chamber에 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 분말시료를 텅스텐으로 제작된 boat에 넣고 boat에 전류를 공급시켜 boat를 가열하여 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 분자선을 발생시켜 박막을 제작하였다. 기판은 UV-Vis. 흡광도를 측정하기 위해서는 quartz를 사용하였으며 전기발광 소자를 제작하기 위해서는 ITO(indium-tin-oxide)기판을 사용하였다. 성막 조건은 hole transporting layer로 TPD를 사용하였고, electron transporting layer로는 AlQ_3 를 사용하였으며 10^{-5} torr의 진공에서 증착을 하였다.

(3) 박막의 두께 측정

제작된 박막의 두께 측정은 α -step을 이용하여 증착된 부분과 증착되지 않은 부분의 경계면을 턱으로 scanning하여 측정하였다.

(4) 전기 전도도의 측정

제작된 박막의 전기 전도도의 측정은 Keithley 238을 이용하였고, 상부 전극으로는 Al을 제작된 박막에 10^{-6} Torr의 압력하에서 증착하여 사용하여 전류-전압 특성 곡선을 얻었다.

(5) 광발광 및 전기 발광 측정

제작된 박막의 광발광 및 전기 발광 측정을 위해서 Perkin Elmer사의 LS 50B장치를 사용하였다. 광발광을 위해서 365nm에서 excitation시켰으며, 전기 발광을 위해서는 Keithley 238을 이용하여 excitation시켜 전기 발광을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

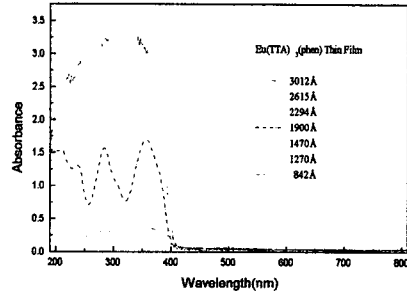


Fig. 2. UV-vis spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with various thickness

그림 2는 boat위에 놓이는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 시료의 양을 변화시키면서 quartz 기판위에 증착시킨 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 UV-Vis spectrum이다. 각 시편들의 UV-vis spectrum을 살펴보면 boat위의 시료의 양이 증가함에 따라 UV-vis spectrum의 intensity도 역시 증가하는 것을 볼 수 있으며 이것으로부터 boat위의 시료의 양으로부터 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

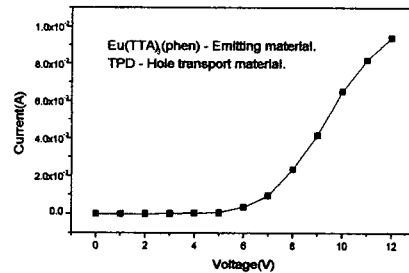


Fig. 3. I-V curve of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin film

그림 3은 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 emitting layer로 사용하고 TPD를 hole transporting layer로 사용한 박막의 전기 전도도를 측정한 그래프이다. 이 그림으로부터 전기 전도도의 경우 6V에서 turn-on되는 것으로 나타났으며 12V이상에서 short되는 현상을 보이고 있다.

그림 4는 두께에 따른 sample들의 AFM 이미지를 보여주는 것으로 시편의 상태를 알 수 있다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 경우 막이 두껍게 형성

되면 점차적으로 표면의 morphology가 거칠어지는 것을 알 수 있다.

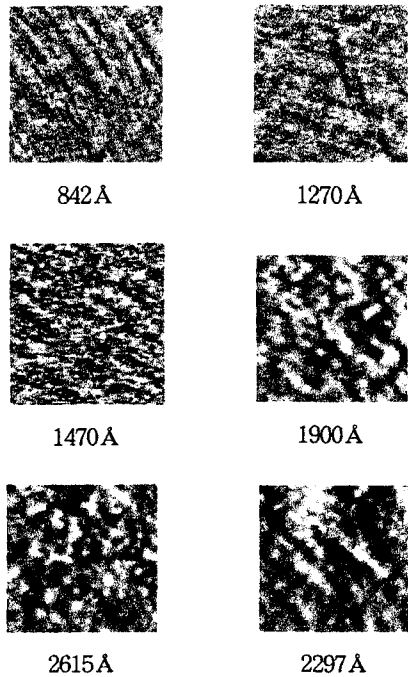


Fig. 4. AFM images of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with various film thickness, where the scanning area was $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$.

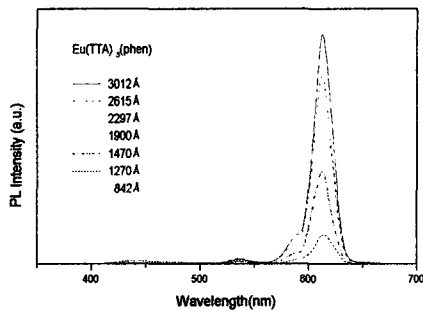


Fig. 5 PL Spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with various film thickness.

그림 5는 다양한 두께를 가진 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 PL spectrum을 보여주고 있다. 여기에서 PL은 365nm에서 excitation 시킨 후 측정하였으며 그림 5에서 볼 수 있듯이

UV-vis 스펙트럼과 마찬가지로 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께가 증가함에 따라서 PL의 intensity도 역시 증가하고 있음을 알 수 있다.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 전기발광 특성을 조사하기 위해서 발광 소자를 제작하였다. 발광 소자는 하부전극으로 ITO를 사용하였으며 그 위에 hole transporting layer로서 TPD를 300 Å의 두께로 진공증착하였다. 그리고 그 위에 emitting layer로서 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 를 1000 Å의 두께로 역시 진공증착에 의해서 박막을 제작하였다. 마지막으로 상부 전극으로서 Al을 emitting layer위에 증착한 후 전류를 인가하여 전기발광 특성을 조사하였다. 그림 6에 제작한 전기발광 소자의 전기발광 스펙트럼과 광발광 스펙트럼을 동시에 보여주고 있다. 이 때에 전기발광 스펙트럼은 전기발광 소자에 15V의 전압을 인가하였을 때에 얻은 것이다. 이 그림을 보면 전기발광 스펙트럼과 광발광 스펙트럼을 비교하였을 때 3nm정도 red shift하는 경향을 보여주고 있으나, 거의 광발광 스펙트럼이 광발광 스펙트럼과 일치함을 알 수 있다.

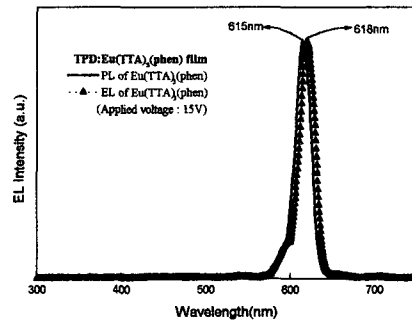


Fig. 6. EL Spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin film

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막을 제작하여 그 박막의 여러 가지 특성을 UV-vis absorption spectroscopy, AFM, 그리고 PL measurements등을 통하여 조사하였으며 또한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막을 emitting layer로 한 전기발광 소자를 제작하여 이 박막의 전기발광 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 증착할 때에 boat안에 있는 시료의 양을 조절함으로써 증착시 박막의 두께를 효과적으로 조절할 수 있었다.

2. 박막의 두께가 증가함에 따라서 박막 표면의 roughness가 증가함을 알 수 있었다.

3. 한편 증착된 박막의 PL 및 UV-Vis 스펙트럼을 분석한 결과 증착후에도 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 이 분해되지 않고 박막을 잘 형성함을 알 수 있었다.

4. 두께가 두꺼울 때 PL intensity가 가장 컸던 반면, 소자를 제작하여 EL을 측정한 결과 가장 얇았던 박막에서 EL을 관측할 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] Tang, C. W. and VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- [2] Kido, J. *Bulletin of Electrochemistry* **10**, 1 - 13, (1994)
- [3] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79**, 7991 (1996).
- [4] S. Karg, P. J. Brock, and J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **70** (16), 2067 (1997).
- [5] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70** (11), 1348 (1997).