

Europium complex를 이용한 유기 전기 발광 소자의 전기적 및 광학적 특성에 관한 연구

이명호*, 표상우*, 이한성*, 김영관**, 김정수*
* 홍익대학교 전자전기공학부, ** 홍익대학교 화학공학과

A Studies on the Electrical and Optical Characterization of Organic Electroluminescent Devices using Eu(TTA)₃(phen)

Myung-Ho Lee*, Sang-Woo Pyo*, Han-Sung Lee*,
Young-Kwan Kim**, Jung-Soo Kim*

* School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University

** Dept. of Chemical Eng., Hongik University

Abstract - Electroluminescent(EL) devices based on organic materials have been of great interest due to their possible applications for large-area flat-panel displays. They are attractive because of their capability of multicolor emission, and low operation voltage.

In this study, glass substrate/ITO/TPD/Eu(T-TA)₃(phen)/Alq₃/Al structures were fabricated by evaporation method, where aromatic diamine(TPD) were used as a hole transporting material, Eu(TTA)₃(phen) as an emitting material, and tris(8-hydroxyquinoline)Aluminum (Alq₃) as an electron transporting layer. Electroluminescent(EL) and I-V characteristics of Eu(TTA)₃(phen) with a variety thickness was investigated. This structure shows the red EL spectrum, which is almost the same as the PL spectrum of Eu(TTA)₃(phen). I-V characteristics of this structure show that turn-on voltage was 9V and current density of 0.01A/cm² at a dc drive voltage of 9V.

Details on the explanation of electrical transport phenomena of these structures with I-V characteristics using the trapped-charge-limited current model will be discussed.

1. 서 론

21세기 정보화 사회에서는 영상 산업에 있어서 대형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 것으로 전망된다. 디스플레이의 종류에는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display), 플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel), 전계방출 디스플레이(Field Emission Display), 전기발광 디스플레이(Electr

-oluminescence Display) 등 여러 가지가 있으며, 이중 전기발광을 이용하는 소자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 잇점을 가지고 있다.[1]

전기발광 중에서도 지금까지는 무기물로 많은 연구가 실행되어 일부 상용화가 되었는데, 무기물은 구동전압이 높고(200V이상) 특히 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다.

한편, 공액성 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 구동전압, 박막형태 제조가능, 전기발광의 균일성, 패턴형성의 용이성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작 가능 등의 많은 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자 전기발광 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있다.[2][3][4]

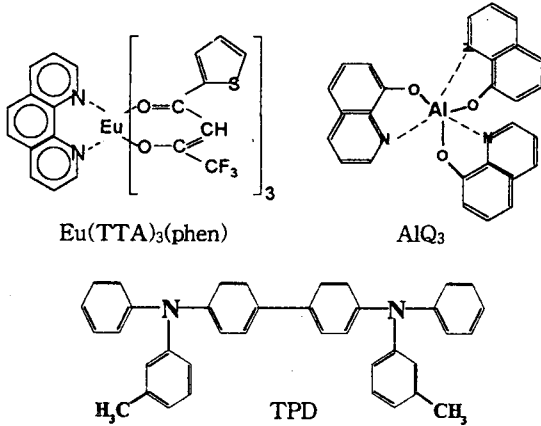
본 실험에서는 적색 발광 특성이 있는 것으로 알려져 있는 Europium complex로서 세계의 theonyltrifluoroacetone(TTA) 리간드(ligand)와 한개의 1,10-phenanthroline (phen) 리간드가 결합되어 있는 Eu(TTA)₃(phen)을 가지고 진공 증착법(vacuum evaporation method)을 이용하여 박막을 제작하였으며 제작된 박막의 광학적 특성 및 전기적인 특성 그리고 표면 특성 등을 각각 조사하였다.

2. 본 론

2-1 성막 물질 및 시편 제작

본 연구에서 사용한 성막물질은 란탄 계열의 금속인 Europium을 가지고 그것의 착화합물중의 하나인 Eu(TTA)₃(phen)을 새로이 합성하여 전기발광 소자의 발광 층으로서 사용하였다.[5] 여기서 TTA는 첫 번째

리간드로 사용되며, phen은 두 번째 리간드로 사용되었다. 그리고 전자와 정공의 운반을 원활하게 하기 위하여 정공 전달 층(hole transporting layer)과 전자 전달 층(electron transporting layer)을 사용하였으며 diamine 계열의 TPD를 정공 전달 층으로, 금속 착화합물의 대표적인 전자 전달 층 물질로 알려져 있는 AlQ₃를 전자 전달 층으로 각각 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 성막 물질로서 사용한 Eu(TTA)₃(phen), TPD 그리고 AlQ₃의 분자 구조를 나타내고 있다.



<그림 1> Eu(TTA)₃(phen), TPD 그리고 AlQ₃의 화학 구조.

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 연구에서는 삼층 구조를 제작하여 그 광학적 및 전기적 특성을 조사하였으며, 정공 전달 층과 전자 전달 층을 발광 층의 양옆으로 사용한 삼중 층으로 소자를 제작하였으며 이러한 소자들의 단면도를 그림 2에서 보여주고 있다. 상부전극은 1×10^{-6} Torr의 진공 도에서 진공 증착한 알루미늄과 하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide ; sheet resistance ; 15Ω/□) 기판을 사용하였으며, 상부전극(전극 면적 ; 2×2 mm)은 모두 알루미늄을 증착하여 사용하였다.



<그림 2> 전기적 측정을 위한 전기발광 소자의 구조.

2-2. 막의 누적 확인과 측정

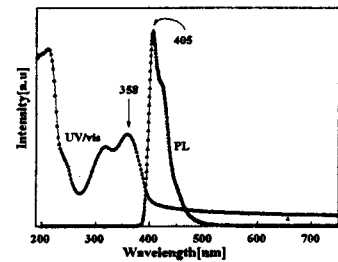
진공 증착법으로 제작한 다양한 박막들의 광학적 특성을 확인하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하였고, Perkin-Elmer Limited LS50B를 사용하여 Photoluminescence(PL)를 측정하였으며, α -step profiler를 이용하여 각 유기물의 두께를

측정하였다. 한편 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하여 I-V 특성곡선을 얻을 수 있었으며, Perkin-Elmer Limited LS50B를 이용하여 다양한 박막의 EL 스펙트럼을 얻었다. 제작된 각각의 박막의 표면 형상을 알아보기 위하여 Atomic Force Microscopy(AFM)을 이용하여 박막표면을 관찰하였다. Keithley 238 electrometer를 사용하여 얻은 I-V 특성곡선을 trapped-charge-limited current (TCLC) 모델을 사용하여 설명하였으며, Fowler-Nordhiem tunneling 특성을 계산할 수 있었다.

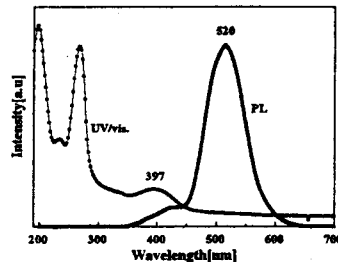
3. 실험 결과 및 검토

3-1 각 물질들의 UV/vis. absorption spectrum 과 PL spectrum 측정

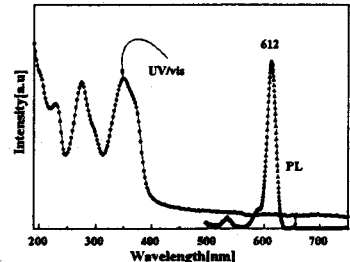
그림 3은 TPD의 UV/vis. 흡광 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 TPD 분자의 전자전이를 한눈에 볼 수 있었으며 용액 상에서 얻은 spectrum과 동일하였다. 따라서 증착하는 과정 중에 TPD 분자가 분해되지 않고 박막형성이 잘 되었음을 알 수 있었다.



(a) TPD



(b) AlQ₃



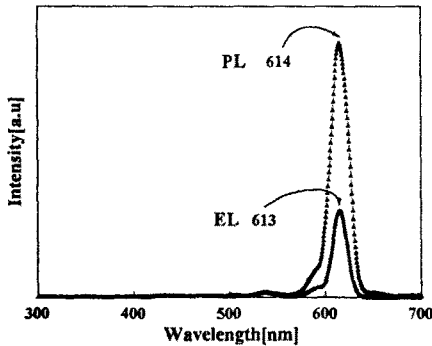
(c) Eu(TTA)₃(phen)

<그림 3> TPD, AlQ₃, Eu(TTA)₃(phen)의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum.

그림 3에서는 각각 TPD, AlQ₃와 Eu(TTA)₃(phen)의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 그림 3의 (b), (c)에서 UV/Vis. 흡수 spectrum을 보면 흡수 피크들은 전부 유기물인 리간드에 의한 피크로서 Al이나 Eu 금속이온에 의한 흡수는 가려져 있음을 알 수 있다. 그리고, 흡수 피크들은 전부 유기물인 리간드에 의한 피크로서 Al이나 Eu 금속이온에 의한 흡수는 가려져 있음을 알 수 있다.

3-2. Eu(TTA)₃(phen)의 EL spectrum 측정

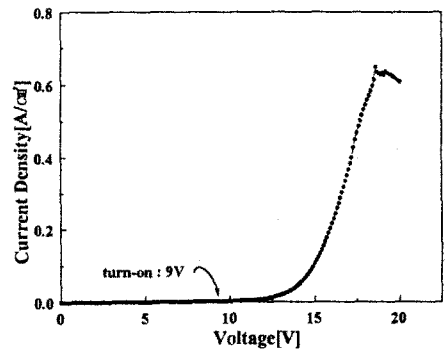
Eu(TTA)₃(phen) 착화합물을 발광 층으로 하여 삼층 구조를 가진 sample을 제작하여 그 소자의 EL spectrum을 측정하였다. ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al에서는 적색 전기 발광 특성을 보여 주었으며 그 EL spectrum이 그림 4에 나와 있다. 이 때의 구동전압은 12V이었으며 이 EL spectrum의 λ_{max}는 613nm로 PL spectrum의 λ_{max}와 거의 동일함을 알 수 있었다. 정공 전달 층과 전자 전달 층의 사이에 발광 층을 첨가한 구조를 하고 있어 정공과 전자의 원활한 유입과 동시에 발광 층에서의 발광 결합(radiation recombination)이 이루어져 적색 전기 발광 특성을 나타내는 것으로 판단된다.[7]



<그림 4> ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al의 구조를 갖는 EL spectrum.

3-3. Eu(TTA)₃(phen)의 J-V 특성

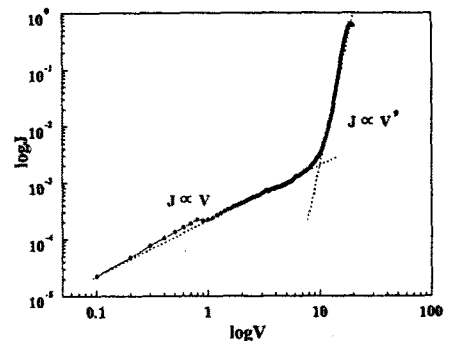
그림 5는 전류 밀도(J)와 전압(V)의 관계를 나타낸 것으로 turn-on voltage가 9V로서 그후에 전류가 급속히 증가하여 EL의 발광이 강해짐을 알 수 있다. 이는 정공 전달 층과 전자 전달 층의 삽입으로 전류의 흐름에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.[8] 이로부터 Eu(TTA)₃(phen) 금속 착화합물은 전하운반 특성이 좋지 않으며 Eu(TTA)₃(phen)내에서 정공과 전자가 만나서 발광 결합을 하는 발광 층으로의 역할을 하고 있음을 알 수 있다.



<그림 5> 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선.

3-4. Eu(TTA)₃(phen)의 logJ-logV 특성

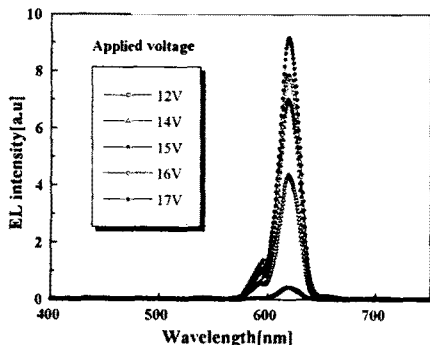
그림 6은 logJ와 logV의 특성 곡선으로부터 Trapped-Charge Limited(TCL) current 특성을 알아보기 위해서 x, y축의 scale을 logJ-logV로 바꾸어 plotting한 것이다. 저전압구간에서는 전류밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하나 고전압구간으로 이동함에 따라 전류밀도가 전압에 비례하는 차수가 급속하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 저전압구간에서 유기 단분자내에 존재하는 trap과 grain boundary 영역에 있는 trap등에 흐르는 전하들이 채워지게 되어 전류의 흐름을 억제하게 되며 따라서 낮은 전압에서는 낮은 전류밀도를 나타내게 된다. 그러나, 좀 더 높은 전압이 가해지면 빈 trap들이 거의 다 채워지기 때문에 효과적인 운반체 이동도가 증가하여 전류가 서서히 증가하기 시작하고 충분히 높은 고전계영역에서는 모든 trap이 다 채워져 전류는 공간전하에 의하여 제한되는 공간전하 제한전류(Trap-filled Space-Charge-Limited Current) 특성을 나타내게 되어 전류가 급격히 증가하여 $J \propto V^9$ 의 비례관계를 나타내게 되는 것으로 보여진다[9].



<그림 6> logJ-logV 특성곡선

3-6. 전압에 따른 Eu(TTA)₃(phen)의 EL 특성

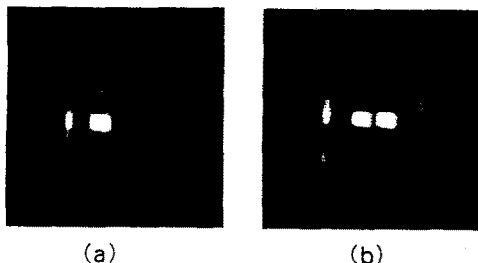
그림 7에서는 삼층의 구조를 가지고 있는 sample를 가지고 EL spectrum을 찍었다. 여기서 위의 그림 5에서 보듯이 9V에서 turn-on되어 전압이 높을수록 전류의 흐름이 증가하는 것을 보아 전압이 높을수록 EL의 intensity도 증가함을 알 수 있다. 다음의 그림 7는 전압에 따른 EL spectrum이다. 9V에서 Turn-on이 되지만 너무나 약한 빛을 띄어 EL을 찍을 수가 없었고, 12V에서는 약한 intensity를 보이다가 17V에서는 최고의 intensity를 나타내고 있다.



<그림 7> ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al의 구조를 갖는 sample의 EL spectrum.

3-5. EL 사진 촬영

본 실험에서 만든 삼층의 EL devices를 제작하여 발광 특성을 나타내는 사진을 찍었다. 삼층 구조의 device는 휘도도 밝고, life-time도 길어서 사진 촬영하는데 별 어려움이 없었다. 그림 8은 사진 촬영을 sample의 모습으로 Eu(TTA)₃(phen)의 물질이 붉은 색(614nm)을 나타냄을 볼 수 있다. 본 실험에서 사용한 전극의 크기는 2×2mm(=4mm²)이고, 이때의 인가 전압은 15V이다.



<그림 8> 삼층 구조의 발광 사진.

4. 결 론

본 연구에서는 적색 전기 발광 특성이 있는 Eu(TTA)₃(phen) 금속착물 박막을 진공증착법에 의하여 제작하

였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다. Eu(TTA)₃(phen) 박막의 전기발광 특성을 향상시키기 위하여 정공 수송층인 TPD와 전자 수송 층인 AlQ₃ 박막을 이용하여 그 전기발광 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

①전기발광 소자가 저전압구간에서는 전류밀도가 전압의 낮은 차수에 비례하였으나, 고전압구간으로 이동함에 따라 전류밀도에 대한 전압의 비례차수가 급속히 증가하여 충분히 높은 고전계구간에서는 $J \propto V^9$ 의 비례관계를 갖는 것을 알 수 있었다.

②삼층구조의 EL device에서 turn-on voltage가 9V이고, 이후 전류가 서서히 증가하다가 고전계가 걸리는 13.3V에서 tunneling이 일어나 전류가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

본 연구는 1998년도 한국과학재단 핵심전문연구비(과제번호: 971-0305-034-2) 지원에 의해 수행되었음

[참 고 문 헌]

- [1] 정태형, "전기 발광 고분자 소재 및 소자", Polymer Science and Technology Vol 7, No. 6, December 1996.
- [2] C. W. Tang, "An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices", SID 96 DIGEST. pp. 181-184, 1996.
- [3] D. Ammermann et. al, "Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Efficient Carrier Injection and Confinement", Extended Abstracts of the 1996 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, pp. 658-660, 1996.
- [4] M. E. Thompson et., "Nonel Transparent Organic Electroluminescence Device", SID 96 DIGEST. pp. 185-187, 1996.
- [5] in preparation
- [6] Seizo Miyata. "Organic Electroluminescent materials and devices", Gordon and Breach Publishers, pp. 29-32, 1997.
- [7] Paul May, "High performance precursor light emitting polymers", Euro Display' 96, pp. 613-616, 1996.
- [8] Xuezhong Jiang et. al., "Multilayer organic Light-Emitting Diodes", Solid State Communications, Vol. 99, No. 3, pp. 183-187, 1996.
- [9] V. N. Savvate'ev, M. Tarabia et al., "Space-charge limited current and electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs", Synthetic Metals. Vol. 85, pp. 1269-1270, 1997.