

Europium 금속착물을 이용한 적색 유기 EL 소자의 효율개선에 관한 연구

이상필, 김준호, 이한성, 김영관, 김정수
 홍익대학교 전기제어공학과, 홍익대학교 화학공학과

A Study on the improvement of power efficiency in red OLED using europium complex

Sang-Pil Lee, Jun-Ho Kim, Han-Sung Lee, Young-Kwan Kim, Jung-Soo Kim
 Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ., Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ

Abstract 유기 전기발광 디스플레이 (Electroluminescence Display; ELD)는 저전압 구동, 자기 발광, 경량박형, 광시야각, 빠른 응답속도 등의 장점으로 차세대 디스플레이의 후보로서 주목받고 있다. Eu complex는 610 nm 부근에서 예리한 스펙트럼의 대역폭을 가지며 붉은색의 강한 형광을 나타내는 유기화합물로 잘 알려져 있다. 새로이 합성한 란타네 금속착물인 Eu(TTA)₃TPPO를 발광층으로 사용하여 적색 발광의 효율을 높이기 위해 소자를 제작하였고, 이 때 구동 전압은 9 V이고 18 V에서 가장 밝은 38 cd/m²의 휘도를 나타내었으며 전류밀도는 20 mA/cm² 이었다. 제작된 소자의 EL 스펙트럼은 615 nm로 PL 스펙트럼과 동일하게 예리한 최대 피크를 나타내었고, 순환 전압전류법을 이용하여 각 유기 물질들의 에너지 준위를 알 수 있었으며, 각각의 소자들의 에너지 밴드 다이어그램을 통하여 전기적 특성을 분석하였다.

었다.

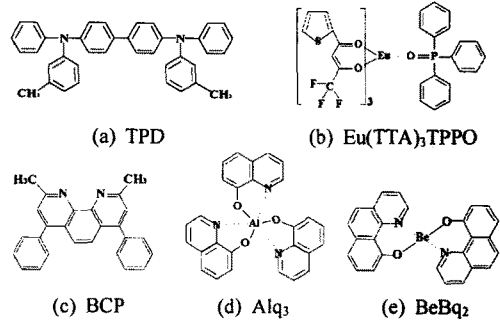


그림 1. TPD, Eu(TTA)₃TPPO, BCP, Alq₃, BeBq₂의 분자구조

1. 서론

정보사회의 급진전으로 언제 어디서나 정보를 주고 받게 됐다. 이에 따라 정보를 표시하는 디스플레이장치도 무겁고 휴대하기 힘든 브라운관에서 가볍고 평평한 평판 디스플레이로 옮겨가는 추세다. 그 중 액정 디스플레이는 가볍고 전력소모가 작은 평판 디스플레이로서 현재 가장 많이 사용되어지나, LCD는 자체 발광소자가 아닌 수광소자이며 밝기, 콘트라스트, 시야각, 대면적화 등에 기술적 한계가 있다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판 디스플레이를 개발하려는 노력이 전세계적으로 활발하게 전개되고 있다. 이 가운데 하나가 유기 전기발광 디스플레이이다. 유기 EL은 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 발광 빛의 균일성, 용이한 패터닝 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 장점으로 인해 대형 평면 디스플레이에 응용을 위해 연구가 전세계적으로 활발하게 전개되고 있다.¹⁻⁴⁾

2. 본론

2.1 성막물질

본 연구에서는 새로이 합성한 란타네 금속착물인 유로피움 착화합물 Eu(TTA)₃TPPO[tris-(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-butane-1,3-dionate)-triphenyl phosphine oxide europium(III)]을 발광층으로 사용하여 PVD법을 이용하여 유기 전기발광 소자를 제작하였다. 여기서 정공 수송층으로는 TPD [N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine]를 전자 수송층으로는 금속 착화합물인 Alq₃[tris(8-hydroxyquinolino)aluminum]과 BeBq₂[bis(10-hydroxybenzo[h]quinolino)beryllium]⁵⁾를 각각 사용하였고, 정공 블로킹층(hole blocking layer)으로 높은 이온화 준위(IP)를 갖고 있고 정공이 발광층에서 재결합하지 않고 통과하는 것을 막아주어 여기자가 발광층 내에 가급적 많이 형성되도록 하는 역할을 하는 물질로 BCP[2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]⁶⁾를 사용하여 소자를 제작하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 물질들의 분자구조를 나타내

2.2 EL cell의 구조

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 전하의 균형적인 주입을 위해서 정공 수송층인 TPD와 전자 수송층인 Alq₃를 사용하여 삼층구조와 정공이 발광층에서 재결합하지 않고 통과하는 것을 막아주어 여기자가 발광층 내에 가급적 많이 형성되도록 하는 역할을 하는 정공 블로킹층을 사용한 다층 구조로 소자를 제작하였다. 또한 발광층내로 전자주입을 더 원활히 하기 위해 전자 수송특성이 우수한 BeBq₂와 상부 전극을 Li:Al/Al를 사용하여 구동전압과 휘도-전류밀도의 특성을 조사하였다.

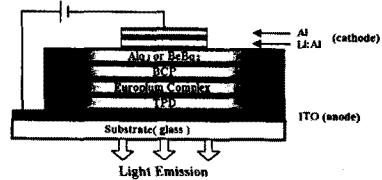


그림 2. 본 연구에서 제작된 EL 소자의 구조

하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide ; sheet resistance ; 30Ω/sq) 기판을 사용하였고 모든 유기물과 Li:Al, Al은 동일한 조건에서 5×10⁻⁶Torr의 진공도에서 진공 증착을 하였으며 소자의 면적은 25 mm²이다. 모든 측정은 DC전압 조건하에서 상온에서 측정하였다.

2.3 EL소자의 전기적-광학적 특성

표 1은 본 연구에 사용된 물질들의 흡광도와 PL spectrum을 조사하기 위해 석영 기판(quartz)위에 진공 증착한 후 UV/vis. 흡광도와 PL을 측정하였다. 발광 물질로 사용된 Eu(TTA)₃(TPPO)의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. Eu(TTA)₃(TPPO)의 PL 스펙트럼을 보면 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 2~4 nm정도로 매우 좁은 것을 알 수 있으며 PL의

emission peak가 615 nm 정도로 red의 발광특성이 있음을 알 수 있었다.

표 1. TPD, Alq₃, Eu(TTA)₃(bpy)의 UV/vis. 흡광도와 PL

	Absorbance $\lambda_{max}(nm)$	Photoluminescence $\lambda_{max}(nm)$
TPD	358	405
Eu(TTA) ₃ (TPPO)	350	615
BCP	288	445
Alq ₃	280	520
BeBq ₂	410	482

spectrum

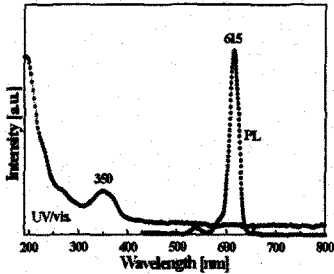


그림 3. Eu(TTA)₃(TPPO)의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼

전기발광 소자로의 Eu(TTA)₃(TPPO) 박막을 삼층과 다층의 구조로 제작하여 전류 밀도(J)와 인가 전압(V)의 특성을 측정하였다. 먼저 정공 수송층인 TPD를 40 nm의 두께로 고정해서 증착을 하고, 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO)를 5 nm, 10 nm, 20 nm로 두께를 변화시키면서 증착을 한 다음 전자 수송층인 Alq₃를 40 nm의 두께로 증착을 하여 소자를 제작하고 전류 밀도와 전압의 관계를 측정하였다. 그림 4는 발광층의 두께를 달리한 소자의 J-V 특성 곡선이다. 이 결과에서 보듯이 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO)의 두께가 5 nm 일때가 동일 전압에서 비교해 볼 때 더 많은 전류가 흐름을 알 수 있다.

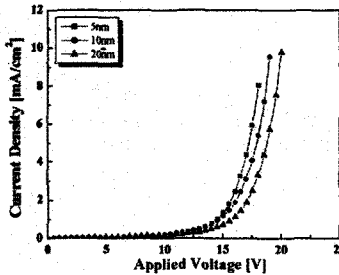


그림 4. Eu(TTA)₃(TPPO) 박막의 두께에 따른 EL 소자의 J-V 특성 곡선

발광층의 두께가 5 nm 일때에 낮은 전압에서는 적색의 발광을 하나 고전압으로 갈수록 정공과 전자의 재결합이 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO) 내에서만 일어나지 않고 전자 수송층인 Alq₃ 영역에서도 일어나 EL 스펙트럼이 붉은색이 아닌 오렌지색의 발광이 관찰되었다. 두 번째 소자는 적색 발광의 효율을 높이기 위해 정공 수송층을 40 nm, 발광층을 10 nm, 전자 수송층을 40 nm로 고정시켜 놓고, 정공 블록층을 발광층과 전자 수송층 사이에 3 nm, 6 nm, 10 nm의 두께로 변화시키면서, 정공이 발광층에서 재결합(recombination)하지 않고 통과하는 것을 막아주어 여기자(exciton)가 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO) 내에 가급적 많이 형성되도록 다층 구조로 소자를 제작하여 J-V 특성실험을 하였다.

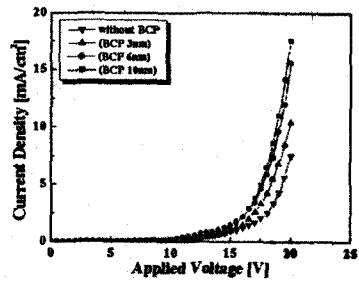


그림 5. BCP 박막의 두께에 따른 EL 소자의 J-V 특성 곡선

그림 5에서 보듯이 BCP를 사용한 소자가 사용하지 않은 소자보다 동일 전압에서 전류가 더 많이 흐름을 알 수 있고, BCP의 두께가 6 nm와 10 nm 일 때가 3 nm 일 때보다 더 좋은 특성을 보였다. BCP의 두께가 6 nm와 10 nm 일 때는 정공 블록층으로서의 역할을 수행하지만 3 nm 일 때는 정공의 블록과 터널링이 함께 일어남을 알 수 있다. 상부전극으로 Al을 200 nm의 두께로 증착하여 소자를 제작하여 J-V 특성 실험을 측정하였고, 자세한 설명은 그림 8의 에너지 밴드 다이어그램에서 하였다. 그림 6은 정공 수송층인 TPD를 40 nm, 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO)를 10 nm, 전자 수송층인 Alq₃를 40 nm, 정공 블록층인 BCP를 6 nm로 증착한 다음 전자의 주입을 더 원활히 하기 위해 상부전극을 Li:Al과 Al을 100 nm 각각 증착하여 소자를 제작하였다. 상부 전극으로 Al을 사용했을 때보다 일함수가 낮은 Li:Al과 정공 블록층을 사용한 소자가 약 4 V 정도의 구동 전압이 낮아지는 것을 알 수 있다.

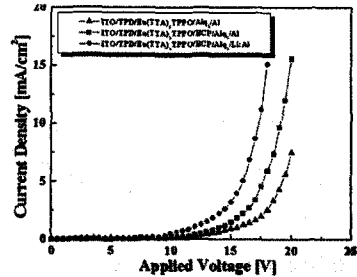


그림 6. 음극 전극에 따른 다층 구조의 EL 소자의 J-V 특성 곡선

EL 발광의 강도와 EL 소자에 흐르는 전류 밀도의 관계를 알아보기 위하여 전류 밀도와 휘도(luminance) 실험을 하였다.

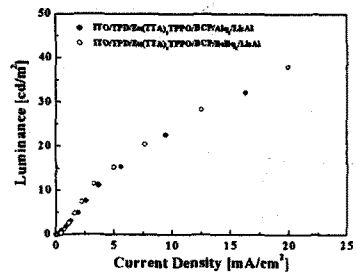


그림 7. EL 소자의 전압, 전류 밀도와 luminance의 관계

그림 7은 ITO/TPD(40 nm)/Eu(TTA)₃(TPPO)(10 nm)/BCP(6 nm)/Alq₃(40 nm) or BeBq₂(40 nm)/Li:Al(100 nm)/Al(100 nm) 구조로 제작된 소자에 Keithley 238과 MINOLTA CHROMAMETER를 사용하여 지연 시간(delay time)을 5

초로 하여 측정한 것이다. 측정 결과 EL 소자에 흐르는 전류 밀도와 EL 발광 색기는 거의 비례적으로 나타났다. 최대 휘도는 Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 소자에서, 18 V에서 32 cd/m²의 발광을 하였다. 이때의 전류 밀도는 약 15 mA/cm²이었다. 또한 BeBq₂를 전자 수송층으로 사용한 소자에서는, 18 V에서 38 cd/m²의 발광을 하였고 이때의 전류 밀도는 약 20 mA/cm²이었다.

본 연구에서 순환 전압전류법을 통해서 유기 전기발광 물질의 전기적 특성인 이온화 준위(IP), 전자 친화도(EA)와 밴드갭을 알 수가 있었다. 유기 전기 발광 물질들을 발광 장치로 구성할 때 작용되는 인자는 각 물질의 이온화준위와 전자 친화도이다. 이때 전자 친화도는 전자 수송층과, 그리고 이온화에너지는 정공 수송층과 각각 관련이 있음을 알 수 있었다. ITO/TPD(40 nm)/Eu(TTA)₃(TPPO) (10 nm)/Alq₃(40 nm)/Al의 삼층 구조와 정공 블록층인 BCP를 사용한 ITO/TPD(40 nm)/Eu(TTA)₃(TPPO)(10 nm)/BCP(6 nm)/Alq₃(40 nm)/Al과 ITO/TPD(40 nm)/Eu(TTA)₃(TPPO)(10 nm)/BCP(6 nm)/Alq₃(40 nm) or BeBq₂(40 nm)/Li:Al/Al의 다층 구조로 제작된 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 그림 8에 각각 나타내었다. 양쪽 전극으로부터 전하가 주입될 때, 정공 수송층인 TPD의 이온화 준위와 발광 물질인 Eu(TTA)₃(TPPO)의 이온화 준위 사이의 장벽 높이(barrier height)는 0.2 eV이고, 전자 수송층인 Alq₃의 전자 친화도와 발광 물질인 Eu(TTA)₃(TPPO)의 전자 친화도 사이의 장벽 높이는 0.39 eV이며, Eu(TTA)₃(TPPO)의 전자 친화도와 정공 수송층인 TPD의 전자 친화도 사이의 장벽 높이는 0.25 eV임을 알 수 있다. 그림 8(b)에서 보면 정공 블록층을 사용한 다층 구조의 소자에서는 Eu(TTA)₃(TPPO)의 이온화 준위와 BCP의 이온화 준위 사이의 장벽 높이는 1.03 eV로 정공이 발광층에서 재결합(recombination)하지 않고 통과하는 것을 막아주어 여기자(exciton)가 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO) 내에 많이 형성되어 전류가 보다 많이 흐르게 됨을 알 수 있다.

본 연구에서는 새로이 합성한 란타제 금속착물인 Europium complex를 발광층으로 사용하여 유기 전기발광 소자를 삼층 구조와 다층 구조의 소자를 제작하였다. 적색 발광의 효율을 높이기 위해 발광층과 전자 수송층 사이에 정공 블록층을 삽입하여 정공이 발광층에서 재결합하지 않고 통과하는 것을 막아주어 여기자가 발광층인 내에 가급적 많이 형성되도록 하였다. 각각의 물질들의 UV/vis. 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 측정하여 광학적 특성을 조사하였으며, 발광층인 Eu(TTA)₃(TPPO)와 정공 블록층인 BCP의 두께를 변화시키면서 여러 종류의 유기 전기발광 소자를 제작하여 전기적 특성을 조사하였다. 또한 각 물질들의 에너지 준위를 조사하기 위하여 각 유기물질을 성막한 후 순환 전압전류법(CV)을 이용하여 유기물의 이온화 준위(IP)와 전자 친화도(EA)를 측정하여 캐리어의 이동 경로에 대해서 조사하였다.

1. 새로이 합성된 Eu(TTA)₃(TPPO)를 발광층으로 사용하여 적색 발광의 효율을 높이기 위한 소자를 제작하였고, 이 때 구동 전압은 9 V이고 18 V에서 가장 밝은 38 cd/m²의 휘도를 나타내었으며 이때의 전류밀도는 20 mA/cm²이었다.
2. Eu(TTA)₃(TPPO)의 EL 스펙트럼은 615 nm로 PL 스펙트럼과 동일하게 예리한 최대 피크를 나타내었고, 순환 전압전류법(CV)을 이용하여 각 유기 물질들의 에너지 준위를 알 수 있었으며, 각각의 소자들의 에너지 밴드 다이어그램을 통하여 전기적 특성을 분석할 수 있었다.

희토류 금속 착물을 진공 증착법에 의하여 유기 발광 소자를 제작 및 특성을 평가하였으나 소자의 밝기 면에서 만족할 만한 휘도를 얻지 못했으며, 소자의 수명(life-time) 측면에서도 실용화에는 미흡한 점이 있다. 금속, 발광층에 다른 물질을 도핑(doping) 또는 전자와 정공의 주입을 균형 있게 하여 발광 효율(efficiency) 높이는 연구와 EL 소자의 수명(life-time) 및 발광 휘도, 그리고 발광 소자의 균일성, encapsulation 등을 개선해야 할 과제이고 연구 수행되어야 함을 알았다.

감사의 글

본 연구는 동국대학교 양자기능반도체연구센터(OSRC)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

3. 결 론

(참 고 문 헌)

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., (1987).
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, J. Appl 65 3610(1989).
- [3] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, Thompson, Appl. Phys. Lett. 69 2959(1996).
- [4] N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, IEEE Electron Devices 44 1234(1997).
- [5] Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Ni Shibata, Chem. Lett., 905(1993).
- [6] Y. Kijima, Spring MRS, San Francisco, 1988.

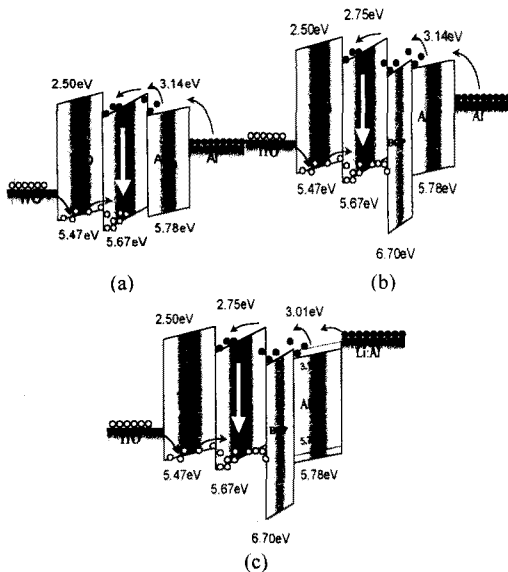


그림 8. 본 연구에 사용된 소자의 에너지 밴드 다이어그램

그림 8(c)에서 보면 BeBq₂가 Alq₃의 전자 친화도가 0.13 eV 높다. 음극 전극으로부터 전하가 주입될 때 Alq₃로 전자의 이동이 더 쉽다는 것을 알 수 있지만, 그림 7의 전류 밀도와 휘도의 관계에서 전자 수송층으로 Alq₃를 사용한 소자보다 BeBq₂를 사용한 소자의 전류가 더 높는데 이는 BeBq₂층 내에서의 전자 이동도(electron mobility)가 Alq₃층 내에서의 것보다 더 빠른 것으로 유추된다.