

Europium complexes 단층과 다층 구조 박막의 전기적·광학적 특성에 관한 연구

11-10-20

Studies on The Optical and Electrical Properties of Europium Complexes with Monolayer and Multilayer

이명호*, 표상우*, 이한성**, 김영관**, 김정수*

(Myung-Ho Lee, Sang-Woo Pyo, Han-Sung Lee, Young-Kwan Kim, and Jung-Soo Kim)

Abstract

Electroluminescent(EL) devices based on organic materials have been of great interest due to their possible applications for large-area flat-panel displays, where they are attractive because of their capability of multicolor emission, and low operation voltage. In this study, glass substrate/ITO/Eu(TTA)₃(phen)/Al, glass substrate/ITO/TPD/Eu(TTA)₃(phen)/Al and glass substrate/ITO/TPD/Eu(TTA)₃(phen)/AlQ₃/Al structures were fabricated by vacuum evaporation method, where aromatic diamine(TPD) was used as a hole transporting material, Eu(TTA)₃(phen) as an emitting material, and Tris(8-hydroxyquinoline)Aluminu-m(AlQ₃) as an electron transporting layer. Electroluminescent(EL) and I-V characteristics of Eu(TTA)₃(phen) were investigated. These structures show the red EL spectra, which are 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 was 0.01A/cm² at a dc operation voltage of 9V. Electrical transporting phenomena of these structures were explained using the trapped- charge-limited current model with I-V characteristics.

Key words(중요 용어) : Electroluminescence(EL), Trapped-Charge-Limited Current(TCLC), Electron Transporting Layer(ETL), Hole Transporting Layer(HTL), Eu(TTA)₃(phen)

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), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display), 전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display) 등

* : 홍익대학교 전기체어공학과

** : 홍익대학교 화학공학과

(서울시 마포구 상수동 72-1, Fax: 02-325-6116

E-mail : gmhlee@wow.hongik.ac.kr)

1998년 7월 23일 접수, 1998년 9월 4일 심사완료

<98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

여러 가지가 있으며, 이중 전기 발광을 이용하는 소자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휴도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다.¹⁾

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

한편, 공액성 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 구동 전압, 박막 형태 제조가능, 전기 발광의 균일성, 패턴 형성의 용이성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시 영역에서의 모든 색상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작 가능 등의

많은 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 세개의 theonyltrifluoroacetone(TTA) 리간드(ligand)와 한 개의 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 특성을 각각 조사하였다.

2. 실험 및 측정

2-1. 성막 물질 및 시편 제작

본 연구에서 사용한 성막 물질은 란탄 계열의 금속인 Europium을 가지고 그것의 착화합물 중의 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 전달층(hole transporting layer)과 전자 전달층(electron transporting layer)을 사용하였으며 diamine 계열의 TPD를 정공 전달층으로, 금속 착화합물의 대표적인 전자 전달층 물질로 알려져 있는 AlQ₃을 전자 전달 층으로 각각 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 성막 물질로서 사용한 Eu(TTA)₃(phen), TPD 그리고 AlQ₃의 분자 구조를 나타내고 있다.

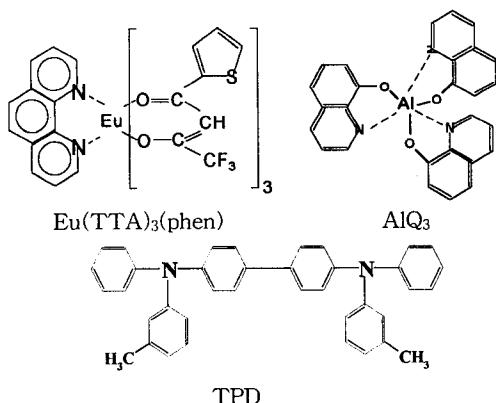


그림 1. Eu(TTA)₃(phen), TPD 그리고 AlQ₃의 화학 구조.

Fig. 1. The chemical structures of Eu(TTA)₃(phen), TPD and AlQ₃.

본 연구에서는 광학적 특성을 측정하기 위한 시편과 전기적 특성을 측정하기 위한 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. UV/vis 스펙트럼과 PL 스펙트럼과 같은 광학적 특성을 측정하기 위해서는 석영(quartz) 기판을, EL 스펙트럼과 전류-전압(I-V) 특성 곡선과 같은 전기적 특성을 측정하기 위해서는 Indium-Tin-Oxide(ITO) 기판을 사용하였다.

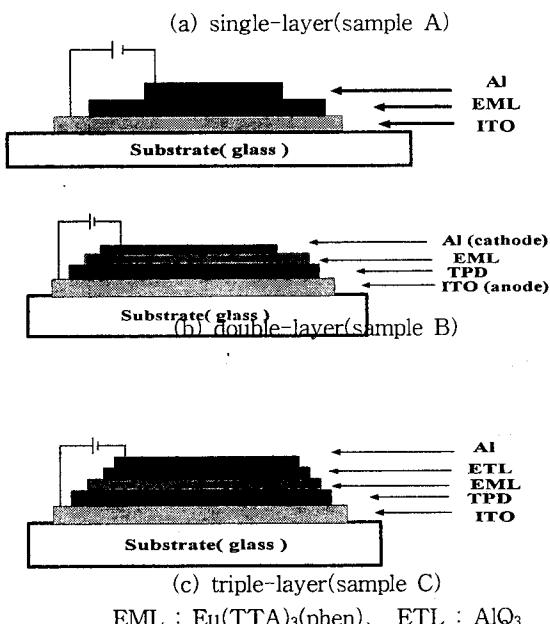


그림 2. 전기적 측정을 위한 전기발광 소자의 구조.

Fig. 2. Schematic diagram of EL devices for the electrical measurement.

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 연구에서는 3가지의 구조를 제작하여 그 광 및 전기적 특성을 조사하였으며 첫 번째 구조는 발광 층인 Eu(TTA)₃(phen)만으로 된 구조, 두 번째 구조는 정공 전달 층 물질을 추가하여 이층으로 된 구조, 그리고 세 번째 구조는 전공 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 진공도에서 진공 증착한 알루미늄과 하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide) 기판을 사용하였으며, 상부 전극(전극 면적 ; 2×2mm²)은

모두 알루미늄을 증착하여 사용하였다.

2-2. 성적 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 특성 곡선을 얻을 수 있었으며, 이 I-V 특성 곡선을 Trapped-Charge-Limited Current (TCLC)와 Space-Charge-Limited-Current(SCLC)를 이용하여 설명하였으며, Fowler-Nordheim tunneling 특성을 계산할 수 있었다.

3. 결과 및 검토

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

표 1은 TPD, AlQ₃ 그리고 Eu(TTA)₃(phen)의 UV/vis. 흡광도 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 표에서 보듯이 분자들의 전자 전이를 한 눈에 볼 수 있었다. 따라서 증착하는 과정 중에 TPD 분자가 분해되지 않고 박막형성이 잘 되었음을 알 수 있었다.

표 1. 각 물질들의 흡광도와 PL 스펙트럼의 피크 파장

Table 1. Peak wavelength of absorbance and PL spectrum

	Absorbance λ_{\max} (nm)	Photoluminescence λ_{\max} (nm)
TPD	358	405
AlQ ₃	280	520
Eu ⁺	320~350	612

표 1에서는 AlQ₃와 Eu(TTA)₃(phen)의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum의 피크 파장을 나타내고 있다. UV/Vis. 흡수 spectrum을 보면 흡수피크들은 전부 유기물인 리간드에 의한 피크로서 Al

이나 Eu 금속이온에 의한 흡수는 가려져 있음을 알 수 있다.

3-2. Eu(TTA)₃(phen)의 EL spectrum 측정

Eu(TTA)₃(phen) 치화합물을 발광 층으로 하여 각각 다른 구조를 가진 3종류의 sample을 제작하여 그 소자의 EL spectrum을 측정하였다. Sample A(ITO/Eu(TTA)₃(phen)(100nm)/Al)의 구조에서는 28V의 전압에서 아주 약한 red 전기발광 특성을 보이다가 사라져서 EL spectrum을 얻을 수 없었으며, sample B(ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(70nm)/Al)의 구조에서는 정공 전달 층을 첨가함으로써 sample A에서보다는 보다 강한 red 전기발광 특성을 보여 주었다. 끝으로 sample C(ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al)에서는 sample A와 B의 경우보다 훨씬 강하며 안정적인 red 전기발광 특성을 보여 주었으며 그 EL spectrum이 그림 3에 나와 있다.

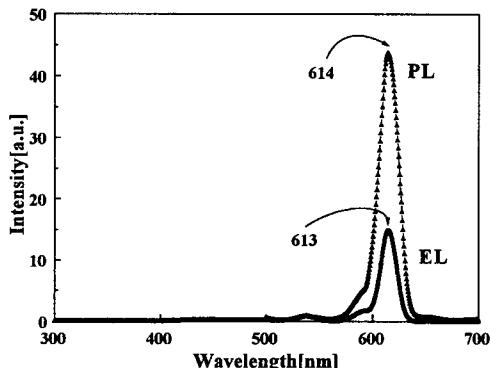


그림 3. (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al)의 구조를 갖는 sample C의 EL spectrum.

Fig. 3. EL spectrum of sample C having (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al) structure.

이 때의 구동 전압은 12V이었으며 이 EL spectrum의 λ_{\max} 는 613nm로 PL spectrum의 λ_{\max} 와 거의 동일함을 알 수 있었다. sample C가 sample A와 B보다 강한 red 전기발광을 보여줌을 알 수 있는 데 이 것은 sample C가 안정적인 정공 전달층과 전자 전달층의 사이에 발광 층을 첨가한

구조를 하고 있어 정공과 전자의 원활한 유입과 동시에 발광 층에서의 발광 재결합(radiation recombination)이 이루어져 단층 혹은 이층의 구조보다도 높은 휘도의 red 전기발광 특성을 나타내는 것으로 판단된다.⁶⁾

3-3. Eu(TTA)₃(phen)의 J-V 특성

그림 4와 5는 각각 sample A, B, 그리고 C의 전류 밀도-전압(J-V) 특성을 나타낸 것으로 알루미늄을 1×10^{-6} Torr에서 진공 증착하여 상부 전극으로 사용하였으며 Keithley 238을 이용하여 I-V 특성 곡선을 얻은 후 전극 면적($2 \times 2\text{mm}^2$)으로 나누어서 J-V 특성 곡선을 얻었다.

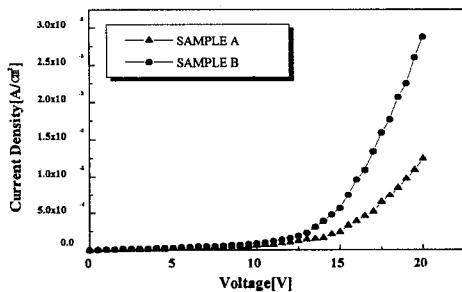


그림 4. Sample A와 B의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선.

Fig. 4. Current density-voltage(J-V) characteristics of sample A and B.

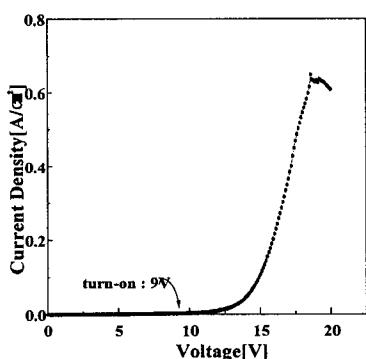


그림 5. Sample C의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선.

Fig. 5. Current density-voltage(J-V) characteristics of sample C.

그림 4의 J-V 특성 곡선을 비교하여 보면 sample B의 구조가 sample A의 구조보다 전류가 더 많이 흐름을 알 수 있다. 이것으로 보아 발광 면에서도 sample B가 더 발광을 잘 한다고 볼 수 있다.

그림 5를 보면 그림 4와는 전류의 흐름에 있어서 큰 차이를 보임을 확인할 수 있었고, 이는 정공 전달층과 전자 전달층의 삽입으로 전류의 흐름에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.⁷⁾ 이로부터 Eu(TTA)₃(phen) 금속 카복화합물은 전하 운반 특성이 좋지 않으며 Eu(TTA)₃(phen)내에서 정공과 전자가 만나서 발광 결합을 하는 발광 층으로의 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 sample A, B, 그리고 C의 구조에 대한 정성적인 에너지 준위 diagram이다. 이 그림에서 보면 sample C의 구조를 보면 양극과 음극에서 정공과 전자가 발광 층에 주입될 때에 각각 정공 전달층과 전자 전달층이 존재함으로써 정공이나 전자가 발광 층에 주입되는 단계에서의 계단과 같은 역할을 하며 따라서 정공과 전자의 발광 층으로의 주입을 용이하게 하여 sample C의 휘도가 더욱 커지는 것으로 판단된다.⁸⁾

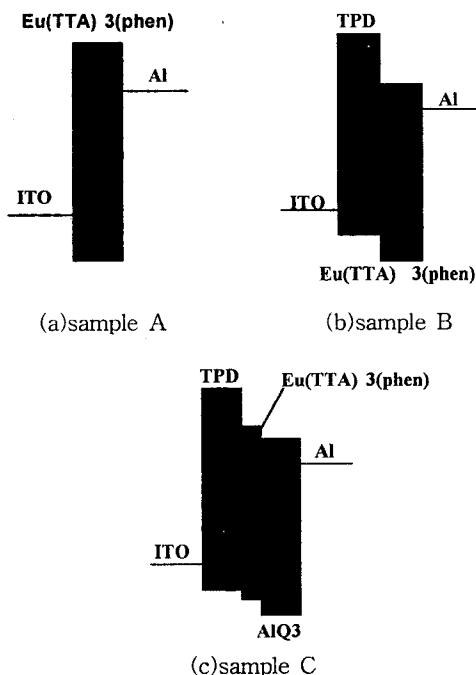


그림 6. Sample A, B, C의 에너지 준위 도식도.

Fig. 6. Energy level diagram of sample A, B, and C.

3-4. Eu(TTA)₃(phen)의 logJ-logV 특성

그림 7 과 8은 sample A, B, 그리고 C의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선으로부터 Trapped-Charge Limited Current(TCLC) 특성을 알아보기 위해 x, y축의 scale을 logJ-logV로 바꾸어 plotting한 것이다.

그림 7과 그림 8을 비교해 보면 저전계 구간에서는 단층보다는 이층 구조의 sample B가 전류가 약간 잘 흐르는 것을 알 수 있는데, 이는 정공 수송 층의 삽입으로 인해서 전류가 더 원활하게 흐르기 때문인 것으로 판단되며 고전계 구간에서는 단층이나 이층의 구조에서나 별다른 차이점이 없이 전류밀도가 급격히 증가하여 $J \propto V^8$ 과 같은 비례 관계가 성립함을 알 수 있었다.

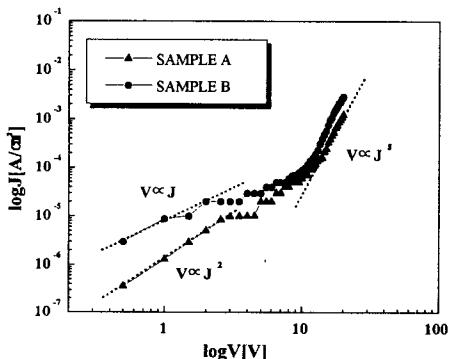


그림 7. Sample A와 B의 logJ-logV 특성 곡선.
Fig. 7. LogJ-logV curve of sample A and B.

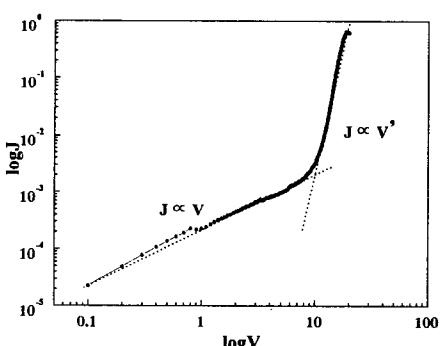


그림 8. Sample C의 logJ-logV 특성 곡선.
Fig. 8. LogJ-logV csurve of Sample C.

그림 8은 정공 전달층과 전자 전달층을 발광 층 사이에 동시에 삽입하였을 때의 logJ-logV 특성곡

선이다. 그럼 8에서 보는 바와 같이 sample C의 경우 저전계 구간에서는 그림 7에서와 동일하게 $J \propto V$ 에 비례하는 ohmic 영역이 존재하며 이 때의 전류밀도는 sample A와 B에서보다는 더욱 커진 것을 알 수 있으며, 이것은 전자 전달층이 추가로 삽입되어 전류의 흐름을 더욱 원활히 하기 때문인 것으로 판단된다. 한편 그림 7과 그림 8에서 동일하게 저전압 구간에서는 전류밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하나 고전압 구간으로 이동함에 따라 전류밀도가 전압에 비례하는 차수가 급속하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 저 전압구간에서는 유기 단분자내에 존재하는 trap, 그리고 grain boundary 영역에 존재하는 trap 등에 흐르는 전하들이 채워지게 되어 전류의 흐름을 억제하게 되며 따라서 낮은 전압에서는 낮은 전류 밀도를 나타내게 된다. 그러나, 좀 더 높은 전압이 가해지면 빈 trap이 거의 다 채워지기 때문에 전류가 서서히 증가하기 시작하고 충분히 높은 고전계 영역에서는 공간 전하 제한 전류(Space-Charge-Limited Current) 특성을 나타내게 되어 전류가 급격히 증가하여 $J \propto V^9$ 의 비례 관계를 나타내게 되는 것으로 보여진다.[9] 특히 그림 7과 그림 8의 고전계 영역을 비교하면 sample A와 B의 경우에는 $J \propto V^8$ 에 비례하지만, 전자 전달층과 정공 전달층을 동시에 삽입한 sample C의 경우에는 $J \propto V^9$ 에 비례함을 볼 수 있는데 이 것은 동시에 삽입한 전자 전달층과 정공 전달층에 의하여 전하의 이동이 보다 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

3-5. Eu(TTA)₃(phen)의 tunnelling 특성

본 실험에서 유기물 층에 고전계가 걸렸을 때 전자나 정공들이 에너지 장벽에서 어떤 현상이 일어나는지를 알아보기로 하겠다. 박막에 고전계가 걸리면 에너지 밴드가 급격히 휘어져 저전계일 때의 hopping에 의해서 전류가 흐르던 것이, 고 전계가 박막사이에 걸리면 Fowler-Nordheim tunnelling에 의해서 전자들이 얇아진 유기물 층을 뚫고 지나가 전류가 급격히 흐르는 것을 볼 수 있다.^[10] 그림 9는 tunnelling 과정을 도식적으로 표현한 것이다.

다음 식(1)은 Fowler-Nordheim tunnelling의 현상을 수식화 한 것이다.

$$J \propto F^2 \exp(-\frac{\gamma}{F}) \quad (1)$$

J : 전류 밀도 F : 전계 γ : 상수

이 식은 큰 고전계가 걸릴 때 식 (1)에 의해 성립되는 Fowler-Nordheim tunnelling 특성을 확인하기 위한 것으로 고전계의 영역에서 $\ln(J/F^2) \propto (-1/F)$ 인 관계가 나타남을 알 수 있고, 이는 고전계가 걸림에 따라 전위 장벽이 더욱 낮아져서 전자가 전위 장벽을 넘지 않고 직접 장벽을 통과하는 터널링 현상으로 인해 전류가 크게 상승하기 때문인 것으로 추정된다.

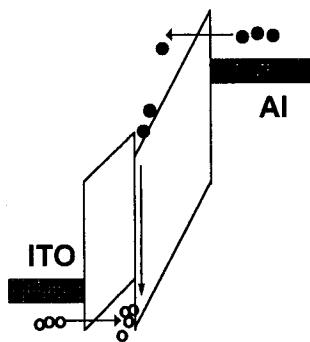


그림 9. Tunnelling의 도식도.

Fig. 9. Schematic diagram of tunnelling.

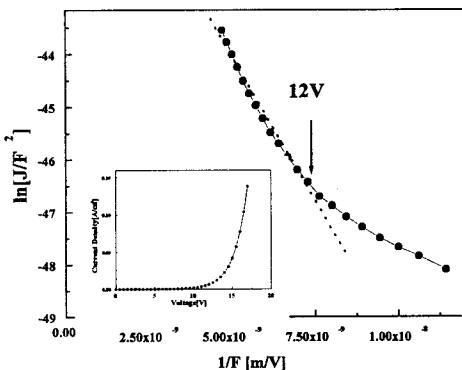


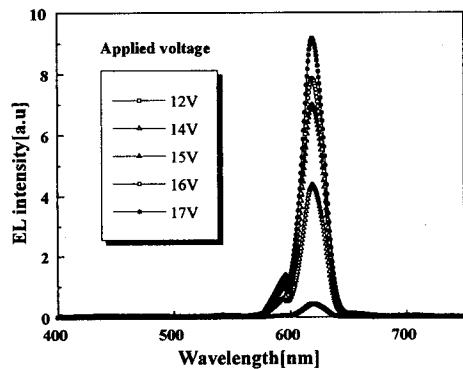
그림 10. Sample C구조에서의 tunnelling 특성.

Fig. 10. Tunnelling characteristics in the sample C.

그림 10은 sample C의 tunneling 특성을 보이고 있다. 전자 전달층(ETL)과 정공 전달층(HTL)을 추가하였더니 tunnelling 전압이 12V로 내려가고, 더 불어 곡선의 기울기도 급격히 증가함을 보여주고 있다. 이 그림에서 그래프의 기울기가 더 급격하다는 말은 에너지 장벽이 낮아지거나 아니면 밴드의 폭(bandwidth)이 좁아지는 것을 의미한다.

3-6. Eu(TTA)₃(phen)의 EL 특성

그림 11은 삼층의 구조를 가지고 있는 sample C의 가지고 EL spectrum이다. 여기서 앞의 그림 5에서 보듯이 9V에서 turn-on되어 전압이 높을수록 전류의 흐름이 증가하는 것을 보아 전압이 높을수록 EL의 세기도 증가함을 알 수 있다. 다음의 그림 11은 전압에 따른 EL spectrum이다. 9V에서 turn-on이 되지만 너무나 약한 빛을 띠어 EL을 찍을 수가 없었고, 12V에서는 약한 세기를 보이다가 17V에서는 최고의 세기를 나타내고 있다. 이후 18V 이상에서는 break-down이 발생하여 소자로 작동하지 않는다.

그림 11. (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al)의 구조를 갖는 sample C의 EL spectrum.Fig. 11. EL spectrum of sample C having (ITO/TPD(30m)/Eu(TTA)₃(phen)(30nm)/AlQ₃(40nm)/Al) structure.

3-7. EL 사진 촬영

본 실험에서 만든 세 가지 sample에서 각각의 발광 특성을 나타내는 사진을 찍었으나, sample A에서는 거의 발광을 하지 않고 수명도 금히 짧아서 사진을 찍을 수가 없었으며, sample B는 발광의 강도도 높지 않고, 수명도 매우 짧아서 어렵게 사진을 촬영하였고, 마지막, sample C에서는 휴도도 밝고, life-time도 길어서 사진 촬영하는 데 별 어려움이 없었다. 그림 12는 사진 촬영을 한 sample B와 C의 모습으로 Eu(TTA)₃(phen)의 물질이 붉은 색(613nm)을 나타냄을 볼 수 있다. 본 실험에서 사용한 전극의 크기는 $2 \times 2\text{mm}$ (=4mm²)이고, 이 때의 인가 전압은 15V이다. .

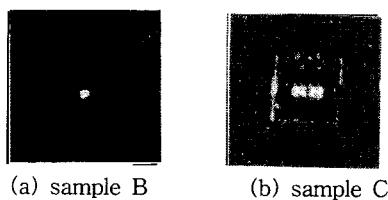


그림 12. Sample B와 C의 사진.

Fig. 12. Photograph of sample B와 C.

4. 결 론

본 연구에서는 적색 전기 발광 특성이 있는 Eu(TTA)₃(phen) 금속착물 박막을 진공 증착법에 의하여 제작하였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다. Eu(TTA)₃(phen) 박막의 전기 발광 특성을 향상시키기 위하여 정공 전달층인 TPD와 전자 전달층인 AlQ₃ 박막을 이용하여 세 가지 구조의 소자를 제작하였으며 그 전기 발광 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 세 가지 구조의 전기발광 소자 중에서 정공 전달층과 전자 전달층이 동시에 삽입되어 있는 삼층 구조의 sample C의 경우가 그렇지 않은 sample A, B의 경우보다 전기 발광 특성이 더 우수하였다.

② 세 가지 구조의 전기 발광 소자가 모두 저 전압 구간에서는 전류 밀도가 전압의 낮은 차수에 비례하였으나, 고 전압 구간으로 이동함에 따라 전류 밀도에 대한 전압의 비례 차수가 급속히 증가하여 충분히 높은 고전계 구간에서는 $J \propto V^{8-9}$ 의 비례 관계를 갖는 것을 알 수 있었으며 sample C의 경우가 전체 전압 구간에서의 전류 밀도가 가장 높았다.

③ 삼층 구조의 sample C에서는 turn-on 전압이 9V이고, 이후 전류가 서서히 증가하다가 고전 계가 걸리는 12V에서 tunnelling이 일어나 전류가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문 연구 지원 과제(971-0305-034-2)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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., “Nonelectric Transparent Organic Electroluminescence Device”, *SID 96 DIGEST*, pp. 185-187, 1996.
5. Seizo Miyata. “Organic Electroluminescent materials and devices”, *Gordon and Breach Publishers*, pp. 29-32, 1997.
6. Paul May, “High performance precursor light emitting polymers”, *Euro Display' 96*, pp. 613-616, 1996.
7. Xuezhong Jiang et. al., “Multilayer organic Light-Emitting Diodes”, *Solid State Communications*, Vol. 99, No. 3, pp. 183-187, 1996.
8. Seizo Miyata. “Organic Electroluminescent Materials and Devices”, *Gordon and Breach Publishers*, pp. 355-356, 1997.
9. P. W. M. Blom et. al., “Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) device”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 68, No. 23, 1996.
10. 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.