

란탄계 금속 착화합물을 이용한 유기 전기 발광 소자의 에너지 밴드 구조의 연구

표상우*, 이재혁*, 이한성*, 이승희**, 김영관**, 김정수*
 *충의대학교 전기전자공학부, **충의대학교 화학공학과

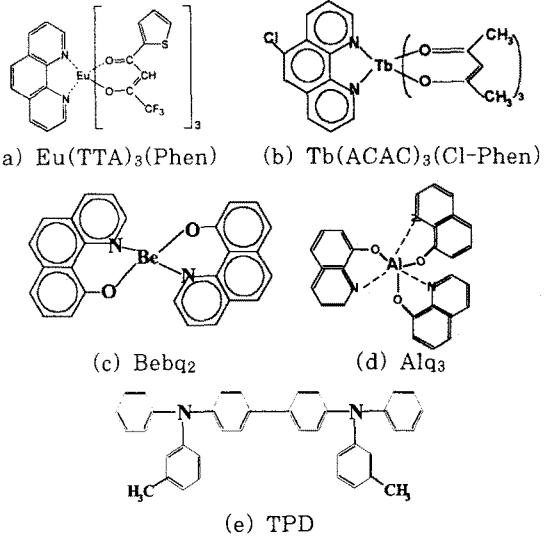
Energy Band Schemes of Organic Electroluminescence Devices Using Lanthanide Metal Complexes

S. W. Pyo*, J. H. Lee*, H. S. Lee*, S. H. Lee**, Y. K. Kim**, J. S. Kim**

*School of Electrical & Electronic Eng. Hongik Univ., **Dept. Chemical Eng. Hongik Univ.

Abstract - In this study, several lanthanide complexes such as $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$, $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$ were synthesized and the white-light electroluminescence (EL) characteristics of their thin films were investigated, where the devices having structures of anode/TPD/Tb(ACAC)₃(Cl-Phen)/Eu(TTA)₃(Phen)/Alq₃ or Bebq₂/cathode and the low work function metal alloy such as Li:Al was used as the electron injecting electrode (cathode). Details on the white-light-emitting characteristics of these device structures were explained by the energy band diagrams of various materials used in these structures, where the energy levels of new materials such as ionization potential (IP) and electron affinity (EA) were measured by cyclic voltametric method.

리고 Alq₃의 화학 구조를 나타낸다.



1. 서 론

정보 표시용 디스플레이의 종류에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 전기 발광 (electroluminescence)을 이용한 소자는 liquid crystal display (LCD)와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있는 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 유기물 및 고분자를 이용하는 light-emitting diode (LED)는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한 패터 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점으로 21세기 대형 평판 디스플레이의 응용을 위해 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다. 본 연구에서는 red (europium complex), green (terbium complex), 그리고 blue (TPD) 색깔을 나타내는 시료를 사용하여 단일 소자에서 백색을 구현하였고, 각각의 물질들의 에너지 준위를 측정하여 carrier의 전달 특성을 분석하였다.

그림 1. 본 연구에서 사용한 물질의 분자 구조.

본 연구에서는 광학적 및 전기적 특성을 측정하기 위해서 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 얻기 위해서는 석영 (quartz)기판을 사용하고, electroluminescence (EL) 스펙트럼과 전류-전압(I-V)특성 곡선과 같은 전기적 특성을 측정하기 위해서는 Indium-Tin-Oxide (ITO) 기판을 사용하였다. 그림 2는 전기적 특성을 측정하기 위한 전기 발광 소자의 구조이다.

2. 본 론

2.1 섬막물질 및 실험방법

본 실험에서 사용한 물질은 란탄 계열의 금속인 terbium과 Europium을 중심 금속으로 한 착화합물로서 $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$ 과 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ 등을 새로이 합성하여 전기 발광 소자의 발광층으로 사용하였다. 그리고 diamine계열의 TPD(N, N'-diphenyl-N, N'(3-methylphenyl)-1, 1'biphenyl-4, 4'-diamine)는 정공 수송층(hole transporting layer : HTL)으로 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 Bebq₂(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium)를 전자 수송층(electron transporting layer : ETL)으로 각각 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$, $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$, TPD, Bebq₂ 그

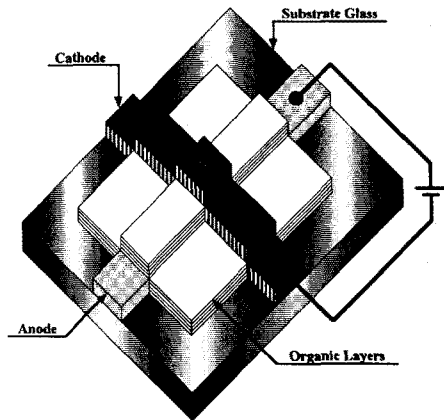


그림 2. 본 연구에서 사용한 유기 전기 발광 소자의 구조.

전기 발광 소자의 하부 전극은 ITO기판을 사용하였고 상부전극은 1×10^{-6} Torr 이하의 진공도에서 진공 증착한 Li:Al (1:10)을 사용하였고, 그 위에 Al을 다시 증착하여 Li의 산화 작용을 억제시켰다. 또한 모든 유기물 박막은 ITO기판 위에 1×10^{-6} Torr 이하의 진공 조건에서 증착하여 제작하였으며, 이 때 유기물을 증착하기 위해 증탕의 원리로서 텅스텐 보트(tungsten boat) 위에 자체 설계한 알루미나 (alumina : Al_2O_3)를 올려놓고 그 위에 유기물을 넣어 텅스텐 보트의 열이 직접 유기물에 닿지 않게 하였다. 상부전극인 Li:Al 박막의 두께는 약 1000 Å으로 하였고, Al의 두께도 약 1000Å으로 증착하였다. 소자의 면적은 $0.7 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 로 제작하였다.

진공 증착법으로 제작한 박막의 광학적 특성을 측정하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하였고, Perkin-Elmer Limited LS50B를 사용하여 PL을 측정하였으며, α -step profiler과 ellipsometry를 이용하여 각 유기물의 두께를 측정하였다. 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하여 I-V특성 곡선을 얻을 수가 있었다. 이상의 모든 실험은 대기 중에서 측정된 것이다.

2.2 광학적 특성

표 1에서 사용된 물질들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 발광층으로 사용된 $Eu(TTA)_3(Phen)$, $Tb(ACAC)_3(Cl-Phen)$ 과 TPD는 각각 적색, 녹색, 청색을 나타내며, Alq_3 와 $Bebq_2$ 는 녹색을 나타내지만 전자 수송층의 역할을 한다. 특히 란타넘 계열의 두 물질 $Eu(TTA)_3(Phen)$ 와 $Tb(ACAC)_3(Cl-Phen)$ 는 PL 스펙트럼이 sharp함을 알 수 있었다. 또한 각각의 유기물 층의 두께는 표 1과 같고, 소자의 총 두께는 960 Å으로 제작하였다.

표 1. 사용된 물질들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼, PL 스펙트럼과 각 유기물 층의 두께.

	Absorbance λ_{max}	PL λ_{max}	두께 Å
$Eu(TTA)_3(Phen)$	350	612	60
$Tb(ACAC)_3(Cl-Phen)$	276	548	300
Alq_3	280	519	300
$Bebq_2$	408	515	300
TPD	358	405	300

2.3 전기적 특성

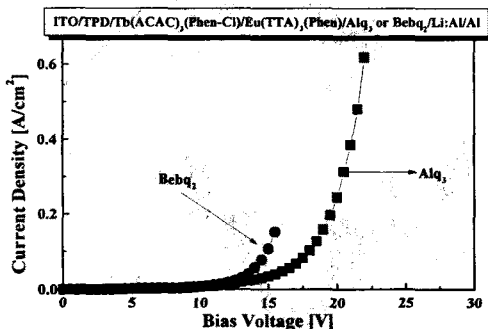


그림 3. 유기 전기 발광 소자의 전류 밀도(J)-전압(V) 특성 곡선.

소자 제작 후 J-V를 측정하여 그림 3과 같은 특성을 얻었다. 각각 전자 수송층으로 Alq_3 와 $Bebq_2$ 를 바꿔가면서 특성을 조사하였으며, 전자 수송층으로 Alq_3 를 사용한 소자가 전류 밀도는 높았지만 전자 수송층으로 $Bebq_2$ 를 사용한 소자가 더 구동 전압이 낮은 것을 관찰 할 수 있었다. 이에 대한 좀더 자세한 설명은 그림 6과 함께 설명 할 것이다.

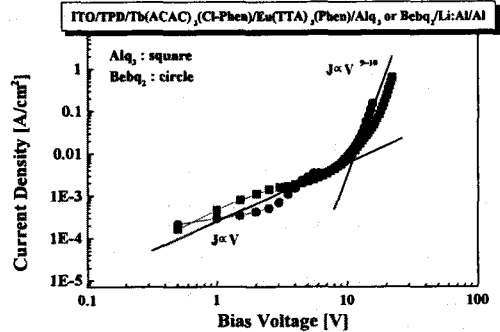


그림 4. 유기 전기 발광 소자의 전류 밀도 ($\log J$)-전압 ($\log V$) 특성 곡선

그림 4는 bulk 상태에서 전자가 어떻게 이동하는 것을 알아보기 위해 전류밀도와 인가된 전압에 \log 를 취했다. 처음 전압을 인가한 저 전류 구간에서는 유기물들의 불순물과 trap들에 의해 carrier들이 포획되어지면서 $J \propto V^{1/2}$ 의 특성을 나타내고, 점점 고 전류 구간으로 가면서 trap의 영향에서 벗어나 전류가 기하급수적으로 증가하게 된다. 이것은 유기물들의 특징 중에 하나라고 볼 수 있다. 또한 저 전류 구간을 trap charge limited current (TCLC)이라고 볼 수 있다.

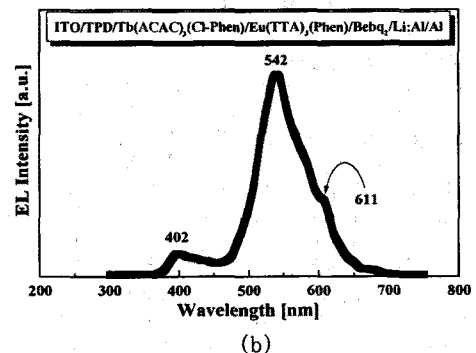
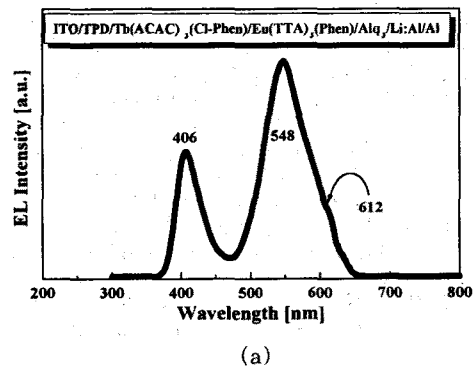


그림 5. 제작된 소자들의 EL 스펙트럼.

그림 5는 전자 수송층을 각각 Alq₃와 Beq₂로 바뀌가면서 측정된 것이다. Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 소자는 녹색과 청색의 스펙트럼은 분명히 나타나지만 Beq₂의 그것은 청색의 스펙트럼이 잘 나타나지 않았다. 시각적으로 연한 분홍빛 백색을 얻음으로써 녹색의 스펙트럼에 적색의 스펙트럼이 강하게 존재함을 알 수 있었다.

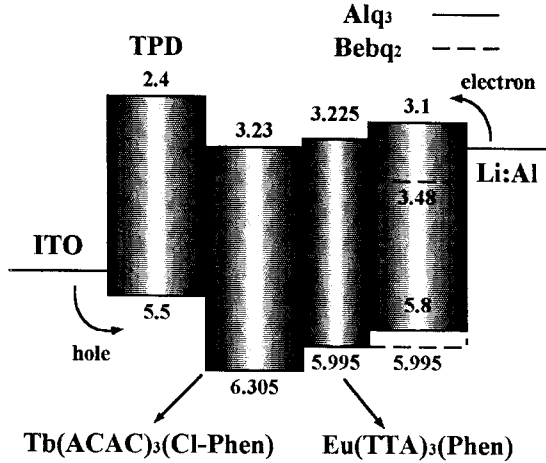


그림 6. 각 물질들의 에너지 밴드 다이어그램 (energy band diagram).

그림 6은 이상의 모든 실험을 설명할 수 있는 각 물질들의 에너지 밴드 다이어그램이다. Alq₃가 Beq₂보다 전자 친화도(electron affinity)가 0.38 eV 높다. 이것은 상부 전극에서 Beq₂로 전자의 이동이 더 쉽다는 것을 보여 주고, 그 이유로 구동 전압이 더 빠르다는 것을 알 수 있었다. 하지만 Eu(TTA)₃(Phen)의 전자 친화도가 3.225 eV로서 전자가 Beq₂에서 Eu(TTA)₃(Phen)으로 이동하는 것(barrier : 0.225 eV)보다 Alq₃에서 Eu(TTA)₃(Phen)으로 이동하는 것(barrier : 0.125 eV)이 쉽다는 것을 알 수 있었고, 또한 전자가 더 안정한 준위로 가려는 현상 때문이기도 하다. 그래서 전자 수송층으로 Alq₃를 사용한 것이 전류 밀도가 더 높았으며, 그림 5(a)에서 보는 것과 같이 청색을 발광하는 TPD에서 강한 세기를 얻을 수 있었고, 전자 수송층으로 Beq₂를 사용한 그림 5(b)의 EL 스펙트럼은 강한 녹색과 약한 청색 스펙트럼을 나타낸 것이다.

3. 결 론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 백색층으로 사용되는 다양한 lanthanide metal complex, 정공 수송층과 발광층으로 사용되는 TPD, 그리고 전자 수송층으로 사용되는 Alq₃, Beq₂들의 에너지 준위를 조사하였으며 또한 이러한 물질들을 이용하여 여러 종류의 유기 전기 발광 소자를 제작하고 제작된 소자들의 전류밀도-전압 등의 전기·광학적 특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

상부 전극으로 사용한 Li:Al은 Al을 사용한 소자보다 구동 전압을 더 낮출 수 있었고, Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 소자가 Beq₂를 사용한 소자보다 구동 전압이 더 높았고 휘도 면에서도 Beq₂를 전자 수송층으로 사용한 것이 약 95 cd/cm²으로서 더 밝게 나왔지만 EL 스펙트럼의 세기는 Beq₂를 전자 수송층으로 사용한 것보다 삼색이 더 고르게 나타났다. 소자에 전류 밀도가 높지 못하고 시료의 순수도가 떨어져 높은 휘도를 얻을 수 없었다.

본 연구에서 얻은 lanthanide metal complex들의 energy band diagram은 기존에 보고서에서 보고되지 않은 실험 결과이다. 이 실험 결과를 이용해 각 유기물층의 전하 이동을 알 수 있었다. 즉, 전자 수송층으로 사용한 Alq₃와 Beq₂에서 Eu(TTA)₃(Phen)로 이동하는 것을 자세히 설명할 수 있었고, 상부 전극에서 전자 수송층으로 전자가 이동하는 것을 설명할 수 있었다. 이것으로 다른 전극이나 유기물을 본 연구에서 사용한 유기물과 접합시킬 때, carrier들의 이동과 상태를 쉽게 알 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 정통통신부 대학기초연구지원사업의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

(참 고 문 헌)

- [1] C. W. Tang, SID '96 DIGEST, 181(1996).
- [2] Yuj Hamada, and Takeshi Sanol, Appl. Phys. Lett. 71(23), 3338(1997).
- [3] Kido, J., Kohda, M., Okuyama, K. and Nagai, K. Appl. Phys. Lett. 61, 761(1992)
- [4] V. N. Savvateev, and M. Tarabia, Synthetic Metals. 85, 1269(1997).
- [5] Seizo Miyata, "Organic Electroluminescent Materials and Devices" (Gordon and Breach, (1997).
- [6] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, Appl. Phys. Lett., 65 (18) (1994) 2308.
- [7] S. Dirr, H. Johannes, J. Schobel, D. Ammermann, A. Bohler, W. Kowalsky, W. Grahn, SID DIGEST (1997) 778.
- [8] Y. K. Kim, S. W. Pyo, D. S. Choi, H. S. Hue, S. H. Lee, Y. K. Ha, H. S. Lee, J. S. Kim, W. Y. Kim, Synthetic Metals. (In press).