

희토류 금속 화합물을 이용한 유기 전기 발광 소자의 전기적 특성

Electrical Characterization of Organic Electroluminescent Devices utilizing Rare Earth Metal Complex

이한성*, 이상필*, 최돈수**, 김영관**, 김정수*

*홍익대학교 전기제어공학과 **홍익대학교 화학공학과

Han-Sung Lee*, Sang-Pil Lee*, Don-Soo Choi**, Young-Kwan Kim**, Jung-Soo Kim*

*Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.

**Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.

Abstract

Organic electroluminescent devices (OLEDs) have received a great deal of attention due to their potential application as full-color displays. Europium complexes are known as excellent red light-emitting materials for OLEDs since they show intense photoluminescence at around 612 nm with a narrow spectral bandwidth.

In this study, a novel europium complex, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ was synthesized and its photoluminescent and electroluminescent characteristics were also investigated with a device structure of ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})/\text{Alq}_3/\text{Al}$, where sharp emission at the wavelength of 615 nm has been observed. Details on the electrical properties of these structures will be also discussed.

1. 서 론

전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display; ELD)는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기시키는 자발광형 디스플레이이다. 유기 EL 디스플레이는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광형태이므로 휘도가 뛰어나다는 잇점을 갖고 있다. 유기 화합물에 의한 발광현상은 1960년대에 안트라센의 발광현상의 발견으로 시작되었으나, 1987년 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 유기 EL소자가 발표된 후 실용화를 목표로 연구개발이 더욱 활발히 진행되어 왔다. 유기물 또는 공액 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 발광 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작가능, 대량 생

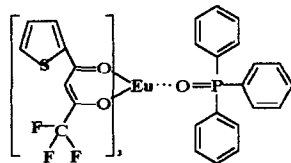
산 가능 등의 큰 장점을 갖고 있어 LCD에서 문제로 지적되고 있는 결점을 해결할 수 있어 차세대 디스플레이의 후보로서 주목받고 있다. 유기물 혹은 공액 고분자로 이루어진 발광 소자와 무기물로 이루어진 발광 소자의 성능을 비교하면, 인광 물질(phosphors) 계통의 무기물로 이루어진 EL 소자는 구동전압이 교류 200V 이상이 필요하고, 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 특히 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 그러나, 고분자 EL 소자는 표시 소자로 이용될 경우, 길이가 수 m 일 정도도의 대형화와 넓은 각도에서 볼 수 있는 평면화 및 화면을 구부릴 수 있는 곡면화가 용이하며, 휘도가 높은 것도 하나의 장점이다. 그러나, 유기물 또는 고분자 EL 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있으며, 특히 실용적인 디스플레이 소자로의 활용성이 검증되어야 할 필요가 있

다.[1][2][3]

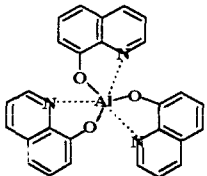
2. 실험 방법

2-1. 실험 재료

그림 1은 본 실험에서 사용한 물질들의 분자구조를 나타낸 것이다. 발광 물질로 사용한 물질은 란타넘 계열의 금속인 Europium을 가지고 그것의 착화합물 중의 하나인 $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$ [tris-(4,4,4-trifluoro-1-thienyl)-butane-1,3-dionate)-triphenyl phosphine oxide europium(III)]를 새로이 합성하여 전기발광 소자의 발광층으로서 사용하였다. 그리고 전자와 정공의 수송을 원활하게 하기 위하여 정공 수송층에 diamine 계열의 TPD [N, N'-bis-(3-methyl-phenyl)-N,N-bis-(phenyl)-benzidine)]를 전자 수송층에 금속 착화합물의 대표적인 Alq_3 [tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum]을 각각 사용하였다.



(a) $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$



(b) Alq_3



(c) TPD

그림 1. $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$, Alq_3 , TPD의 분자 구조.

2-2. EL 소자 제작

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 실험에서는 Europium complex만을 발광층으로 사용했을 때는 낮은 전하운반 특성과 양전극으로부터 전자와 정공이 균형적으로 주입되지 않아 휘도 및 효율이 크게 떨어졌다. 그래서, 전하의 균형적인 주입을 위해서 정공 수송층인 TPD와 전자 수송층인 Alq_3 를 사용하여 triple-layer 구조로 소자를 제작하였고 소자들의 단면도를 그림 2에서

보여주고 있다.[4][5]

하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide, Samsung Corning Co. Ltd) 기판을 사용하였고, 모든 유기물과 알루미늄(Al)은 동일한 조건에서 5×10^{-6} Torr의 진공도에서 진공 증착을 하였으며 소자의 면적은 25mm^2 이다.

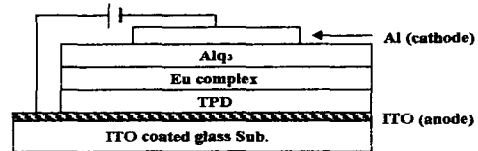


그림 2. 전기발광 소자의 구조.

3. 결과 및 검토

3-1. $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$ 의 UV/vis. 및 PL spectrum

표 1은 TPD, Alq_3 , $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$ 의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum을 조사하기 위해 석영 기판(quartz)위에 진공 증착한 후 UV/vis. 흡광도와 PL을 측정하였다.

	Absorbance $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Photoluminescence $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
TPD	358	405
Alq_3	280	520
$\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$	350	615

표 1. TPD, Alq_3 , $\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{TPPO})$ 의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum.

실험에서 사용한 Europium complex의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 측정하였으며, 측정 그림은 그림 3에 나타내었다. $\text{Eu}(\text{TfTA})_3(\text{TPPO})$ 의 PL 스펙트럼을 보면 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 2~4nm 정도로 매우 좁은 것을 알 수 있으며 PL의 emission peak가 615nm 정도로 red의 발광특성이 있음을 알 수 있다. 이것은 발광 색 순도가 훌륭하며, 컬러 필터가 필요하지 않음을 알 수 있음을 의미한다. 따라서, Eu complex를 사용하여 디스플레이에 응용할 수 있는 정도의 효율이 얻어진다면 평판 디스플레이의 적색 발광 물질로 가장 적

합한 물질임을 알 수 있다.

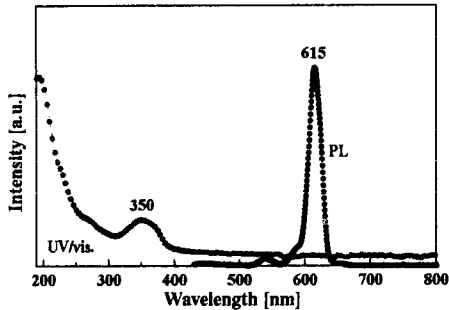


그림 3. $\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{TPPO})$ 의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼.

3-2. EL소자의 J-V 특성

Triple-layer 구조로 제작한 소자의 J-V 특성을 알아보기 위하여 각각의 물질을 ITO 기판 위에 막을 누적 한 후에 상부 전극으로 알루미늄(Al)을 동일한 조건으로 증착한 후 Keithley 238을 이용하여 J-V를 측정하였다. 소자의 구조는 glass substrate/ITO/HTL(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ /ETL(30nm)/Al 구조로서 발광층의 두께가 5nm, 10nm, 20nm일때의 소자의 전류밀도(J)와 전압(V)의 관계를 그림 4에 나타내었다.

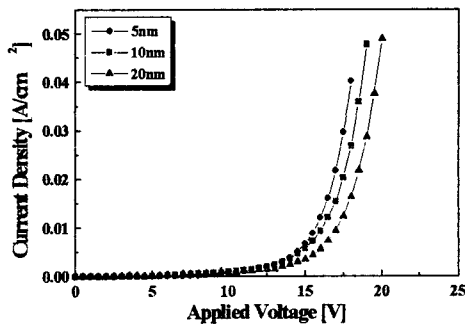


그림 4. TO/TPD(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})/\text{Alq}_3(30\text{nm})/\text{Al}$ 로 제작된 소자의 발광층의 두께 변화에 따른 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선.

3-3. Triple-layer 구조의 EL 특성

그림 5는 glass substrate/ITO/HTL(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ (5nm)/ETL(30nm)/Al의 구조로 제작된 소자의 EL 스펙트럼과 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ 의 박막으로 제작된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 소자의

EL 스펙트럼은 615nm로 PL 스펙트럼의 emission peak인 615nm와 동일함을 알 수 있었다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ 의 두께가 5nm, 10nm, 20nm로 제작된 소자 모두에서 동일하게 615nm의 파장이 나왔지만 두께가 두꺼워 질수록 스펙트럼의 강도가 약해짐을 알 수 있었다.

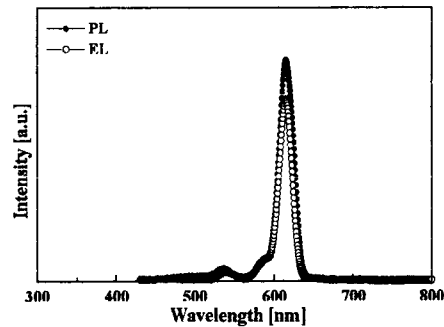


그림 5. ITO/TPD(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})(5\text{nm})/\text{Alq}_3(30\text{nm})/\text{Al}$ (open circle)의 EL 스펙트럼과 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ (solid circle)의 PL 스펙트럼.

3-4. EL소자의 J-V-L 와 L-J 특성

전압에 따른 전류와 휘도의 특성을 그림 6에 나타내었다. 휘도는 주입되는 전류와 전압이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 휘도는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ 의 두께가 5nm, 10nm, 20nm 일 때 18V의 전압에서 $32\text{cd}/\text{m}^2$, $24\text{cd}/\text{m}^2$, $11\text{cd}/\text{m}^2$ 를 각각 얻었다.

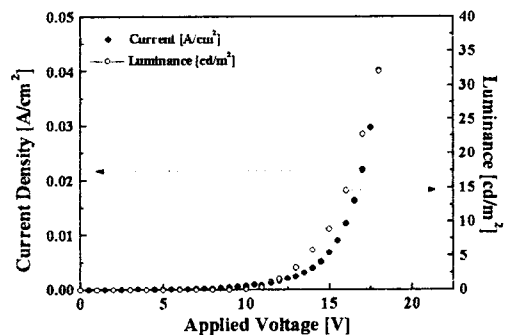


그림 6. ITO/TPD(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})(5\text{nm})/\text{Alq}_3(30\text{nm})/\text{Al}$ 로 제작된 소자의 J-V-L 특성.

발광층의 두께가 두꺼워 질수록 효율이 떨어짐을 알 수 있었는데 최대 휘도는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$ 의 두께를 5nm로 했을 때 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 $32\text{cd}/\text{m}^2$ 가 얻어졌다. EL power efficiency는 다음의

계산식에 의해 16V, 0.012A/cm²에서 2.3×10⁻² lm/W로 계산되었다.

$$\eta \text{ [lm/W]} = \pi \cdot L[\text{cd/m}^2]/J \cdot L$$

여기서, η , L, J, and V는 EL power efficiency, luminance, current density, 와 applied voltage를 나타낸다.

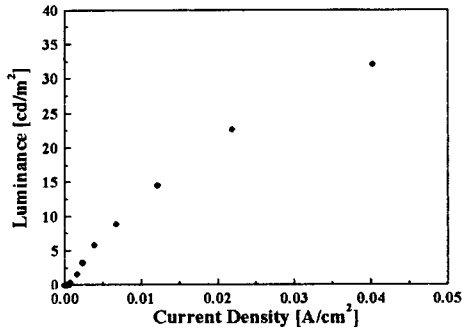


그림 7. ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)₃(TPPO)(5nm)/Alq₃(30nm)/Al로 제작된 소자의 L-J 특성.

전류밀도에 따른 휘도를 그림 7에 나타내었다. 휘도는 주입되는 전류에 비례하기 때문에, 전압에 따른 휘도의 의존은 전압에 따른 전류의 의존과 비슷하다.

4. 결론

본 실험에서는 새로운 휘발성의 Eu complex를 합성하였으며 적색 발광 특성이 있는 Eu(TTA)₃(TPPO)의 금속착물 박막을 진공증착법에 의하여 제작하였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다. Three-layered 구조로 제작된 소자로부터 615nm의 매우 예리한 파장을 가지며 Eu(TTA)₃(TPPO)의 두께가 5nm일 때 32cd/m²의 최대 휘도를 갖는 매우 순수한 적색을 발광하는 것이 조사되었다. 비록 실용적인 적용에는 충분하지 않지만 Eu(TTA)₃(TPPO)를 도펀트로 하여 적당한 호스트 물질에 도핑함으로써 휘도와 효율을 개선하기 위한 연구가 계속 진행되어 지고 있다.

감사의 글

본 연구는 ETRI(Electronics and Telecommunications Research Institute) 의하여 수행되었음

References

- [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] Lin Liu, "Europium complexes as emitters in organic electroluminescent devices", Synthetic Metals 91 (1997)
- [4] Yutaka OIIMORI, "Enhanced Emission from Europium Complex Utilizing Quantum-Well Structure in Organic Electroluminescent Device", Jpn, J. Appl. Phys. Vol. 37 pp. L798-801 1998.
- [5] Keizou Okada, "A novel red organic electroluminescent device using Eu complex as an emitting layer", Synthetic Metals 97 (1998)