

## 란탄계 금속 착화합물을 이용한 다양한 유기 전기 발광 소자의 연구

### A Study on the Various Organic Electroluminescent Devices Using Lanthanide Chelate Metal Complexes

표상우\*, 이한성\*, 이승희\*\*, 김영관\*\*, 김정수\*  
(Sang-Woo Pyo, Han-Sung Lee, Seung-Hee Lee, Young-Kwan Kim, Jung-Soo Kim)

#### Abstract

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 녹색 발광층으로 사용되는 terbium(Tb) complexes와 europium(Eu) complex, 정공 수송층으로 사용되는 TPD (N, N'-diphenyl-N, N'(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine), 그리고 전자 수송층으로 사용되는 Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), Beq<sub>2</sub>들의 UV/Vis. 흡광도와 PL 스펙트럼과 같은 광학적 특성을 조사하였으며 또한 이러한 물질들을 이용하여 다양한 종류의 유기 전기 발광 소자를 제작하고 제작된 소자들의 전류밀도-전압-조도 등의 전기·광학적 특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 다양한 ligand를 갖는 Tb complex들의 경우에도 EL 스펙트럼의 파장대 (wavelength)는 546nm~548nm의 녹색 발광을 하는 것을 알 수 있었고, 제작된 소자 중에서 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen)을 발광층으로 하고, TPD, 그리고 Beq<sub>2</sub>를 각각 정공 수송층, 전자 수송층으로 한 소자가 가장 낮은 구동 전압을 갖는다는 것을 확인하였으며 logJ-logV 특성에서도 모든 전계 구간에서 이러한 구조의 소자가 가장 높은 전류밀도를 나타냈으며 저 전계 구간에서 전류밀도 차이가 가장 컸다. 소자의 전류밀도와 휘도의 관계에 있어서는 제작된 네 종류의 소자 중 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)를 발광층으로 하고 TPD, 그리고 Beq<sub>2</sub>를 각각 정공 수송층, 전자 수송층으로 한 소자가 가장 휘도가 우수한 것을 알 수 있었다. 또한 red (europium complex), green (terbium complex), 그리고 blue (TPD) 색깔을 나타내는 유기 재료를 사용하여 한 소자에서 백색 소자를 제작하여 cyclic voltametric방법을 이용하여 각 유기 물질들의 에너지 준위를 조사하여, 각각의 소자들을 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)으로 자세히 설명하였다.

**Key Words(중요용어)** : Electroluminescence (EL), Space Charge Limited Current (SCLC), Energy Band Diagram, Cyclic Voltammetry.

#### 1. 서론

정보통신 분야에서 평판 표시소자 분야로서 가장 활발하게 연구되고 또한 상업화되어 시판되고 있는 분야는 Liquid Crystal Display (LCD)분야이다. 그러나 최근에 가격 및 성능 면에서 이에 견줄 만한 다양한 종류의 표시 소자에 관한 연구가 매우 활발해

지고 있으며 그 중에 하나가 유기 전기 발광 소자 (Organic Electroluminescent Devices : OLEDs)이다. 유기 전기 발광 소자는 최근 수년간 재료에 관한 연구가 급진전되면서 실용화 단계에 와 있으며 앞으로 LCD의 성능을 능가할 가능성이 있는 표시 소자로 주목받고 있다. 그 이유는 전기 발광을 이용한 소자는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있는 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 유기물 및 고분자를 이용하는 OLEDs는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한

\* : 홍익대학교 전기·제어공학과

\*\* : 홍익대학교 화학공학과

(서울시 마포구 상수동 72-1 홍익대학교, Fax:320-1110, E-mail: swpyo@eemd.hongik.ac.kr)

패턴 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점을 가지고 있기 때문이다. 한편 이러한 유기 전기 발광 소자에서 발광 물질로 사용되고 있는 재료들은 유기 금속 착화합물, 또는 유기 염료로서의 화학을 전공한 연구자들에게는 낯익은 물질들이다. 본 연구에서는 녹색 발광 특성이 있는 것으로 알려져 있는 terbium complex를 이용하여 진공 증착법(vacuum evaporation method)으로 그 박막을 제작하였으며 제작된 박막의 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 제작 방법

본 실험에서 사용한 물질은 란타넘 계열의 금속인 terbium과 Europium을 중심 금속으로 한 착화합물로서 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)과 Eu(TTA)<sub>3</sub>(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 Alq<sub>3</sub>(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 Bebq<sub>2</sub>(Bis(10-hydroxybenzo(h)quinolinato)beryllium)를 전자 수송층(electron transporting layer : ETL)으로 각각 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen), Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen), TPD, Bebq<sub>2</sub> 그리고 Alq<sub>3</sub>의 화학 구조를 나타낸다.

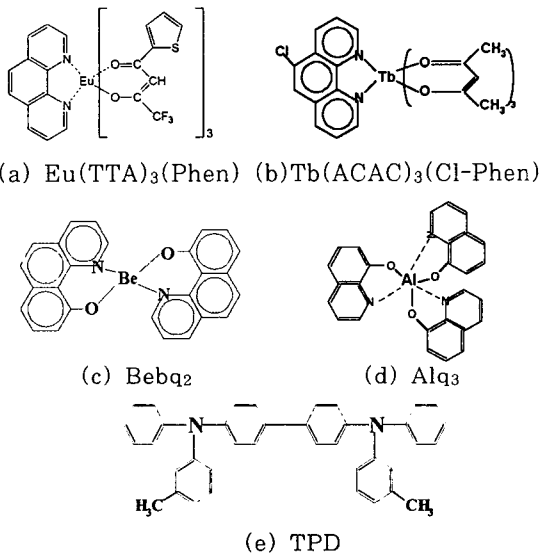


그림 1. 본 연구에서 사용한 물질의 분자 구조.

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.

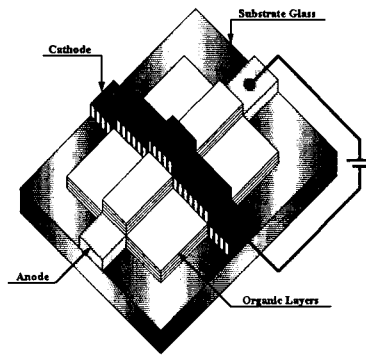


그림 2. 본 연구에서 사용한 유기 전기 발광 소자의 구조.

전기 발광 소자의 하부 전극은 ITO기판을 사용하였고 상부전극은  $1 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 진공도에서 진공 증착시킨 Li:Al (1:10)을 사용하였고, 그 위에 Al을 다 증착하여 Li의 산화 작용을 억제시켰다. 또한 모든 유기물 박막은 ITO기판 위에  $1 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 진공 조건에서 증착하여 제작하였으며, 이 때 유기물을 증착하기 위해 증탕의 원리로서 텅스텐 보트(tungsten boat) 위에 자체 설계한 알루미나(alumina : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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,  $\alpha$ -step profiler과 ellipsometry를 이용하여 각 유기물의 두께를 측정하였다. 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하

여 I-V특성 곡선을 얻을 수가 있었다. 이상의 모든 실험은 대기 중에서 측정한 것이다.

### 3. 결과 및 관찰

표 1에서 사용된 물질들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 발광층으로 사용된  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ ,  $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$ 과 TPD는 각각 적색, 녹색, 청색을 나타내며,  $\text{Alq}_3$ 와  $\text{Bebq}_2$ 는 녹색을 나타내지만 전자 수송층의 역할을 한다. 특히 란타계열의 두 물질  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ 와  $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$ 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 $\lambda_{\text{max}}$	PL $\lambda_{\text{max}}$	두께 Å
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$	350	612	60
$\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})$	276	548	300
$\text{Alq}_3$	280	519	300
$\text{Bebq}_2$	408	515	300
TPD	358	405	300

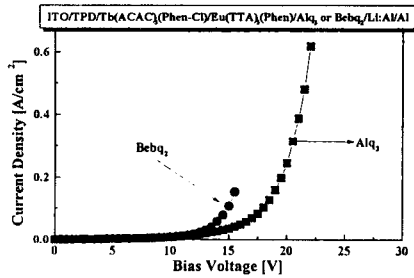


그림 3. 유기 전기 발광 소자의 전류 밀도(J)-전압(V) 특성 곡선.

소자 제작 후 J-V를 측정하여 그림 3과 같은 특성을 얻었다. 각각 전자 수송층으로  $\text{Alq}_3$ 와  $\text{Bebq}_2$ 를 바꾸가면서 특성을 조사하였으며, 전자 수송층으로  $\text{Alq}_3$ 를 사용한 소자가 전류 밀도는 높았지만 전자 수송층으로  $\text{Bebq}_2$ 를 사용한 소자가 더 구동 전압이 낮은 것을 관찰 할 수 있었다. 이에 대한 좀더 자세한 설명은 그림 6과 함께 설명 할 것이다.

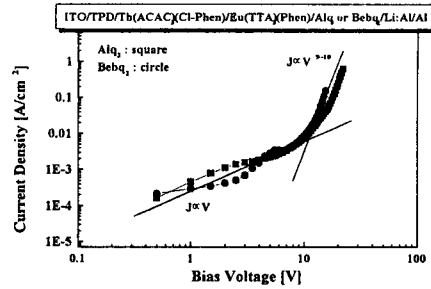
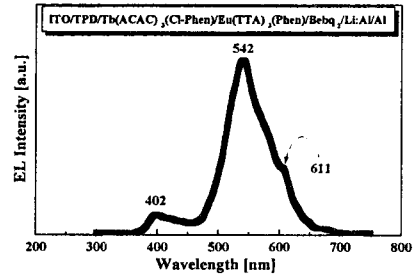
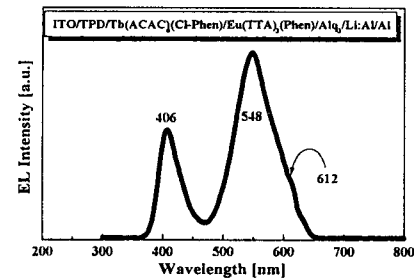


그림 4. 유기 전기 발광 소자의 log(J)-log(V) 특성 곡선.

그림 4는 bulk 상태에서 전자가 어떻게 이동하는 것을 알아보기 위해 전류밀도와 인가된 전압에 log를 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.



(a)



(b)

그림 5. 제작된 소자들의 EL 스펙트럼.

그림 5는 전자 수송층을 각각 Alq<sub>3</sub>와 Bebq<sub>2</sub>로 바꿔가면서 측정한 것이다. Alq<sub>3</sub>를 전자 수송층으로 사용한 소자는 녹색과 청색의 스펙트럼은 분명히 나타나지만 Bebq<sub>2</sub>의 그것은 청색의 스펙트럼이 잘 나타나지 않았다. 시각적으로 연한 분홍빛 백색을 얻음으로써 녹색의 스펙트럼에 적색의 스펙트럼이 강하게 존재함을 알 수 있었다.

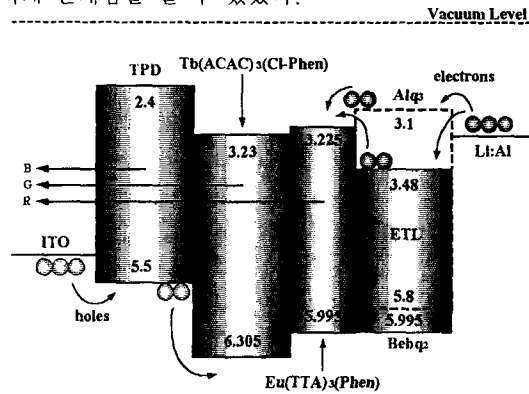


그림 6. 각 물질들의 에너지 밴드 다이어그램 (energy band diagram).

그림 6은 이상의 모든 실험을 설명할 수 있는 각 물질들의 에너지 밴드 다이어그램이다. Alq<sub>3</sub>가 Bebq<sub>2</sub>보다 전자 친화도(electron affinity)가 0.38 eV 높다. 이것은 상부 전극에서 Bebq<sub>2</sub>로 전자의 이동이 더 쉽다는 것을 보여 주고, 그 이유로 구동 전압이 더 빠르다는 것을 알 수 있었다. 하지만 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)의 전자 친화도가 3.225 eV로서 전자가 Bebq<sub>2</sub>에서 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)으로 이동하는 것(barrier : 0.225 eV)보다 Alq<sub>3</sub>에서 Eu(TTA)<sub>3</sub>(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 Alq<sub>3</sub>를 사용한 것이 전류 밀도가 더 높았으며, 그림 5(a)에서 보는 것과 같이 청색을 발광하는 TPD에서 강한 세기를 얻을 수 있었고, 전자 수송층으로 Bebq<sub>2</sub>를 사용한 그림 5(b)의 EL 스펙트럼은 강한 녹색과 약한 청색 스펙트럼을 나타낸 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 백색층으로 사용되는 다양한 lanthanide metal complex, 정공 수송층과 발광층으로 사용되는

TPD, 그리고 전자 수송층으로 사용되는 Alq<sub>3</sub>, Bebq<sub>2</sub>들의 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, Alq<sub>3</sub>를 전자 수송층으로 사용한 소자가 Bebq<sub>2</sub>를 사용한 소자보다 구동 전압이 더 높았고 휘도 면에서도 Bebq<sub>2</sub>를 전자 수송층으로 사용한 것이 약 95 cd/cm<sup>2</sup>으로서 더 밝게 나왔지만 EL 스펙트럼의 세기는 Bebq<sub>2</sub>를 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 유기물 층의 전하 이동을 알 수 있었다. 즉, 전자 수송층으로 사용한 Alq<sub>3</sub>와 Bebq<sub>2</sub>에서 Eu(TTA)<sub>3</sub>(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.

#### 참고 문헌

- [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.