

# 진공 증착법에 의하여 제작한 Europium complex 유기 박막 전기발광소자의 광학적·전기적 특성에 관한 연구

論 文

48C-5-2

## Studies on the Optical and the Electrical Characterization of Organic Electroluminescence Devices of Europium Complex Fabricated with PVD(Physical Vapor Deposition) Technique

李明鎬\* · 李漢星\*\* · 金永寬\*\*\* · 金正洙§

(Myung-Ho Lee · Han-Sung Lee · Young-Kwan Kim · 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. They are attractive because of their capability of multi-color emission, and low operation voltage. An approach to realize such device characteristics is to use active layers of lanthanide complexes with their inherent extremely sharp emission bands in stead of commonly known organic dyes. In general, organic molecular compounds show emission due to their  $\pi-\pi^*$  transitions resulting in luminescence bandwidths of about 80 to 100nm. Spin statistic estimations lead to an internal quantum efficiency of dye-based EL devices limited to 25%. On the contrary, the fluorescence of lanthanide complexes is based on an intramolecular energy transfer from the triplet of the organic ligand to the  $4f$  energy states of the ion. Therefore, theoretical internal quantum efficiency is principally not limited.

In this study, Powders of TPD,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  and  $\text{AlQ}_3$  in a boat were subsequently heated to their sublimation temperatures to obtain the growth rates of 0.2~0.3nm/s. Organic electroluminescent devices(OELD) with a structure of glass substrate/ITO/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})/\text{Al}$ , glass substrate/ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})/\text{Al}$  and glass substrate/ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})/\text{AlQ}_3/\text{Al}$  structures were fabricated by vacuum evaporation method, where aromatic diamine(TPD) was used as a hole transporting material,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  as an emitting material, and Tris(8-hydroxyquinoline)Aluminum( $\text{AlQ}_3$ ) as an electron transporting layer. Electroluminescent(EL) and current density-voltage(J-V) characteristics of these OELDs with various thickness of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  layer were investigated. The triple-layer structure devices show the red EL spectrum at the wavelength of 613nm, which is almost the same as the photoluminescent(PL) spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ . It was found from the J-V characteristics of these devices that the current density is not dependent on the applied field, but on the electric field..

**Key Words** : Electroluminescence(EL), Photoluminescence(PL), Trapped-charge-limited current(TCLC), Electron transporting layer(ETL), Hole transporting layer(HTL),  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$

### 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), 전계방출 디스플레이(Field Emission Display), 전기발광 디스플레이

(Electroluminescence Display) 등 여러 가지가 있으며, 이 중 전기발광을 이용하는 소자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. [1-3]

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

한편, 공액성 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 구동 전압, 박막형태 제조가능, 전기발광의 균일성, 패턴 형성의 용이성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작 가능 등의 많은 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자 전기발광 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있다. [4-5]

\* 正 會 員 : 弘益大 大學院 電氣制御工學科 碩士卒業

\*\* 正 會 員 : 弘益大 大學院 電氣制御工學科 博士課程

\*\*\* 正 會 員 : 弘益大 工大 化學工學科 助教授 · 理博

§ 正 會 員 : 弘益大 工大 電氣制御工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1998年 4月 22日

最終完了 : 1999年 3月 19日

현재 가장 널리 보급되고 있는 음극관(Cathode Ray Tube : 이하 CRT)은 밝기, 색상 등의 면에서 우수하지만 무겁고, 전력 소모가 많으며 부피가 너무 크다는 단점이 있으므로 향후 전력 소모가 작고 대형 화면화가 가능한 평판 표시 장치(flat panel display)로 대체되리라 예상되고 있다. [6]

그중 유기 전기 발광(EL) 소자는 1980년 후반에 Tang과 Vanslyke 등이 우수한 성능의 전기 발광 소자를 제작한 후 새로운 형태의 평판 디스플레이를 생산하는 기술로 응용할 수 있을 것으로 기대되어왔다. 이들의 연구는 적당한 유기 물질을 사용하여 발광층(emitting layer)과 전하 운반층(carrier transporting layer)로 구성된 다층막(multi-layer) 구조에 기초를 두고 진행되었다.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 경우  $\text{Eu}(\text{ligand})_3$ 이 휘발성이 없기 때문에 진공 증착을 할 수 없던 화합물을 불포화된 부분에 1,10-phenanthroline ligand를 결합시켜 배위(coordination)화 상태로 된 진공 증착이 가능하게 한 구조이며, 우수한 붉은 인광체(red phosphor)로 알려져 있다. [7-8]

본 연구에서는 유기 EL 제작의 일환으로 진공 증착법(PVD)에 의해  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 발광 물질로 사용하여 단층, 이중, 삼층의 발광 소자를 제작하여 각각의 발광 특성을 조사하였다. 발광 특성을 조사하기 전에 각각의 물질들의 UV/vis, 스펙트럼과 PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하여 성막이 잘되었는지를 확인하였고, 이를 토대로  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 300Å에서 50Å까지 두께를 변화해 가면서 I-V 특성 곡선, 휘도(luminance), EL(Electroluminescence) 스펙트럼 등을 조사하였고, 표면의 형태학(morphology)을 알아보기 위해서 원자력 현미경 검사(Atomic Force Microscope : 이하 AFM라 표기함)를 이용하여 표면을 조사하였다. 이러한 데이터(data)를 근거로 트랩전하 제한전류(Trap-Charge-Limited-Current : 이하 TCLC라 표기함)와 공간전하 제한전류(Space-Charge-Limited-Current : 이하 SCLC라 표기함) 그리고, 터널링(Tunneling) 특성을 알아볼 수가 있었다. 이의 연구는 외국에서는 활발히 진행되고 있으나, 국내에서는 처음으로 시도되는 것으로 그 의의가 있다고 본다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 성막물질 및 시편 제작

본 연구에서 사용한 성막물질은 란탄 계열의 금속인 Europium을 가지고 그것의 착화합물중의 하나인  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 새로이 합성하여 전기발광소자의 발광층으로서 사용하였다. 여기서 TTA는 첫 번째 리간드(ligand)로 사용되며, phen은 두 번째 리간드로 사용되었다. 그리고 전자와 정공의 운반을 원활하게 하기 위하여 정공 전달층(hole transporting layer : HTL)과 전자 전달층(electron transporting layer : ETL)을 사용하였으며 diamine 계열의 TPD를 정공 전달층으로, 금속 착화합물의 대표적인 전자 전달층 물질로 알려져 있는  $\text{AlQ}_3$ 을 전자 전달층으로 각각 사용하였다. 그림 1은

본 연구에서 성막물질로서 사용한  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ , TPD 그리고  $\text{AlQ}_3$ 의 분자 구조를 나타내고 있다.

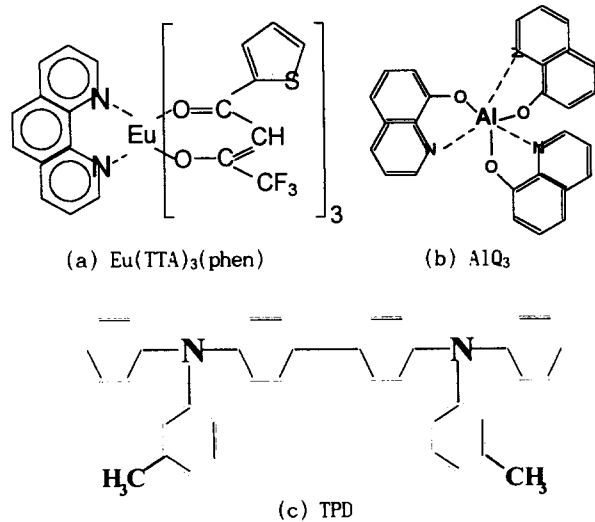
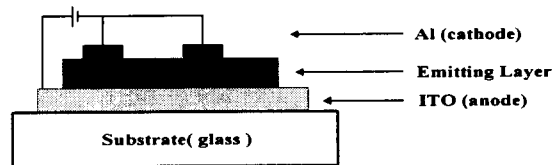


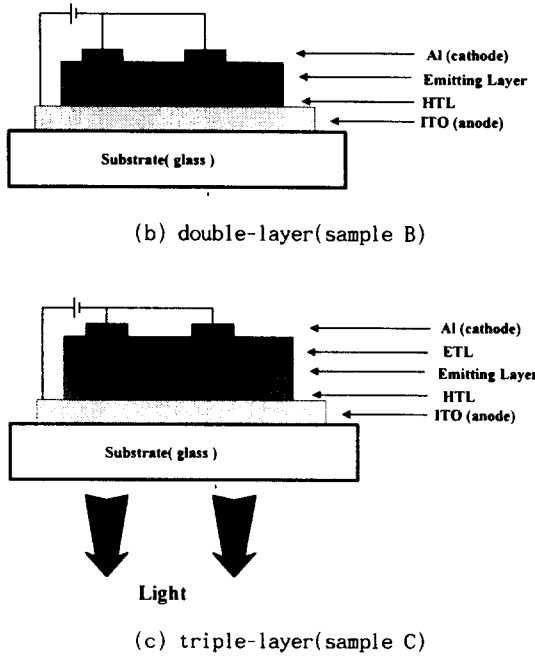
그림 1.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ , TPD 그리고  $\text{AlQ}_3$ 의 화학 구조.  
Fig. 1. The chemical structures of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ , TPD and  $\text{AlQ}_3$ .

본 연구에서는 광학적 특성을 측정하기 위한 시편과 전기적 특성을 측정하기 위한 시편의 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. UV/vis, 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼과 같은 광학적 특성을 측정하기 위해서는 석영(quartz) 기판을, EL 스펙트럼과 전류-전압(I-V) 특성 곡선과 같은 전기적 특성을 측정하기 위해서는 ITO(Indium-Tin-Oxide : sheet resistance  $30\Omega/\square$ ) 기판을 사용하였다.

그림 2에서는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 연구에서는 3가지의 구조를 제작하여 각각의 광학적 및 전기적 특성을 조사하였으며 첫 번째 구조는 발광층인  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 만으로 된 구조, 두 번째 구조는 정공 전달층을 추가하여 이중으로 된 구조, 그리고 세 번째 구조는 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)을 발광층(emitting layer)의 양옆으로 사용한 삼층으로 소자를 제작하였으며 이러한 소자들의 단면도를 보여주고 있다. 삼층 구조에서는 전자 전달층과 정공 전달층의 두께는 300Å으로 고정시키고 발광층(emitting layer)의 두께를 300Å에서 50Å으로 변화를 시키면서 소자를 제작하였다. 상부전극은  $1 \times 10^{-6}$ Torr의 진공도에서 진공 증착한 알루미늄(Aluminum)과 하부 전극은 ITO 기판을 사용하였으며, 전극 면적은  $4\text{mm}^2(2 \times 2\text{mm})$ 이다.



(a) single-layer(sample A)



(b) double-layer (sample B)  
 Emitting layer:  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ , HTL: TPD, ETL:  $\text{AlQ}_3$   
 그림 2. 전기적 측정을 위한 전기발광 소자의 구조.  
 Fig. 2. Schematic diagram of EL devices for the electrical measurement.

2.1 박막의 특성 평가와 측정

진공 증착법으로 제작한 다양한 박막들의 광학적 특성을 확인하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하였고, Perkin-Elmer Limited LS 50B를 사용하여 Photoluminescence(PL)를 측정하였으며,  $\alpha$ -step profiler를 이용하여 각 유기물의 두께를 측정하였다. 한편 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하여 I-V 특성곡선을 얻을 수 있었으며, Perkin-Elmer Limited LS50B를 이용하여 다양한 박막의 EL 스펙트럼을 얻었다. 여기서 얻은 단층, 이중 그리고 삼층의 I-V 특성곡선을 가지고 트랩전하 제한전류(trapped-charge-limited current : TCLC)와 공간전하 제한전류(space-charge-limited current : SCLC) 모델을 사용하여 설명하였으며, Fowler-Nordheim tunneling 특성을 계산할 수 있었다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1 각 물질들의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum 측정

그림 3은 TPD의 UV/vis. 흡광도 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 TPD 분자의 전자 전이를 한눈에 볼 수 있었다. 따라서 증착하는 과정 중에 TPD 분자가 분해되지 않고 박막 형성이 잘 되었음을 알 수 있었다.

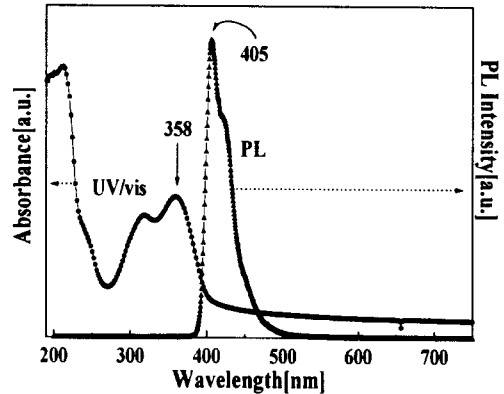


그림 3. TPD의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum.  
 Fig. 3. UV/vis. absorption and PL spectrum of TPD.

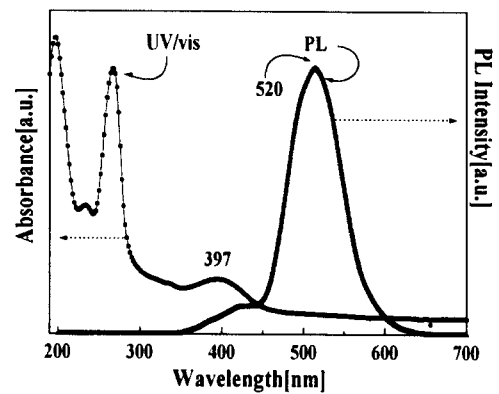


그림 4.  $\text{AlQ}_3$ 의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum.  
 Fig. 4. UV/vis. absorption and PL spectrum of  $\text{AlQ}_3$ .

그림 4와 5는 각각  $\text{AlQ}_3$ 과  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 그림 4와 5에서 UV/Vis. 흡광도 spectrum을 보면 흡수 피크들은 전부 유기물인 리간드에 의한 피크로서 Al이나 Eu 금속이온에 의한 흡수는 가려져 있음을 알 수 있다.

표 1은 본 실험에 사용한 시료들의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum의 데이터를 정리한 것이다.

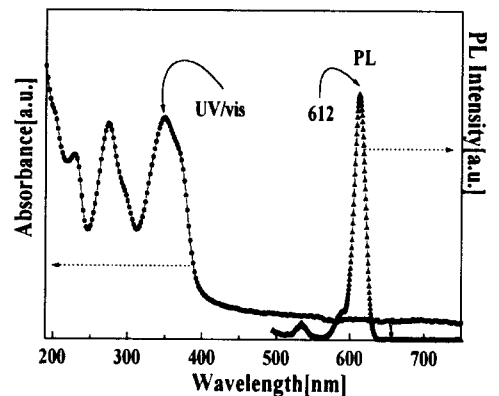


그림 5.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum.  
 Fig. 5. UV/vis. absorption and PL spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ .

표 1. UV/vis. 흡광도와 PL spectrum의 데이터.

Table 1 : UV/vis. Absorbance and PL spectrum data.

	Absorbance $\lambda_{max}$ (nm)	PL $\lambda_{max}$ (nm)
TPD	358	405
AlQ <sub>3</sub>	280	520
Eu <sup>3+</sup>	350	612

3.2 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 EL spectrum 측정

Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 착화합물을 발광층으로 하여 각각 다른 구조를 가진 3종류의 sample을 제작하여 그 소자의 EL spectrum을 측정하였다. Sample A(ITO/Eu(TTA)<sub>3</sub>(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)<sub>3</sub>(phen)(70nm)/Al)의 구조에서는 정공 전달층을 추가함으로써 sample A에서보다는 보다 강한 red 전기발광 특성을 보여 주었다. 끝으로 sample C(ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(30nm)/AlQ<sub>3</sub>(40nm)/Al)에서는 sample A와 B의 경우보다 훨씬 강하며 안정적인 red 전기발광 특성을 보여 주었으며 그 EL spectrum이 그림 6에 나와 있다. 이 때의 구동전압은 12V이었으며 이 EL spectrum의  $\lambda_{max}$ 는 613nm로 PL spectrum의  $\lambda_{max}$ 와 거의 동일함을 알 수 있었다. sample C가 sample A와 B보다 강한 red 전기발광을 보여줌을 알 수 있는 데 이것은 sample C가 안정적인 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)의 사이에 발광층을 첨가한 구조를 하고 있어 정공(hole)과 전자(electron)의 원활한 유입과 동시에 발광층(emitting layer)에서의 발광 재결합(radiative recombination)이 이루어져 단층 혹은 이층의 구조보다도 높은 휘도의 적색(red) 전기발광 특성을 나타내는 것으로 판단된다.[9]

그림 7에서는 삼층의 구조를 가지고 있는 sample C를 가지고 EL spectrum을 조사하였다. 여기서 위의 그림 8에서 보듯이 9V에서 turn-on되어 전압이 높을수록 전류의 흐름이 증가하는 것을 보아 전압이 높을수록 EL의 intensity도 증가함을 알 수 있다. 9V에서 turn-on이 되지만 너무나 약한 빛을 띄어 EL을 찍을 수가 없었고, 12V에서는 약한 intensity를 보이다가 17V에서는 최고의 intensity를 나타내고 있다.

3.3 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 J-V 특성

그림 8과 9는 각각 sample A, B, 그리고 C의 전류밀도-전압(J-V) 특성을 나타낸 것으로 알루미늄을  $1 \times 10^{-6}$  Torr에서 진공 증착하여 상부 전극으로 사용하였으며 Keithley 238을 이용하여 I-V 특성곡선을 얻은 후 전극 면적(2×2mm)으로 나누어서 J-V 특성곡선을 얻었다.

그림 8의 J-V 특성곡선을 비교하여 보면 sample B의 구조가 sample A의 구조보다 전류가 더 많이 흐름을 알 수 있다. 이것으로 보아 발광 면에서도 sample B가 더

발광을 잘한다고 볼 수 있다.

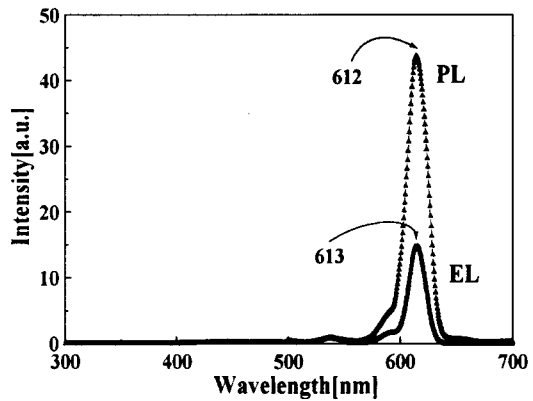


그림 6. (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(30nm)/AlQ<sub>3</sub>(40nm)/Al)의 구조를 갖는 sample C의 PL & EL spectrum.

Fig. 6. PL & EL spectrum of sample C having (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(30nm)/AlQ<sub>3</sub>(40nm)/Al) structure.

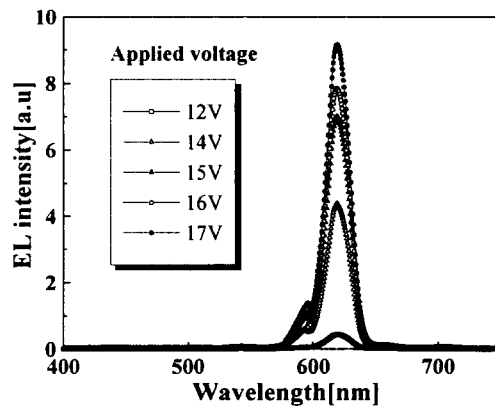


그림 7. (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(5nm)/AlQ<sub>3</sub>(40nm)/Al)의 구조를 갖는 sample C의 EL spectrum.

Fig. 7. EL spectrum of sample C having (ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(5nm)/AlQ<sub>3</sub>(40nm)/Al) structure.

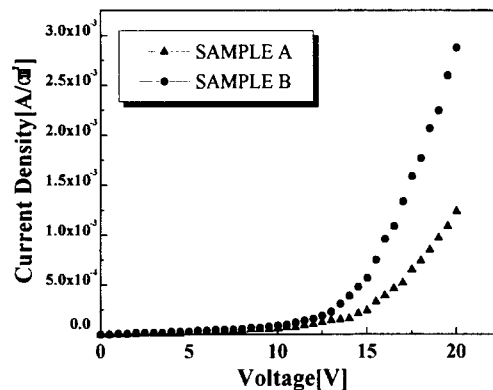


그림 8. Sample A와 B의 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선.  
Fig. 8. current density-voltage(J-V) characteristics of sample A and B.

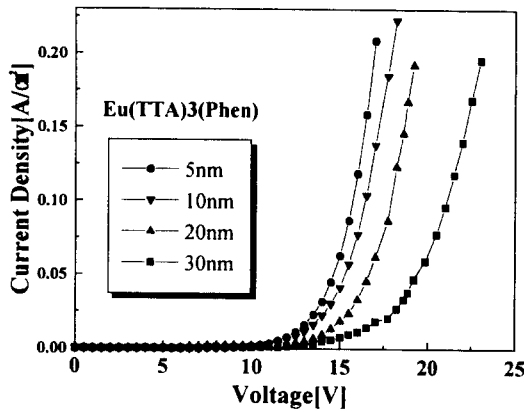


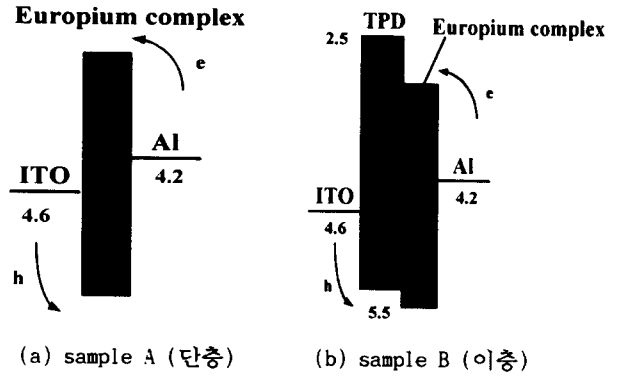
그림 9. Sample C의 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 두께에 따른 전류 밀도-전압(J-V) 특성곡선.

Fig. 9. Thickness dependence of the current density-voltage(J-V) characteristics of sample C.

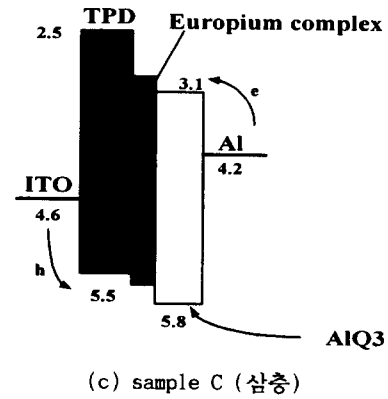
(ITO/TPD(30nm)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(30nm~5nm)/AlQ<sub>3</sub>(30nm)/Al)

그림 9를 보면 그림 8과는 전류의 흐름에 있어서 큰 차이를 보임을 확인할 수 있었고, 발광층인 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 두께를 30nm에서 5nm로 변화해 가면서 전기적인 특성을 조사하였다. 그림 9에서 보면 발광층의 두께가 얇아수록 turn-on voltage가 내려가고 흐르는 전류의 양도 증가하며 발광도 잘 함을 알 수 있다. 이는 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)의 삽입으로 전류의 흐름에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. [8] 이로부터 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 금속 착화합물은 전하 운반 특성이 좋지 않으며 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)내에서 정공(hole)과 전자(electron)가 만나서 발광 재결합(radiative recombination)을 하는 발광층(emitting layer)으로의 역할을 하고 있음을 알 수가 있었다.

그림 10은 sample A, B, 그리고 C의 구조에 대한 정성적인 에너지 준위 도식도(energy level diagram)이다. 이 그림에서 보면 sample C의 구조를 보면 양극과 음극에서 정공(hole)과 전자(electron)가 발광층(emitting layer)에 주입될 때에 각각 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)이 존재함으로써 정공이나 전자가 발광층(emitting layer)에 주입되는 단계에서의 계단과 같은 역할을 하며 따라서 정공(hole)과 전자(electron)가 발광층(emitting layer)으로의 주입을 용이하게 하여 sample C의 휘도(luminance)가 더욱 커지는 것으로 판단된다. [10]



(a) sample A (단층) (b) sample B (이층)



(c) sample C (삼층)

그림 10. Sample A, B, C의 에너지 준위 도식도.

Fig. 10. Energy level diagram of sample A, B and C.

### 3.4 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 logJ-logV 특성

그림 11과 그림 12는 sample A, B, 그리고 C의 전류 밀도-전압(J-V) 특성곡선으로부터 Trapped-Charge Limited Current(TCLC)와 Space-Charge-Limited Current 특성을 알아보기 위해서 x, y축의 scale을 logJ-logV로 바꾸어 plotting한 것이다.

그림 11과 그림 12를 비교해보면 저 전압구간(low-voltage)에서는 단층(single-layer)보다는 이층(double-layer) 구조의 sample B가 전류가 약간 잘 흐르는 것을 알 수 있는데, 이는 정공 전달층(HTL)의 삽입으로 인해서 전류가 더 원활하게 흐르기 때문인 것으로 판단되며, 고 전압구간(high-voltage)에서는 단층이나 이층의 구조에서 별다른 차이점이 없이 전류밀도(current density)가 급격히 증가하여  $J \propto V^8$ 와 같은 비례 관계가 성립함을 알 수 있었다.

그림 12는 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)을 발광층(emitting layer) 사이에 동시에 삽입하였을 때의 logJ-logV 특성 곡선이다. 그림 12에서 보는 바와 같이 sample C의 경우 저 전계 구간에서는 그림 11에서와 동일하게  $J \propto V$ 에 비례하는 ohmic 영역이 존재하며 이 때의 전류밀도는 sample A와 B에서 보다는 더욱 커진 것을 알 수 있으며, 이것은 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)이 삽입되어 정공(hole)과 전자(electron)의 이동이 자유로워 전류의 흐름을 끈 것으로 판단된다.

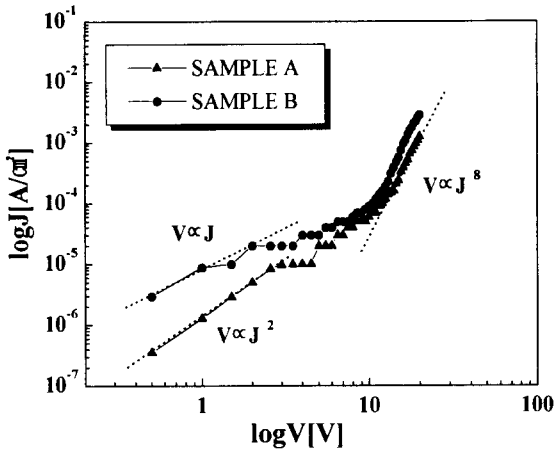


그림 11. Sample A와 B의 logJ-logV 특성곡선.  
Fig. 11. LogJ-logV curve of sample A and B.

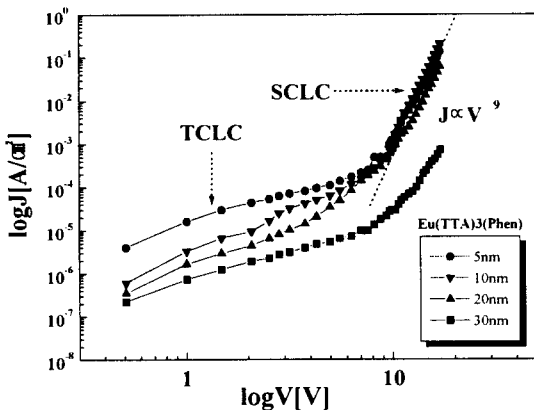


그림 12. Sample C의 logJ-logV 특성곡선.  
Fig. 12. LogJ-logV curve of Sample C.

한편, 그림 11과 그림 12에서 동일하게 저 전압구간에서는 전류밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하고 전압구간으로 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 trap등에 흐르는 전하들이 채워지게 되어 정공(hole)과 전자(electron)의 흐름을 억제하게 되며 따라서 낮은 전압에서는 낮은 전류밀도를 나타내게 된다. 그러나, 좀더 높은 전압이 가해지면 빈 trap이 거의 다 채워지기 때문에 효과적인 운반체 이동도(mobility)가 증가하여 전류가 서서히 증가하기 시작하고 충분히 높은 고 저압영역에서는 모든 trap이 다 채워져 전류의 흐름을 제한하는 trap은 사라지고 전류는 공간 전하 제한 전류(Space-Charge-Limited Current : SCLC) 특성에 의하여 전류가 급격히 증가하여  $J \propto V^9$ 의 비례관계를 나타내게 되는 것으로 보여진다. [10] 특히 그림 12에서 보듯이 그림 11에서와는 다르게 고 전압 영역에서 sample A와 B의 경우에는  $J \propto V^8$ 에 비례하지만, 전자 전달층(ETL)과 정공 전달층(HTL)을 동시에 삽입한 sample C의 경우에는  $J \propto V^9$ 에 비례함을 볼 수 있는데, 이것은 동시에 삽입한 전자 전달층(ETL)과 정공 전달층(HTL)에 의하여 전하의 이동이 보

다 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.5 다층 구조의 Field-I 특성 실험

다음의 그림 13는 그림 9의 다층 막의 두께에 따른 I-V 특성 곡선의 가로축 전압을 전계(electric field)로 다시 환산하여 플로팅(plotting) 한 것으로써 인가 전압으로 나타낼 때는 두께에 의존하는 그래프(graph)가 되었는데 전계로 표현을 하면 두께에 의존하지 않고 인가한 전계에 비례하는 그래프임을 확인할 수 있다.

그림 13는  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 두께를 300Å, 200Å, 100Å, 50Å의 4가지의 두께를 가지고 EL 소자를 제작하여 각각을 측정하여 전계로 플로팅(plotting) 한 그래프이다.

이 그래프에서 보듯 전계로 계산하여 정리하면 두께나 인가 전압에 의존하지 않고 유기물 층에 걸어준 전계에 의존함을 알 수 있다.

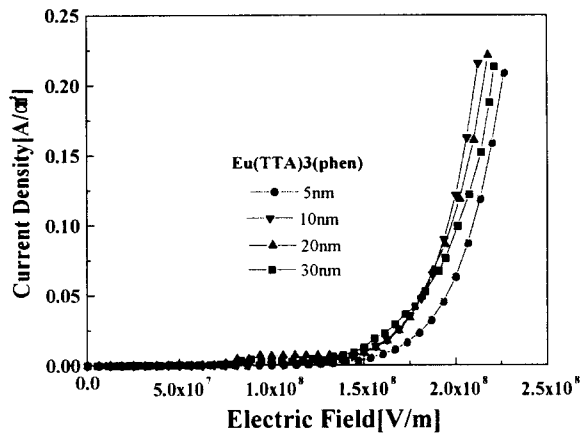


그림 13.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  박막의 두께에 따른 삼층 구조의 EL 소자의 전계(electric field)-전류(current density)의 특성 곡선.  
Fig. 13. The current density-electric field(J-F) characteristics for the OLED. (ITO/TPD(300Å)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})(300\text{Å} \sim 50\text{Å})/\text{AlQ}_3(300\text{Å})/\text{Al}$ )

### 3.6 Atomic Force Microscopy(AFM) 측정

AFM은 본 연구에 사용한 시료들의 표면 특성(morphology)을 알아보는 장치이다. 그림 14는 TPD,  $\text{AlQ}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 3차원의 이미지로 표면의 거칠기(roughness)가 확인할 수 있었다.

모든 시료는 세척한 quartz 위에 300Å으로 진공증착하여 측정하였는데, TPD는 거칠기가 약 20Å으로 성막이 잘 되었고,  $\text{AlQ}_3$ 의 다른 시료와는 달리 그래인(grain) 크기가 크게 나타남을 볼 수 있다. 일반적으로 전기적 특성은 grain 크기가 클수록 우수하다. 전기적 특성은 이동도나 전기전도도 등을 말하며, 보통 grain의 경계에서 산란 등이 일어나 캐리어(carrier)의 이동을 방해함으로써 전기적 특성을 떨어뜨린다. 이는  $\text{AlQ}_3$ 은 전자 전달층(ETL)으로 사용되고 있는데 다른 시료에 비해서 전자의 이동도가 빠르다는 것도 증명을 하고 있

다. 표면의 가장 높은 곳과 가장 낮은 곳의 차이를 나타내는 평균 거칠기(average roughness)는 30Å으로 TPD보다는 좀 거칠게 증착이 됨을 확인할 있었다. Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 3차원 이미지로 표면이 부드러운 것으로 증착이 용이함을 보여주고 있으며 표면의 평균 거칠기도 10Å 이내로 매우 부드러운 것으로 확인할 수 있었다.

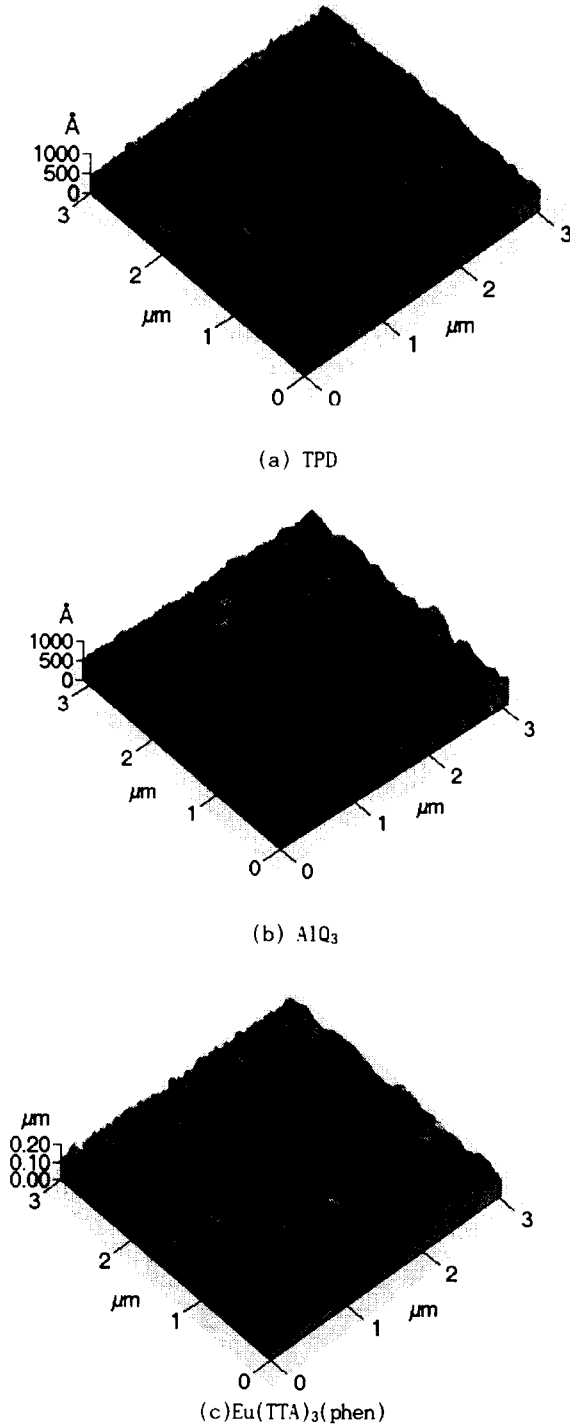


그림 14. TPD, AlQ<sub>3</sub>, Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 박막의 AFM Image (300Å).

Fig. 14. The AFM image of TPD, AlQ<sub>3</sub>, Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) Films (300Å).

### 3.7 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 tunneling 특성

EL 소자에 쓰이는 유기물은 온도에 의존하지 않아 100°C이하에서는 열 이온(thermal ion)에 의한 전하 주입에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이러한 전계의 의존적이며 온도에는 거의 영향을 받지 않는 EL 소자에 터널링 과정을 적용시켜 보자.

Fowler-Nordheim의 터널링 식은[11-13]

$$I = \frac{2.2e^3 V^2}{8\pi h \Phi_D d^2} \exp\left(-\frac{8\pi d}{2.96h_e V} (2m)^{1/2} \Phi_D^{3/2}\right)$$

이며 각각의 상수들을 계산하여 A와 k로 나타내면,

$$I = AF^2 \exp\left(\frac{-k}{F}\right)$$

I와 F의 관계를 이해하기 위해 좀 더 일반화된 수식인

$$I = F^2 \exp\left(\frac{-k}{F}\right)$$

를 사용하여 F<sup>2</sup>을 좌변으로 이항한 후 자연로그를 취해주면,

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) = -\frac{k}{F}$$

로 표시할 수 있다.

여기서, I는 전류이며, F는 전계, 그리고 k는 장벽(barrier)의 형태에 의존하는 파라미터(parameter)이다. 따라서 터널 전류(I)는 전계의 역수(1/F)에 비례해 감소(다시 말해 전계에 비례해 증가)하는 것을 알 수 있다.

그림 16는 단층과 이층 구조의 그래프이고, 그림 17은 삼층 구조의 EL 소자 중에서 특성이 가장 우수한 유기물(organic) 전체의 두께가 650Å 두께를 갖는 ITO/TPD/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)/AlQ<sub>3</sub>/Al 소자의 I/F에 대한 I/F<sup>2</sup>의 그래프를 나타낸 것이다. 예측한 것과 마찬가지로 실험 데이터와 Fowler-Nordheim 공식에 대입하여 구한 값(직선 부분)이 고전압에서 잘 맞음을 알 수 있다. 저전압 부분에서 데이터와 구한 값이 일치하지 않는 것은 약간의 열 이온(thermal ion) 방사가 전류치를 증가시킨 것으로 생각되어진다.

그러므로 더 정확한 분석을 하기 위해서는 위의 식과 더불어 열 이온 방사에 대한 Richardson-Schottky 식을 추가해야 할 것이다. [14]

$$j_{RS} = BT^2 \exp\left[\frac{-(\chi - \beta F^{1/2})}{kT}\right]$$

$$\beta = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}$$

여기서, j<sub>rs</sub>는 열 이온 방사에 의한 전류이며, B는 간략화한 상수, χ는 전극의 일함수와 유기 물질의 전도대의 에너지 차이를 의미한다.

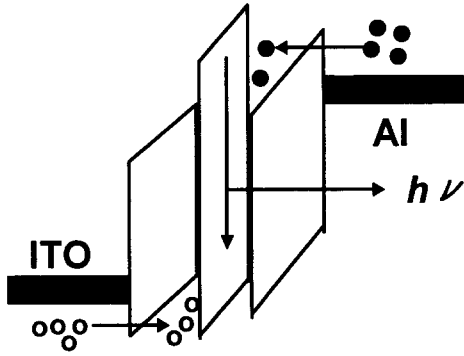


그림 15. Tunneling의 도식도.

Fig. 15. Schematic diagram of tunneling.

그림 16에서는 단층(single-layer)과 이중(double-layer)의 구조를 가지고 있는 sample A와 B의 tunneling 그래프(graph)를 보여주고 있다. 그림 16에서 보듯이 단층(single-layer)과 이중(double-layer) 구조를 가지고 있는 두 소자가 유사한 전압인 17V에서 tunneling이 일어남을 볼 수 있지만, 그림 17에서는 그림 16와는 달리 전자(electron)와 정공(hole)이 각각의 전달층(transporting layer)을 통해서 주입이 되어 보다 낮은 전압에서 tunneling은 일어나고 전압도 12V에서 일어남을 확인하였다.

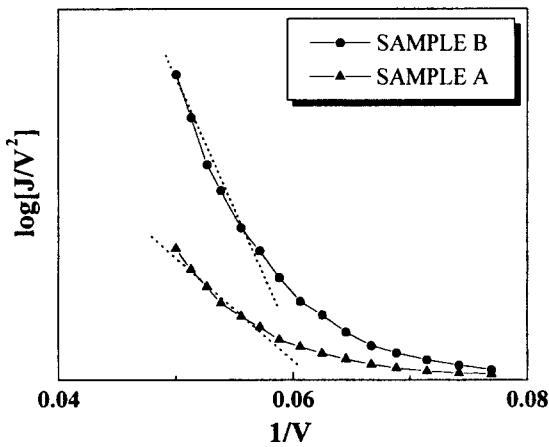


그림 16. Sample A와 B 구조에서의 tunneling 특성.

Fig. 16. Tunneling characteristics in the sample A and B.

이는 정공(hole)이 정공 전달층(HTL)에 의해서 잘 전달이 되지만, 전자(electron)는 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 층을 잘 통과 못하는 것으로 추정된다. 그래서 그림 17에서처럼 전자 전달층(ETL)과 정공 전달층(HTL)을 추가하였더니 tunneling 전압이 내려가고, 더불어 곡선의 기울기도 급격히 증가함을 보여주고 있다. 이 그림에서 그래프(graph)의 기울기가 더 급격하다는 말은 에너지 장벽(energy barrier)이 낮아지거나 아니면 밴드의 폭(band width)이 좁아지는 것을 의미하지만 이 부분은 보다 더 많은 연구가 필요하리라 생각된다. [15]

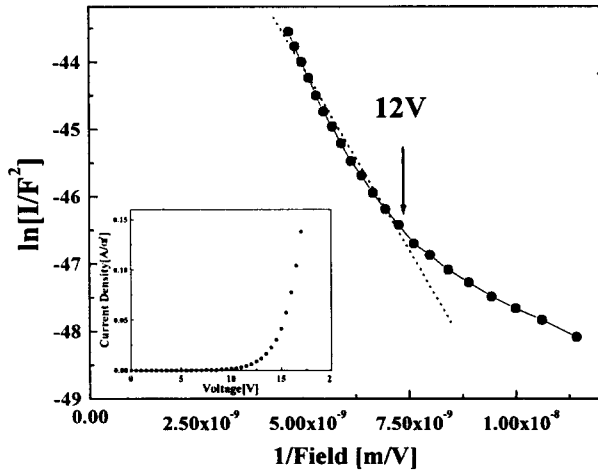
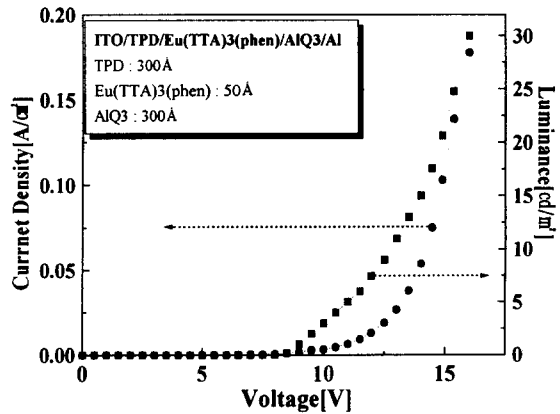


그림 17. Sample C구조에서의 tunneling 특성.

Fig. 17. Fowler-Nordheim plot for a OELD with a structure of a glass substrate/ITO/TPD(300 Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(50 Å)/AlQ<sub>3</sub>(300 Å)/Al.

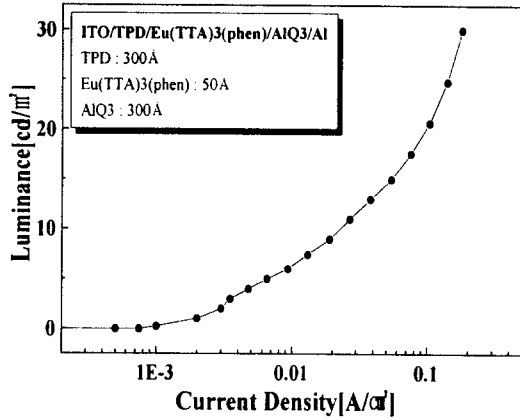
### 3.8 전류와 휘도 측정

EL 발광의 강도와 EL 소자에 흐르는 전류 밀도의 관계를 알아보기 위하여 전류 밀도와 휘도(Luminance) 실험을 하였다. 그림 18은 Keithley 238과 MINOLTA CHROMAMETER를 사용하여 지연 시간(delay time)을 5초로 하여 측정한 것이다. 삼층 구조에서 가장 밝은 휘도를 나타내는 발광층의 두께가 50Å인 경우에 대하여 전류와 휘도와의 관계를 연구하였다. 측정 결과 EL 소자에 흐르는 전류 밀도와 EL 발광 세기(emission intensity)는 거의 비례적으로 나타났다. 그림 18의 (a)를 보면, 전압이 약 10V가 되면 전류 밀도(current density)가 급격히 증가하고 이러한 전류 밀도의 증가로 인해 휘도가 증가함을 알 수 있다. 그림 18의 (b)는 전류 밀도와 휘도의 관계인데 turn-on이 되는 0.003 A/cm<sup>2</sup> 이상의 전류 밀도에서는 휘도가 선형적으로 증가하다가 17V에서 최대의 발광인 약 30cd/m<sup>2</sup>의 발광을 한다. 이때의 전류 밀도는 약 0.18A/cm<sup>2</sup>이다.



(a) 전압과 전류 밀도, luminance와의 관계.





(b) 전류 밀도와 luminance의 관계.

그림 18. 삼층 구조의 EL 소자에서 전압과 전류 밀도, luminance와의 관계.

Fig. 18. The voltage-current density-luminance characteristics of a glass substrate/ITO /TPD(300 Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(50 Å)/AlQ<sub>3</sub> (300 Å)/Al.

3.9 빛 발광 사진(photograph)

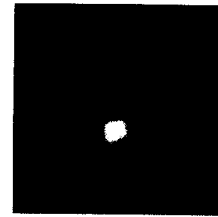
본 연구에서 제작한 EL 소자의 발광 모습을 사진으로 촬영을 한 것으로 단층, 이중, 삼층 구조의 세 가지로 각각 촬영을 하였다. 단층의 경우에는 비 발광을 하여 사진을 찍을 수가 없었으며, 이중 구조와 삼층 구조의 경우만 촬영을 하였다. 이중 구조의 EL 소자는 삼층 구조의 소자에 비하여 빛의 강도도 약하고 수명(life-time)도 길지가 않았으며, 삼층의 경우가 빛이 강하고 수명도 길고 모든 면에서 골고루 빛이 나왔다. 이는 이중의 경우에는 전자 전달층(ETL)이 없어 정공은 원활히 발광층(emitting layer)으로 유입이 되는 반면 전자는 유입이 잘 안되어 전자와 정공의 균형이 안되어 빛이 강도와 수명이 나쁜 것으로 평가된다. 그리고 이중 구조의 AlQ<sub>3</sub>의 발광 모습도 사진을 촬영하여 수록하였다.

다음 그림 19는 이중과 삼층의 발광 모습으로 전극의 면적은 2×2mm(4mm)이며 삼층의 경우에는 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 박막의 두께는 50Å일 때의 발광 모습이고, 그림 20은 삼층 구조의 EL 소자에서 발광층인 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 박막의 두께가 50Å 이하 일 때의 발광 모습으로 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)내에서가 아닌 AlQ<sub>3</sub> 박막에서 재결합이 일어나 녹색의 발광을 하는 모습이다. AlQ<sub>3</sub>의 최대 밝기는 300cd/m<sup>2</sup>이다. 발광층이 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)는 적색이고, AlQ<sub>3</sub>는 녹색이다.

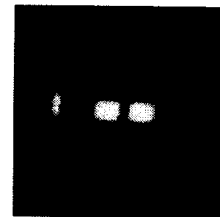
4. 결 론

본 연구에서는 새로이 합성한 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)을 가지고 단층, 이중 삼층 구조의 EL 소자를 제작하여 전기적·광학적 특성을 연구하였으며, 삼층의 구조에서 전공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)의 두께를 약 300Å

으로 고정시키고 발광층(emitting layer)의 두께를 300Å에서 50Å으로 조절하면서 최적의 조건을 결정하는 EL 발광 소자를 제작하였다.



(a) 이중 구조의 EL 소자 (ITO/TPD(300 Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(700 Å)/Al)



(b) 삼층 구조의 EL 소자 (ITO/TPD(300 Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(50 Å)/AlQ<sub>3</sub>(300 Å)/Al)

그림 19. EL 소자의 적색(red) 발광 사진.

Fig. 19. The photographs of the red emission of EL device.

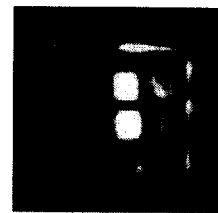


그림 20. EL 소자의 녹색(green) 발광 사진.

Fig. 20. The photographs of the green emission of EL device.

(ITO/TPD(300 Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)(50 Å)/AlQ<sub>3</sub>(300 Å)/Al)

본 연구에서는 PVD 진공 장비를 이용하여 0.5Å/sec의 느린 성장 속도로 석영(quartz) 기판 위에 TPD, Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen), AlQ<sub>3</sub>의 박막을 형성하여 광학적 특성인 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하여 성장 제작을 확인한 후  $\alpha$ -step을 이용하여 두께를 측정하였다. 또한 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) 박막의 PL, EL 스펙트럼을 측정하였고, 세 가지 Type의 전류-전압(I-V) 특성 곡선, 휘도 등을 각각 측정하였다. 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 새로이 합성한 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 광학적 특성인 UV/vis. 흡광도 측정으로 Eu<sup>3+</sup>에 의한 영향으로 350nm에서 최고의 피크(peak)를 나타냈다.

(2) 발광층(emitting layer)으로 사용한 Eu(TTA)<sub>3</sub>(p-

hen)의 물질은 이동도(mobility)가 나빠 단층이나 이중의 구조에서는 효과적인 발광을 얻지 못하고, 전공 전 달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)을 삽입한 삼층의 구조가 효과적인 발광을 확인할 수 있었다.

(3) Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 EL 스펙트럼은 PL 스펙트럼과 거의 동일한 613nm에서 예리한 최대 피크를 나타낸다.

(4) 삼층 구조의 EL 소자에서 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 두께가 50Å일 때가 가장 안정적인 발광을 하며, 문턱 전압(turn-on voltage)이 9V이고, 17V에서 최대 밝기가 30 cd/m<sup>2</sup>인 적색(red)의 발광을 얻었다.

(5) 삼층 구조의 EL 소자에서 불순물에 의해 작용한 공간 전하 제한 전류(SCLCs)에 의해 Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)의 두께에 무관하게 I가 V<sup>8-9</sup>에 비례함을 확인할 수 있었다.

(6) 삼층 구조의 EL 소자에서 Fowler-Nordheim의 터널링을 구한 결과 12V에서부터 터널링이 일어남을 확인하였다.

앞으로 발광층에 다른 물질을 도핑(doping)을 또는 전자와 전공의 주입을 균형 있게 하여 발광 효율(efficiency) 높이는 연구와 EL 소자의 수명(life-time) 및 발광 휘도, 그리고 발광 소자의 균일성, 패시베이션(passivation) 등을 개선하는 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구 지원과제(971-0305-034-2)에 의하여 수행되었음

### 참 고 문 헌

[1] 정태형, “전기 발광 고분자 소재 및 소자”, *Polymer Science and Technology*, Vol. 7, No. 6, 1996.

[2] C. W. Tang, “An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices”, *SID 96 DIGEST*, pp. 181-184, 1996.

[3] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vlegaar, “Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 68, No. 23, 1996.

[4] Lewis J. Rothberg, Andrew J. Lovinger, “Status of prospects for organic electroluminescence”, *J. Mater. Res.*, Vol. 11, No. 12, pp. 3174-3187, 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] Junji Kido, Wataru Ikeda, Masato Kimura and katsutoshi Nagai, “White-Light-Emitting Organic Electroluminescent Device Using Lanthanide Complexes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No.

3B, pp. L394-L396, 1996.

[8] Siegfried Dirr, Achim Bohler, Stefan Wiese, Hans-Hermann Johannes and Wolfgang Kowalsky, “Organic Light Emitting Diodes with Reduced Spectral and Spacial Halfwidths”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, No. 3B, pp. 1457-1461, 1997.

[9] S. Dirr, H.-H. Johannes, J. Schobel, D. Ammermann, A. Bohler, W. Kowalsky, “Vacuum-Deposited Thin Films of Lanthanide Complex : Spectral Properties and Application in Organic Light-Emitting Diodes”, *SID 97 DIGEST*, pp. 778-781, 1997.

[10] Eun-Mi Han, Lee-Mi Do, Noritaka Yamamoto and Masamichi Fujihira, “Study of Interfacial Degradation of the Vapor-Deposited Bilayer of Alq<sub>3</sub>/TPD for Organic Electroluminescent(EL) Devices by Photoluminescence”, *Chemistry Letters 1995*, pp. 57-58, 1995.

[11] V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest, M. E. Thompson, “A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 22, pp. 2954-2956, 1997.

[12] I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, No. 3, pp. 1656-1666, 1994.

[13] V. N. Savvate'ev, M. Tarabia, E. -Z. Farragi, H. Chayet, G. -B. Cohen, S. Kirstein, D. Davidov, Y. Avny, R. Neumann, “Space-charge limited current and electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs”, *Synthetic Metals*, Vol. 85, pp. 1269-1270, 1997.

[14] E. Etdedgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, “Band bending modified tunneling at metal/conjugated polymer interfaces”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 18, pp. 2705-2737, 1995.

[15] Xuezhong Jiang, Yunqi Liu, Xinqi Song, Daoben Zhu, “Multi-layer organic Light-Emitting Diodes”, *Solid State Communications*, Vol. 99, No. 3, pp. 183-187, 1996.

## 저자 소개



### 이 명 호 (李明鎬)

1970년 5월 5일생. 1997년 홍익대 공대 전기제어공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기제어공학과 졸업(석사).

Tel : (02) 855-2581

E-mail : lkiller@chollian.net



### 이 한 성 (李漢星)

1944년 7월 23일생. 1972년 명지대학교 전기공학과 졸업. 1981년 건국대학교 전기공학과 졸업(석사). 1999년 홍익대학교 전기공학과 박사과정. 현재 인천전문대 전기공학과

Tel : (032) 760-8703

E-mail : g98212104@wow.hongik.ac.kr



### 김 영 관 (金永寬)

1957년 9월 25일생. 1981년 서울대학교 화학교육학과 졸업. 1990년 미국 UCLA 화학과 졸업(이학박사). 현재 홍익대학교 화학공학과 조교수.

Tel : (02) 320-1646

E-mail : Kimyk@wow.hongik.ac.kr



### 김 정 수 (金正洙)

1936년 3월 28일생. 1960년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대학교 전기공학과 졸업(석사). 1985년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1990년 일본 공업대학 객원교수. 현재 홍익대학교 전기전자공학부 교수.

Tel : (02) 320-1620

E-mail : kimjs@wow.hongik.ac.kr