

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

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

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

#### 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/ $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Cl-Phen})/\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})/\text{Alq}_3$  or  $\text{Bebq}_2/\text{cathode}$  and the low work function metal alloy such as  $\text{Li:Al}$  was used as the electron injecting electrode(cathode). Device structure of glass substrate/ITO/TPD(30nm)/ $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Phen})(30\text{nm})/\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})(6\text{nm})/\text{DCM}$  doped  $\text{Alq}_3(10\text{nm})/\text{Alq}_3(20\text{nm})/\text{Li:Al}(100\text{nm})/\text{Al}(100\text{nm})$  was also fabricated and their EL characteristics were investigated, where  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$  and DCM doped  $\text{Alq}_3$  were used as red light-emitting materials. It was found that the turn-on voltage of the device with non-doped  $\text{Alq}_3$  was lower than that of the devices with doped  $\text{Alq}_3$  and the blue and red light emission peaks due to TPD and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$  with non-doped  $\text{Alq}_3$  were lower than those with DCM doped  $\text{Alq}_3$ . 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.

**Key Words(중요용어)** : Electroluminescence(EL), Space Charge Limited Currents (SCLCs), 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.<sup>8)</sup>

그러나 최근에 가격 및 성능 면에서 이에 견줄 만한 다양한 종류의 표시 소자에 관한 연구가 매우 활발해지고 있으며, 그 중에 하나가 유기 전기 발광 소자(Organic Electroluminescent Devices: OLEDs)이다.<sup>1)2)</sup> 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 자 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다.<sup>3)4)</sup>

\* : 홍익대학교 전기·제어공학과

\*\* : 홍익대학교 화학공학과

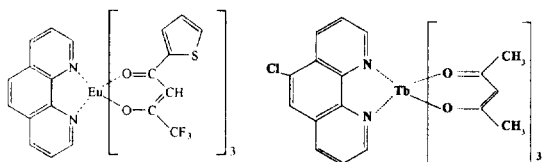
(서울시 마포구 상수동 72-1 홍익대학교, Fax:320-1110, E-mail: swpyo\_2000@yahoo.com)

2000년 1월 12일 접수, 2000년 4월 7일 심사완료

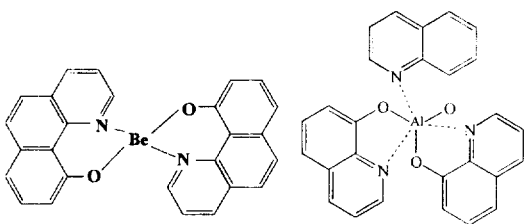
유기물 및 고분자를 이용하는 OLEDs는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점을 가지고 있기 때문이다. 한편 이러한 유기 전기 발광 소자에서 발광 물질로 사용되고 있는 재료들은 유기 금속 착화합물, 또는 유기 염료로서의 화학을 전공한 연구자들에게는 낯익은 물질들이다.<sup>6),7)</sup> 본 연구에서는 유기물을 이용하여 진공 증착법(vacuum evaporation method)으로 그 박막을 제작하였으며, 제작된 소자의 광학적 및 전기적 특성 등을 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 사용하였고,<sup>2),7),9)</sup> 적색의 빛을 얻기 위해 Alq<sub>3</sub>의 첨가물(dopant)로 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethyl-laminostyryl)-4H-pyran(DCM)을 사용하였다. 그리고 diamine계열의 N, N'-diphenyl-N, N'(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (TPD)는 정공 수송층(hole transporting layer: HTL)과 청색 발광층으로 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 tris(8-hydroxy-quinolino)aluminum(Alq<sub>3</sub>)와 Bis(10-hydroxybenzo[h] quinolinato)beryllium (Bebq<sub>2</sub>)를 전자 수송층(electron transporting layer: ETL)으로 각각 사용하였다.

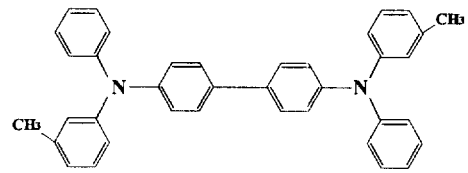


(a)Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen) (b)Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)

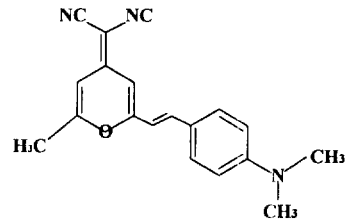


(c) Bebq<sub>2</sub>

(d) Alq<sub>3</sub>



(e) TPD



(f) DCM

그림 1. 본 연구에서 사용한 물질의 분자 구조.  
Fig. 1. The molecular structures of organic materials used in this study.

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>와 DCM의 화학 구조를 나타낸다.

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 위해서 indium-tin-oxide(ITO) 기판을 사용하였다. 그림 2는 전기적 특성을 측정하기 위한 전기 발광 소자의 구조이다.

전기 발광 소자의 하부전극은 ITO기판을 사용하였고, 상부전극은  $1 \times 10^6$  torr 이하의 진공도에서 진공 증착한 Li:Al과 Al을 사용하였다. 또한 모든 유기물 박막은 ITO기판 위에  $1 \times 10^6$  torr 이하의 진공 조건에서 증착하여 제작하였으며, 이 때 유기물을 증착하기 위해 중탕의 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. 상부 전극인 Li:Al 박막의 두께는 약 1000 Å으로 하였고, Al의 두께도 약 1000 Å으로 증착하였다. 소자의 면적은  $0.7 \times 0.3$  cm<sup>2</sup>로 제작하였다. 그림 2는 백색 유기 전기 발광 소자의 구조이다. 본

연구에서는 녹색을 얻기 위해 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)과 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen), 청색을 얻기 위해 TPD를 사용했고, 적색을 얻기 위해 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)과 DCM을 사용하였다. 특히 적색을 얻기 위한 재료로서 DCM을 Alq<sub>3</sub>에 도핑(doping)하여 사용하였다.

mitted LS50B를 사용하여 PL과 EL을 측정하였으며,  $\alpha$ -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 측정한 것이다.

3. 결과 및 관찰

표 1에서 사용된 물질들의 UV/vis, 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 발광층으로 사용된 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen), Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)과 TPD는 각각 적색, 녹색, 청색을 나타내며, Alq<sub>3</sub>와 Beq<sub>2</sub>는 녹색을 나타내지만 전자 수송층의 역할을 한다. 특히 란타계열의 두 물질 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)와 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Cl-Phen)는 PL 스펙트럼이 sharp함을 알 수 있었다. 표 1은 본 연구에서 사용된 물질들의 UV/vis, 흡광도 스펙트럼, PL 스펙트럼과 각 유기물 층의 두께를 나타낸다.<sup>9)</sup>

표 1. 사용된 물질들의 UV/vis, 흡광도 스펙트럼, PL 스펙트럼과 각 유기물 층의 두께  
Table. 1. The PL spectra, UV/visible absorption spectra and thickness of organic materials

	Absorbance $\lambda_{max}$	PL $\lambda_{max}$	두께 Å
Eu(TTA) <sub>3</sub> (Phen)	350	612	60
Tb(ACAC) <sub>3</sub> (Cl-Phen)	276	548	300
Alq <sub>3</sub>	280	519	300 or 200
Bebq <sub>2</sub>	408	515	300
TPD	358	405	300
Tb(ACAC) <sub>3</sub> (Phen)	273	546	300
DCM	480	562	.
DCM doped Alq <sub>3</sub>	.	.	100

(b) DCM이 도핑된 백색 유기 전기 발광 소자의 구조

그림 2. 본 연구에서 사용한 백색 유기 전기 발광 소자의 구조

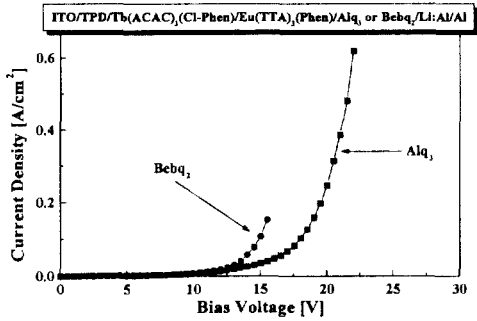
Fig. 2. A schematic diagrams of white-emitting OLEDs

첨가물을 삽입하지 않은 유기물 층의 두께는 ITO/TPD(300Å)/Tb complex(300Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)(60Å)/Alq<sub>3</sub> or Beq<sub>2</sub>(300Å)/Li:Al(1000Å)/Al(1000Å)이고, 도핑한 소자의 각 유기물층의 두께는 ITO/ TPD(300Å)/Tb complex(300Å)/Eu(TTA)<sub>3</sub>(Phen)(60Å)/DCM doped Alq<sub>3</sub>(100Å)/Alq<sub>3</sub>(200Å)/Li:Al(1000Å)/Al(1000Å)이다. 그러므로 각각 소자의 유기물 총 두께는 960Å으로 고정시켜 실험하였다.

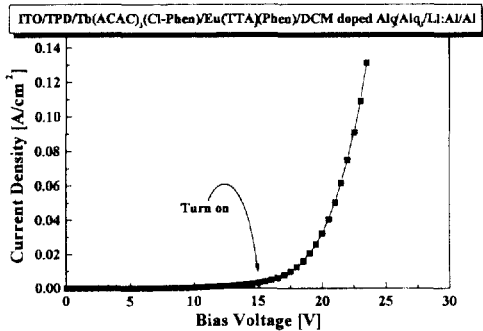
진공 증착법으로 제작한 박막의 광학적 특성을 측정하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis, 흡광도 스펙트럼을 측정하였고, Perkin-Elmer Li-

소자 제작 후 I-V를 측정하여 그림 3와 같은 특성을 얻었다. 각각 전자 수송층으로 Alq<sub>3</sub>와 Beq<sub>2</sub>를 바꿔가면서 특성을 조사하였으며, 전자 수송층으로 Alq<sub>3</sub>를 사용한 소자가 최대 전류 밀도는 높았지만 전자 수송층으로 Beq<sub>2</sub>를 사용한 소자가 더 구

동 전압이 낮은 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 Li:Al을 전극으로 사용했을 때, Alq<sub>3</sub>보다는 Bebq<sub>2</sub>가 에너지 장벽(energy barrier)이 더 낮기 때문이다. 그림 3(b)는 DCM을 Alq<sub>3</sub>의 첨가물(dopant)로 사용하여 제작된 백색 유기 전기 발광 소자의 J-V 특성 곡선을 나타낸 결과 값이다. 유기물 층이 모두 5층으로 제작되어 효율과 구동 전압(15~16 V)을 모두 저하시키는 작용을 하였다.



(a) 전류 밀도(J)-전압(V) 특성 곡선



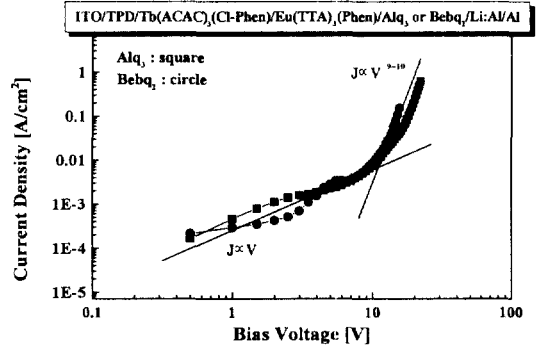
(b) DCM 도핑된 전류밀도(J)-전압(V)의 특성 곡선

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

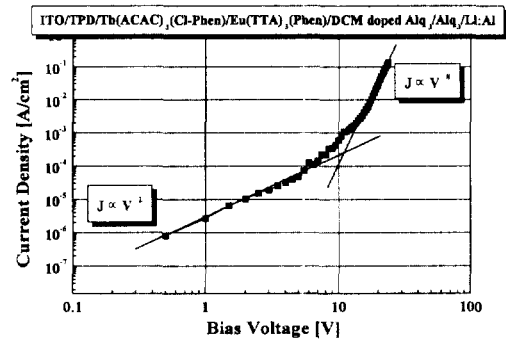
Fig. 3. The current density(J)-bias voltage(V) characteristics of OLEDs

그림 4는 벌크(bulk) 상태에서 분자내 전자의 이동도를 알아보기 위해 전류 밀도와 인가된 전압에 log를 취했다. 처음 전압을 인가한 저 전류 구간에서는 유기물들의 불순물과 트랩(trap)들에 의해 전하들이 포획되어지면서  $J \propto V^{1-2}$ 의 특성을 나타내

고, 점점 고 전류 구간으로 가면서 trap의 영향에서 벗어나 전류가 지수 함수적으로 증가하게 된다. 이것은 유기물들의 특징 중에 하나라고 볼 수 있다.



(a) log(J)-log(V)의 특성 곡선



(b) DCM 도핑된 log(J)-log(V)의 특성 곡선

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

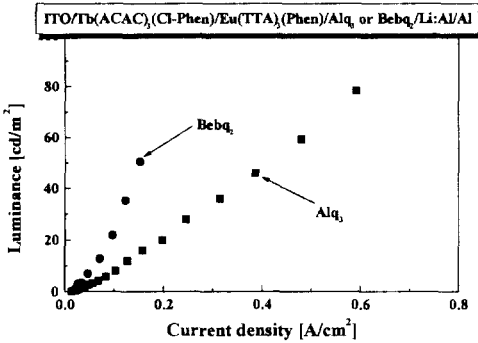
Fig. 4. The log(J)-log(V) characteristics of OLEDs

그림 5(a)는 도핑하지 않은 유기 발광 소자의 결과 값이다. Alq<sub>3</sub>을 전자 수송층으로 제작한 소자의 휘도가 Bebq<sub>2</sub>로 제작된 소자에 비해 상당히 높은 최대 휘도 값을 나타내고 있는데, 이는 전류 밀도의 차이라고 볼 수 있다. 하지만 동일한 전류 밀도에서는 Bebq<sub>2</sub>를 사용한 소자가 높은 휘도 값을 나타내었다. 휘도와 전류 밀도의 관계를 보여주는 그림 5(b)을 보면 Alq<sub>3</sub>을 전자 수송층으로 제작한 소자의 전류 밀도가 Bebq<sub>2</sub>로 제작된 소자 보다 크다는

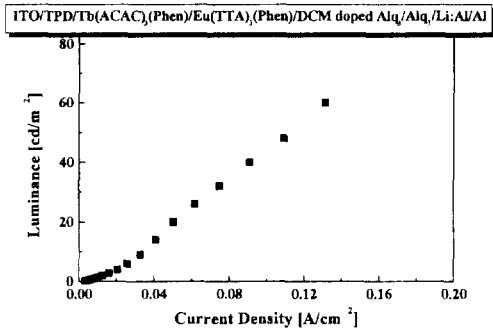
사실을 관측할 수 있다.

$$\eta [lm/W] = \pi \times \frac{L [cd/m^2]}{P_i [W/m^2]}$$

소비전력 효율 ( $\eta$ )은 주입된 전력의 세기 ( $P_i$ )와 휘도 ( $L$ )로 위의 식과 같이 표시할 수 있다. 백색 유기 전기 발광 소자의 소비 전력 효율 최대 값은 약 0.0064 lm/W이고, 그림 6(b)의 소자 또한 비슷한 소비 전력 효율을 얻을 수 있었다.



(a) 전류 밀도(J)-휘도(L)특성



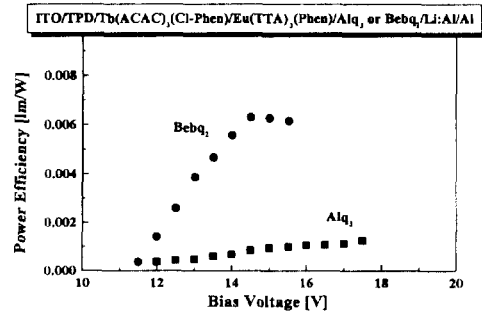
(b) DCM 도핑된 전류밀도(J)-휘도(L)특성

그림 5. 유기 전기 발광 소자의 전류 밀도(J)-휘도(L)의 특성

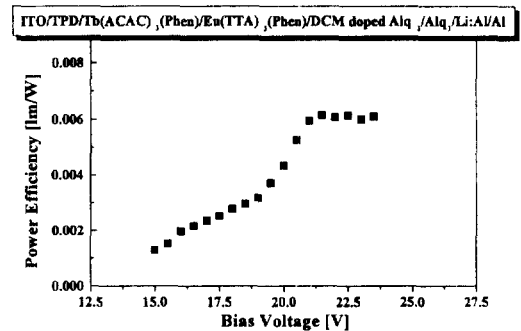
Fig. 5. The current density(J)-Luminance(L) characteristics of OLEDs

그림 6(a)는 도핑을 하지 않은 유기 전기 발광 소자의 소비 전력 효율이다. 그림 6과 같이 전자 수송층으로 Bebq<sub>2</sub>를 사용한 것이 Alq<sub>3</sub>를 사용한 소자보다 더 좋은 효율을 나타내고 있다.

하지만 적색 발광을 위한 DCM을 도핑한 소자와 도핑하지 않은 소자에서 좋지 않은 소비 전력 효율을 보이고 있다. 이것은 유기물 박막이 3층 이상 증착되면서 유기물과 유기물 사이의 계면에서 많은 전자들의 손실이 되고 있으며, 적색, 녹색 청색 각각의 층에서 발광을 일으키게 때문에 소비 전력 효율이 저하된다.



(a) 소자의 소비 전력 효율

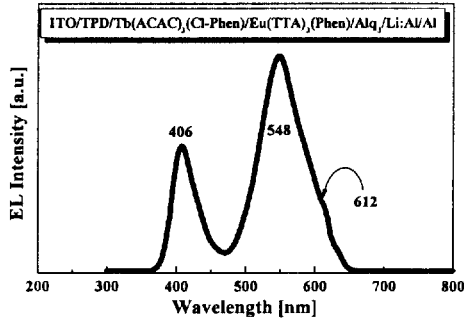


(b) DCM 도핑된 소자의 소비 전력 효율

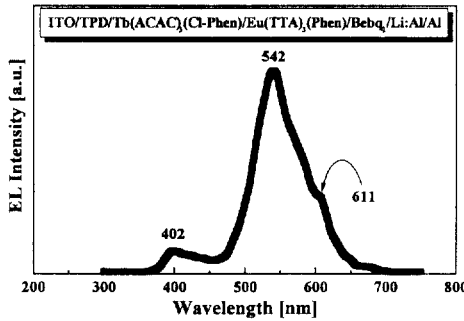
그림 6. 유기 전기 발광 소자의 소비전력 효율 특성  
Fig. 6. The power efficiency characteristics of OLEDs

그림 7(a)에 Alq<sub>3</sub>를 전자 수송층으로 사용한 소자는 녹색과 청색의 스펙트럼은 분명히 나타나지만 그림 7(b)에 Bebq<sub>2</sub>의 그것은 청색의 스펙트럼이 잘 나타나지 않았지만 저전압 구간에서는 시각적으로 인한 분홍빛 백색을 얻음으로써 녹색의 스펙트럼에 적색의 스펙트럼이 강하게 존재함을 알 수 있었다. 그림 7(c)는 첨가물 DCM을 Alq<sub>3</sub>에 삽입하여

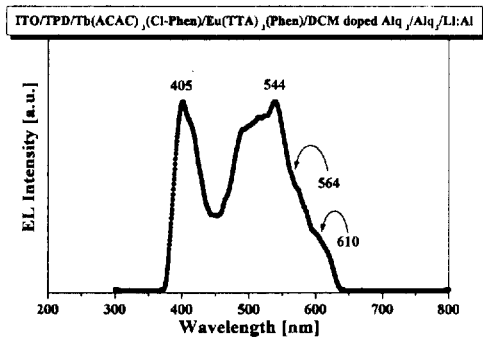
그 특성을 알아보았다. 비교적 청색과 녹색의 세기를 같게 할 수 있었지만, 적색은 여전히 낮은 세기의 값을 나타내고 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 7. 제작된 소자들의 EL 스펙트럼.

Fig. 7. The EL spectra of OLEDs

그림 8은 이상의 모든 실험을 설명할 수 있는 각 물질들의 CV 방법에 의한 에너지 밴드 다이어그램이다.<sup>3),5)</sup> Alq<sub>3</sub>는 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.

그림 8. 제작된 소자들의 에너지 밴드 다이어그램

Fig. 8. The energy band diagrams of OLEDs

그래서 전자 수송층으로  $Alq_3$ 를 사용한 것이 전류 밀도가 더 높았으며, 그림 7(a)에서 보는 것과 같이 청색을 발광하는 TPD에서 강한 세기를 얻을 수 있었고, 전자 수송층으로  $Bebq_2$ 를 사용한 그림 7(b)의 EL 스펙트럼은 강한 녹색과 약한 청색 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 8(b)는 DCM을  $Eu(TTA)_3(Phen)$ 에 도핑을 시켜 제작된 백색 유기 전기 발광 소자의 에너지 밴드 다이어그램이다. 그림 7(c)를 보면 그림 7(a)는 (b)보다 삼색이 고르게 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 DCM을 거치는 전자가  $Eu(TTA)_3(Phen)$ 을 통해  $Tb(ACAC)_3(Phen)$ 으로 쉽게 넘어갈 수 없기 때문이다. 즉, DCM이 트랩의 역할을 하고 있어 전자가 이동을 하다가 포획된다. 그러나 도핑을 하지 않은 백색 유기 발광 소자보다 높은 구동 전압을 가지는데 그것은 작은 전류로 전자가 TPD까지 이동하기가 어려워서 많은 높은 구동 전압이 요구되기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 백색 층으로 사용되는 다양한 lanthanide metal complex, 정공 수송층과 발광층으로 사용되는 TPD, 그리고 전자 수송층으로 사용되는  $Alq_3$ ,  $Bebq_2$ 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.

$Alq_3$ 를 전자 수송층으로 사용한 소자가  $Bebq_2$ 를 사용한 소자보다 구동 전압이 더 높았고 휘도 면에서도  $Bebq_2$ 를 전자 수송층으로 사용한 것이 약  $95 \text{ cd/cm}^2$ 으로서 더 밝게 나왔지만, EL 스펙트럼의 세기는  $Bebq_2$ 를 전자 수송층으로 사용한 것보다 삼색이 더 고르게 나타났다. 또한 소자의 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  $Alq_3$ 와  $Bebq_2$ 에서  $Eu(TTA)_3(Phen)$ 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, 전하들의 이동과 상태를 쉽

게 알 수 있을 것으로 기대되고, 백색 유기 전기 발광 소자의 가능성을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 동국대학교 양자기능반도체연구센터를 통한 한국과학재단의 우수연구센터 지원금에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] C. W. Tang, SID '96 DIGEST, 181(1996).
- [2] Kido, J., Kohda, M., Okuyama, K. and Nagai, K. Appl. Phys. Lett. 61, 761(1992)
- [3] V. N. Savvateev, and M. Tarabia, Synthetic Metals, 85, 1269(1997).
- [4] Seizo Miyata, "Organic Electroluminescent Materials and Devices"(Gordon and Breach, (1997).
- [5] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, Appl. Phys. Lett., 65 (18), (1994) 2308.
- [6] S. Dirr, H. Johannes, et. al., "Vacuum-Deposition Thin Films of Lanthanide Complexes: Spectral Properties and Application in Organic Light-Emitting Diodes", SID 97 DIGEST, (1997).
- [7] J. Kido, K. Nagai, "White-Lighting-Emitting Organic Electroluminescent Device Using Lanthanide Complex" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, (1996)
- [8] Takeda, Y. Karatani, H. Kishishita and H. Uede, Process. SPIE 386, "Advances in Display Technology III", 34 (1997).
- [9] Sang Woo PYO, Myung Ho LEE, Han Sung LEE, Jung Soo KIM and Young Kwan KIM, "Photoluminescent and Electroluminescent characteristics of Thin Films a Terbium Complex with Various Ligands Prepared Using with Vacuum Evaporation Method". JKPS, (35), pp. S173~S176, (1999)