

(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 OLEDs의 전기전도 및 발광 특성

Electrical Conduction and Emission Properties of (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) Single Layer OLEDs

문대규^{1,a}
(Dae-Gyu Moon^{1,a})

Abstract

We have fabricated single organic layer devices of the organolanthanide complex, terbium tris-(1-phenyl-3-methyl-4-(tertiarybutyryl)pyrazol-5-one)triphenylphosphine oxide [(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)] for the investigation of its light emission and electrical conduction properties. The thickness of (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) layer was varied to 60, 75, 95 nm. Mg and Ca layers were used for the cathode contact. The electrical conduction in the (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) single layer devices was dominated by the injection of electrons into the organic layer from the cathode. A higher current density at much lower voltages can be attained with Ca cathode because of the enhanced electron injection. The device shows very sharp emission at 548 nm. The FWHM of the strongest emission peak was 12 nm.

Key Words : OLED, Organolanthanide complex, (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO), Electron injection, Light emission

1. 서론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 양극과 음극 사이에 유기물이 놓여있어, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 유기물에서 재결합되어 빛이 생성되는 전계발광소자이다[1-3]. OLED는 광시야각, 고속응답, 낮은 구동전압 등의 우수한 특성으로 인하여 디스플레이용 소자로서 각광받고 있다[4]. 인광 OLED는 이론적인 내부 양자효율이 100 %이기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다[5-7]. 인광 OLED에는 Ir-complex, Pt-complex 등의 유기물을 이용하는 경우와 Eu-complex, Tb-complex 등의 란탄족 유기물을 이용하는 경우가 있다[7,8]. Ir-complex, Pt-complex 등을 이용하는 인광 OLED는 triplet에서 발광이 일어나는 반면, Tb complex, Eu-complex

등의 란탄족 유기물을 이용한 OLED는 triplet에서 금속으로 에너지 전달을 통하여 발광이 일어난다. 란탄족 유기물을 이용한 OLED는 이론적인 내부 양자효율이 100 %이며, 금속의 f 궤도가 리간드 환경으로부터 가려져 있기 때문에 여기상태에서 기저상태로의 천이가 분명하게 규정되어 있어 매우 좁은 발광 스펙트럼을 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 아직까지 란탄족 유기물을 이용한 OLED는 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 등을 사용함에도 불구하고 효율이 높지 않아[7,9,10], 이의 개선을 위해선 전하의 주입, 이동 특성 등에 관한 연구가 필요하지만 아직까지 많은 연구가 진행되지 않고 있다. 특히 Tb-complex를 이용한 단일층의 란탄족 유기물을 이용한 OLED의 전기적 특성 및 발광 특성에 대하여는 거의 알려져 있지 않다. 단일층 유기물을 이용한 OLED는 유기물 층으로의 전하 주입 기구, 전기전도에 책임이 있는 전하의 종류 등 전기전도 기구에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있어, OLED의 효율, 구동전압, 휘도 등의 특성을 향상시키는데 도움을 준다. 본 연구에서는 terbium tris-(1-phenyl-3-methyl-4-(tertiary-

1. 순천향대학교 신소재공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)
a. Corresponding Author : dgmoon@sch.ac.kr
접수일자 : 2006. 7. 26
1차 심사 : 2006. 8. 11
심사완료 : 2006. 8. 22

butyryl)-pyrazol-5-one)triphenylphosphine oxide [(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)]를 이용하여 단일층의 OLED를 제작하고, Mg, Ca 음극을 사용하여 단일층 OLED의 전기전도 특성 및 발광 특성을 조사하였다.

2. 실험

면저항 20 Ω/□의 ITO가 코팅되어 있는 유리 기판을 이용하였다. Photolithography 공정을 이용하여 ITO 양극 패턴을 형성한 후 세정액을 이용하여 세정하였다. 세정된 기판은 질소 분위기에서 건조시킨 후 유기물 및 음극의 증착을 위해 진공증착기에 장착하였다. 이 후 terbium tris-(1-phenyl-3-methyl-4-(tertiarybutyryl) pyrazol-5-one)triphenylphosphine oxide [(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)]를 진공증착을 이용하여 증착하였다. (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 층의 두께는 60, 75, 95 nm로 변화시켰다. 이 후 음극으로 Mg(10 nm)/Al(100 nm) 혹은 Ca(10 nm)/Al(100 nm)를 증착시켰다. Mg, Ca 층은 전자를 주입시키는 역할을 하며, Al 층은 Mg 및 Ca의 산화를 방지하기 위한 capping layer의 역할을 하도록 두껍게 증착시켰다. 음극 패턴을 형성하기 위해 shadow mask를 이용하였으며 이에

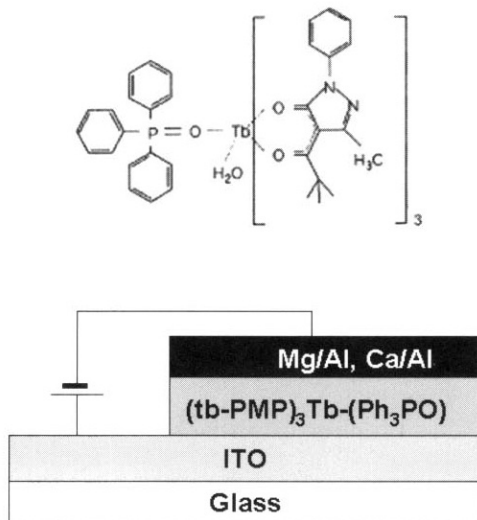


그림 1. ITO/(tb-PMP)₃Tb (Ph₃PO)/cathode의 화학 및 소자 구조.

Fig. 1. Chemical and device structures of the ITO/(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)/cathode device.

의해 만들어진 소자 크기는 0.2 x 1.0 cm² 이었다. 유기물과 금속 음극은 모두 1.5 x 10⁻⁶ torr의 base pressure에서 열증착 방식에 의해 증착하였다. 유기물 층의 증착 속도는 1 Å/s로 유지시켰으며, 금속 전극의 증착 속도는 2~3 Å/s으로 유지시켰다. 제작된 소자는 공기에 노출시키지 않고, 질소 분위기의 글러브 박스에서 밀봉하여, 소자 측정 시 공기 중의 수분과 산소의 영향을 최소화하였다. 소자의 전류 전압 특성은 Keithley 2400 source/meter를 이용하였으며, 휘도 특성은 보정된 포토다이오드 및 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다. 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼 또한 CS1000 spectroradiometer를 이용하여 측정하였다. 그림 1에 사용된 유기물의 화학 구조 및 소자 구조를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 층의 두께를 변화시켜가며 제작한 단일 유기물 층 OLED의 구동전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 유기물 층의 두께는 60, 75, 95 nm로 변화시켰다. 양극으로는 ITO를 사용하였으며, 음극으로는 Mg/Al을 사용하였다. Mg은 전자를 주입시키는 역할을 하며 Al은 Mg의 산화를 방지하는 capping layer로 사용

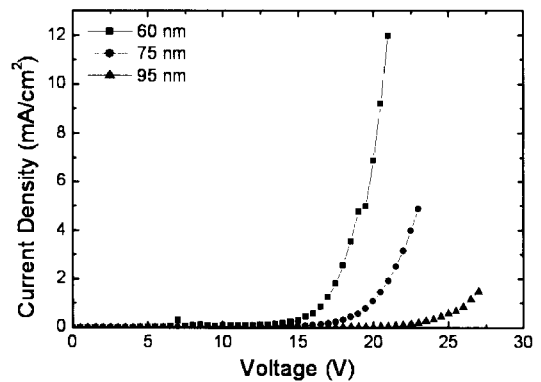


그림 2. (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 층의 두께를 변화시키며 제작한 단일 유기물 층 소자의 전압에 따른 전류밀도 변화.

Fig. 2. Current density variation as a function of voltage in the single organic layer devices with different thickness of (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) layer.

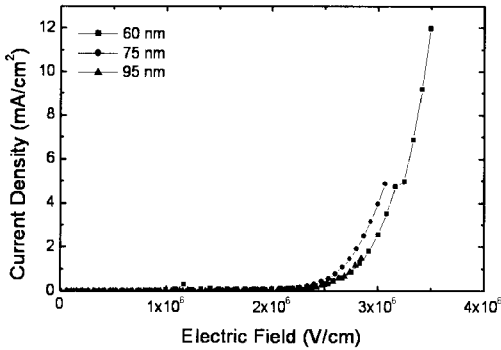


그림 3. (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 층의 두께를 변화시키며 제작한 단일 유기물 층 소자의 전기장에 따른 전류밀도 변화.

Fig. 3. Current density variation as a function of electric field in the single organic layer devices with different thickness of (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) layer.

하였다. 20 V의 구동전압에서 60 nm 두께의 소자는 6.9 mA/cm², 75 nm 두께의 소자는 1.1 mA/cm², 95 nm 두께의 소자는 0.03 mA/cm²를 나타내어, 유기물 층의 두께가 증가함에 따라 OLED의 전류밀도-전압 곡선은 전압이 높은 쪽으로 이동하여 같은 전류를 얻기 위한 전압이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 3은 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 층의 두께를 변화시켜가며 제작한 단일 유기물 층 OLED의 전기장에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 유기물 층의 두께는 60, 75, 95 nm로 변화시켰다. 1.1 mA/cm²의 전류밀도를 얻기 위한 전기장은 60 nm 두께의 소자의 경우 2.8 x 10⁶ V/cm, 75 nm 두께의 소자의 경우 2.7 x 10⁶ V/cm, 95 nm 두께의 소자의 경우 2.8 x 10⁶ V/cm를 나타내어, (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)을 단일층으로 이용한 OLED의 전기장에 따른 전류밀도 변화는 유기물 층의 두께에 따라 크게 변하지 않는 것을 알 수 있다. 단일층 OLED에서 전기전도는 공간전하제한(space charge limited) 혹은 주입제한(injection limited) 전도 메커니즘으로 구별된다[10-12]. 유기물 층과 전극과의 계면에서 생성되는 전하의 주입에 대한 에너지 장벽이 작을 경우 공간전하제한전류가 전기전도의 주요 메커니즘이 되고, 전기장에 따른 전류밀도는 전하의 이동도, 유기물 층의 두께에 따라 변한다[11,12]. 전하의 주입 에너지 장벽이 클 경우

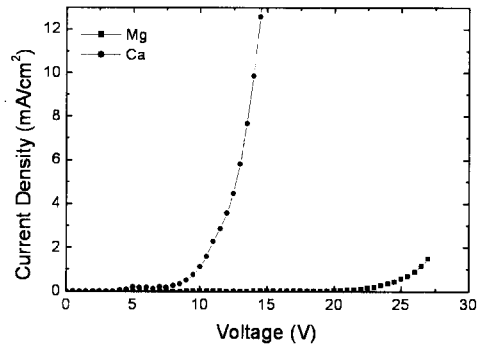


그림 4. Mg 및 Ca 음극을 사용하여 제작한 단일 층 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 소자의 전류밀도-전압 곡선.

Fig. 4. Current density - voltage curves of the (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) single layer devices with Mg and Ca cathodes.

전기전도는 주입제한전류에 의해 좌우되며 전류밀도는 에너지 장벽의 크기에 따라 변하며 유기물 층의 두께에 거의 무관하게 된다[10,12]. (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)는 에너지 금지대가 3.8 eV 이고, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 및 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위는 각각 6.4 eV와 2.6 eV로 알려져 있다[7]. ITO의 일함수는 4.3~4.8 eV 이며[13] Mg의 일함수는 약 3.7 eV 이기 때문에 [14] 정공 주입에 대한 에너지 장벽은 1.6~2.1 eV, 전자 주입에 대한 에너지 장벽은 약 1.1 eV로 아주 크고, 그림 3으로부터 전기장에 따른 전류밀도의 변화가 두께에 거의 무관한 것으로 보아 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 OLED는 전하의 주입이 주요한 전기전도 메커니즘으로 사료된다. 또한 전자의 주입에 대한 에너지 장벽이 정공의 주입에 대한 에너지 장벽보다 0.5~1.0 eV 작아 전자의 주입이 정공의 주입보다 쉽기 때문에 전자가 다수전하(majority carrier)인 것으로 사료된다.

그림 4는 Mg과 Ca을 음극으로 사용한 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 소자의 전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 유기물 층의 두께는 95 nm였다. Mg을 음극으로 사용한 소자는 1.1 mA/cm²의 전류밀도를 얻기 위한 전압이 26.5 V 인 반면, Ca을 음극으로 이용한 소자는 같은 전류밀도를 얻기 위한 전압이 10 V로, Ca을 음극으로 사용한 소자는 Mg을 음극으로 사용한 소자에 비

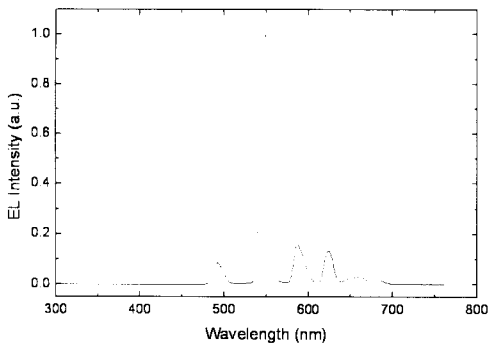


그림 5. Ca 음극을 사용하여 제작한 단일층 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 소자의 EL 스펙트럼.
Fig. 5. EL spectrum of (tb PMP)₃Tb-(Ph₃PO) single layer device with Ca cathode.

하여 구동전압이 크게 감소하였다. 그림 3에서처럼 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 OLED는 전자에 대한 주입 에너지 장벽이 정공에 대한 주입 에너지 장벽보다 작아 전자의 주입이 전류밀도를 결정하게 된다. Mg과 Ca의 일함수는 각각 약 3.7 eV 및 약 2.9 eV이고[14], (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)의 LUMO 준위는 2.6 eV이기 때문에[7], 전자의 주입에 대한 에너지 장벽은 Ca음극의 경우 약 0.3 eV, Mg 음극의 경우 약 1.1 eV가 되어, Ca을 음극으로 사용하는 경우 전자 주입 에너지 장벽이 Mg을 음극으로 사용하는 경우에 대한 전자 주입 에너지 장벽보다 작아, Ca을 음극으로 사용한 소자는 Mg을 음극으로 사용하는 소자에 비해 구동전압이 크게 감소하는 것으로 사료된다. Mg을 음극으로 사용한 소자는 높은 전압에서도 휘도가 높지 않은 반면, Ca을 음극으로 사용한 소자는 14 V에서 67 cd/m²의 휘도 및 0.67 cd/A의 효율을 나타내었다.

그림 5는 ITO/(tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO)/Ca/Al 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 소자의 EL 스펙트럼은 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 막의 PL (photoluminescence) 스펙트럼과 동일하였다. 스펙트럼에는 4개의 주요 피크가 있으며, 490, 548, 587, 625 nm에서의 피크는 각각 $^3D_1 \rightarrow ^3F_4$, $^3D_1 \rightarrow ^3F_3$, $^3D_1 \rightarrow ^3F_4$, $^3D_1 \rightarrow ^3F_3$ 전이로 인한 것이다[15]. 소자의 발광색은 548 nm에서의 강한 피크로 인하여 녹색이었으며, CIE (Commission International de l'Eclairage) 색좌표 값은 x=0.36, y=0.61이었다. 가장 강한 피크인 548 nm 피크의 FWHM (Full Width Half Maximum)은 12 nm로 Ir-complex 등의 triplet에서 발광이 일어나는 인광소자의 발광피크에 비해 매우 강하고 좁은 피크를 보였다[16].

4. 결론

본 연구에서는 (tb-PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 OLED를 제작하고, 이의 전기전도 특성 및 발광 특성을 조사하였다. 음극으로는 Ca 및 Mg을 사용하였다. 단일 유기물 층의 두께를 60, 75, 95 nm로 증가시키기에 따라 구동전압이 증가하였으나, 전기장에 따른 전류밀도의 변화는 유기물 층의 두께에 거의 무관하였으며 음극으로부터 유기물 층으로 전자의 주입이 주요 전기전도 메커니즘이었다. Ca을 음극으로 사용한 소자는 Mg을 음극으로 사용한 소자에 비해 훨씬 낮은 전압에서 높은 전류밀도를 얻을 수 있었으며, 이는 Ca의 일함수가 작아 전자 주입 에너지 장벽이 Mg보다 작기 때문이었다. (tb PMP)₃Tb-(Ph₃PO) 단일층 OLED는 14 V에서 67 cd/m²의 휘도 및 0.67 cd/A의 효율을 보였으며 548 nm에서 FWHM 12 nm의 강하고 좁은 발광 피크를 보였다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, "Light emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, Vol. 347, No. 11, p. 539, 1990.
- [3] 정봉희, 김상걸, 홍진웅, 이준웅, 김태완, "버퍼층과 음극에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성과 발광 효율", 전기전자재료학회논문지, 16권, 5호, p. 409, 2003.
- [4] N. Ibraraki, "Views on the present and future promise of OLED displays", SID'06 Digest, p. 1760, 2006.
- [5] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", Nature, Vol. 395, No. 10, p. 151, 1998.
- [6] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-

- transporting materials", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, p. 904, 2000.
- [7] S. Capecchi, O. Renault, D. G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P. J. Dobson, O. V. Salata, and V. Christou, "High efficiency organic electroluminescent devices using an organoterbium emitter", *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 21, p. 1591, 2000.
- [8] Z. Hong, C. Liang, R. Li, W. Li, D. Zhao, D. Fan, D. Wang, B. Chu, F. Zang, L. S. Hong, and S. T. Lee, "Rare earth complex as a high efficiency emitter in an electroluminescent device", *Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 16, p. 1241, 2001.
- [9] L. Huang, K. Z. Wang, C. H. Huang, D. Q. Gao, and L. P. Jin, "Synthetic and electroluminescent properties of two novel europium complexes with benzimidazole derivatives as second ligands", *Synthetic Metals*, Vol. 128, p. 241, 2002.
- [10] S. J. Knorzny, D. L. Smith, M. E. Galvin, and L. J. Rothberg, "Modeling the influence of charge traps on single-layer organic light-emitting diode efficiency". *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, p. 064509, 2006.
- [11] G. G. Malliaras and J. C. Scott, "Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, No. 10, p. 7426, 1999.
- [12] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, "Device model for single carrier organic diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, No. 12, p. 6319, 1997.
- [13] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, "Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 19, p. 2699, 1996.
- [14] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Wiley, p. 251, 1981.
- [15] J. J. Freeman and G. A. Crosby, "Spectra and decay times of the luminescences observed from chelated rare earth ions", *J. Phy. Chem.*, Vol. 67, No. 12, p. 2717, 1963.
- [16] M. A. Baldo, S. Lamansky, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 4, 1999.