

# Europium complex 박막의 전기적 광학적 특성에 관한 연구

## Studies on The Optical and Electrical Properties of Europium Complex

이명호    홍익대학교 전기제어공학과  
 표상우    홍익대학교 전기제어공학과  
 김영관    홍익대학교 화학공학과  
 이한성    인천전문대학 전기공학과  
 김정수    홍익대학교 전기제어공학과

Myung-Ho Lee    Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.  
 Sang-Woo Pyo    Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.  
 Young-Kwan Kim    Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.  
 Han-Sung Lee    Dept. of Electrical Eng., Inchun college.  
 Jung-Soo Kim    Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.

### Abstract

Electroluminescent(EL) devices based on organic materials have been of great interest due to their possible applications for large-area flat-panel displays, where they are attractive because of their capability of multicolor emission, and low operation voltage.

In this study, glass substrate/ITO/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)/Al(A), glass substrate/ITO/TPD/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)/Al(B) and glass substrate/ITO/TPD/Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen)/AlQ<sub>3</sub>/Al(C) structures were fabricated by vacuum evaporation method, where aromatic diamine(TPD) was used as a hole transporting material, Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) as an emitting material, and tris(8-hydroxyquinoline)Aluminum(AlQ<sub>3</sub>) as an electron transporting layer. Electroluminescent(EL) and I-V characteristics of Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen) with a various thickness were investigated. This structure shows the red EL spectrum, which is almost the same as the PL spectrum of Eu(TTA)<sub>3</sub>(phen). I-V characteristics of this structure show that turn-on voltage was 9V and current density was 0.01A/cm<sup>2</sup> at a dc operation voltage of 9V. Electrical transporting phenomena of these structures was explained using the trapped-charge-limited current model with I-V characteristics.

### 1. 서론

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 Panel), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display), 전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display) 등 여러 가지가 있으며, 이중 전기 발광(Electroluminescence)을 이용하는 소자는 현재 각광

를 받고 있는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 잇점을 가지고 있다.[1]

전기 발광 중에서도 지금까지는 무기물로 많은 연구가 실행되어 일부 상용화가 되었는데, 무기물은 구동전압이 높고(200V이상), 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 특히 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다.

한편, 공액성 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 전류 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 제작 가능 등의 많은 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자(polymer) EL 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있다.[2][3][4]

## 2. 실험 방법

### 2-1. 성막 물질

그림 1은 본 연구에서 사용한 물질들의 분자구조를 나타낸 것으로 자체 제작한  $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{phen})$ 과 전자 전달 물질인  $\text{AlQ}_3$ , 그리고 정공 전달 물질로 사용한 TPD의 분자 구조를 나타내고 있다. 여기서  $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{phen})$  complex는 EL 소자에서 emitting material(EM)로 사용하였다.

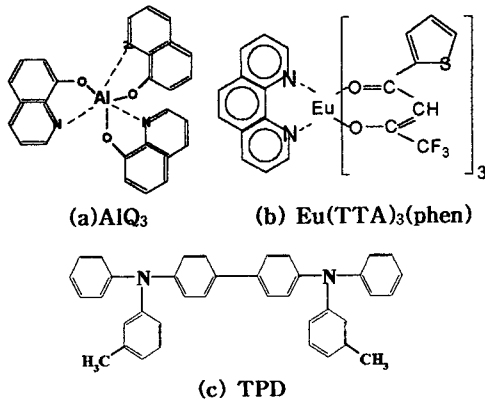


그림 1.  $\text{AlQ}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{phen})$ , TPD의 분자 구조.

### 2-2. EL cell의 구조

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 연구에서는 3가지의 구조를 제작하여 그 광 및 전기적 특성을 조사하였으며 첫 번째 구조는 발광 층인  $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{phen})$ 만으로 된 구조, 두 번째 구조는 정공 전달 층 물질을 첨가하여 이중층으로 된 구조, 그리고 세 번째 구조는 정공 전달 층과 전자 전달 층을 발광 층의 옆으로 사용한 삼중 층으로 소자를 제작하였으며 이러한 소자들의 단면도를 그림 2에서 보여주고 있다. 상부전극은  $1 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도에서 진공 증착한 알루미늄과 하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide ; sheet resistance ;  $15\Omega/\square$ ) 기판을 사용하였으며, 상부전극(전극 면적 ;  $2 \times 2\text{mm}$ )은 모두 알루미늄을 증착하여 사용하였다.

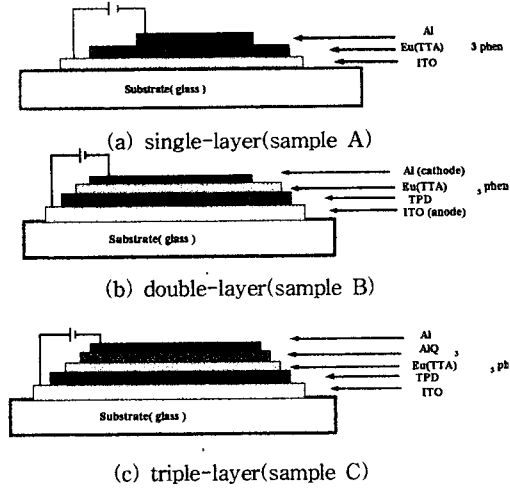


그림 2. 전기적 측정을 위한 전기발광 소자의 구조.

### 2-3. UV/vis. 및 PL, EL 측정

분자내의 전자 전이를 알아보기 위해서 각 물질에 대하여 UV/vis. spectrum을 HP 8452A를 이용하여 190nm에서 820nm까지 빛을 조사하여 흡광도를 측정하였고, 또 EL cell의 Photoluminescence(PL)와 Electroluminescence(EL)의 측정을 위해 Perkin-Elmer Limited LS50B를 사용하였으며, diode 특성을 알아보기 위한 전류-전압(I-V)특성 실험은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 17V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 0.5V씩 증가시키면서 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였으며, 제작된 각각의 박막의 표면 형상을 알아보기 위하여 Atomic Force Microscopy(AFM)를 이용하여 박막표면을 관찰하였다. Keithley 238 electrometer를 사용하여 얻은 I-V 특성곡선을 trapped-charge-limited current (TCLC) 모델을 사용하여 설명하였으며, Fowler-Nordheim tunneling 특성을 계산할 수 있었다.

## 3. 결과 및 검토

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

그림 3은 quartz 위에 진공 증착한  $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{phen})$  물질의 흡광도와 PL spectrum을 알아보기 위해서 막을 누적한 후에 흡광도를 PL을 측정하였다.

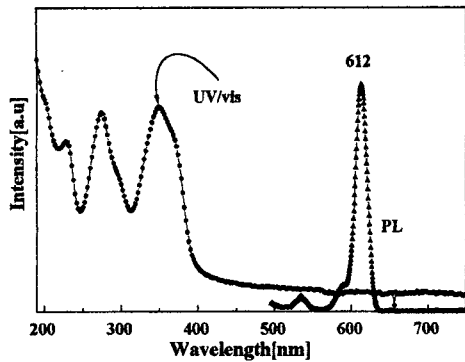


그림 3.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum.

그림3은  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 UV/vis. 흡수 spectrum과 PL spectrum을 나타내고 있다. 그림3에서 UV/Vis. 흡수 spectrum을 보면 흡수 피크들은 전부 유기물인 리간드에 의한 피크로서 Eu 금속이온에 의한 흡수는 가려져 있음을 알 수 있다. 그리고  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 PL spectrum을 보면 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 2~3nm 정도로 매우 좁은 것을 알 수 있었으며 PL의  $\lambda_{\text{max}}$ 가 614nm 근방으로 red 발광 특성이 있음을 확인할 수 있었다.

### 3-2. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 EL spectrum

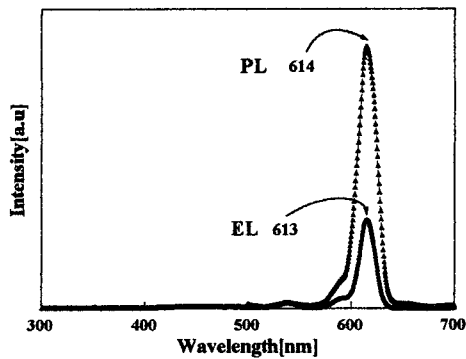


그림 4.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 EL spectrum.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  착화합물을 발광 층으로 하여 각각 다른 구조를 가진 3종류의 sample을 제작하여 그 소자의 EL spectrum을 측정하였다. Sample A(ITO/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})(100\text{nm})/\text{Al}$ )의 구조에서는 28V의 전압에서 아주 약한 red 전기발광 특성을 보이다가 사라져서 EL spectrum을 얻을 수 없었으며, sample B(ITO/TPD(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})(70\text{nm})/\text{Al}$ )의 구조에서는 정공 전달층을 첨가함으로써

sample A에서보다는 보다 강한 red 전기발광 특성을 보여 주었다. 끝으로 sample C(ITO/TPD(30nm)/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})(30\text{nm})/\text{AlQ}_3(40\text{nm})/\text{Al}$ )에서는 sample A와 B의 경우보다 훨씬 강하며 안정적인 red 전기발광 특성을 보여 주었으며 그 EL spectrum이 그림 4에 나와 있다. 이 때의 구동전압은 12V이었으며 이 EL spectrum의  $\lambda_{\text{max}}$ 는 613nm로 PL spectrum의  $\lambda_{\text{max}}$ 와 거의 동일함을 알 수 있었다. sample C가 sample A와 B보다 강한 red 전기발광을 보여줌을 알 수 있는데 이것은 sample C가 안정적인 정공 전달 층과 전자 전달 층의 사이에 발광 층을 첨가한 구조를 하고 있어 정공과 전자의 원활한 유입과 동시에 발광 층에서의 발광 결합(radiation recombination)이 이루어져 단층 혹은 이중층의 구조보다도 높은 휘도의 red 전기발광 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

### 3-3. EL 소자의 J-V 특성

각각의 물질을 ITO 기판 위에 막을 누적 한 후에 diode의 특성을 알아보기 위해서 상부 전극으로 Al을 증착한후 Keithley 238을 이용하여 I-V를 측정하였다.

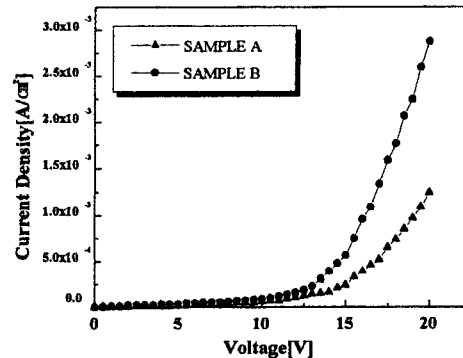


그림 5. Sample A와 B의 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선.

그림 5의 J-V 특성곡선을 비교하여 보면 sample B의 구조가 sample A의 구조보다 전류가 더 많이 흐를 수 있다. 이것으로 보아 발광 면에서도 sample B가 더 발광을 잘한다고 볼 수 있다.

그림 6을 보면 그림 5보다 전류의 흐름에 있어서 큰 차이를 보임을 확인할 수 있었고, 이는 정공 전달 층과 전자 전달 층의 삽입으로 전류의 흐름에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 이로부터  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  금속 착화합물은 전하운반 특성이

좋지 않으며  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  내에서 정공과 전자가 만나서 발광 결합을 하는 발광 층으로의 역할을 하고 있음을 알 수가 있다.

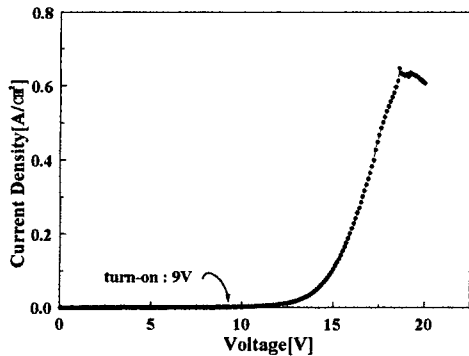


그림 6. Sample C의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선.

### 3-4. EL 소자의 logJ-logV 특성

그림 7에서 보는 바와 같이 sample C의 경우 저전계 구간에서는  $J \propto V$ 에 비례하는 ohmic 영역이 존재하며 이 때의 전류밀도는 sample A와 B에서 보다는 더욱 커진 것을 알 수 있으며 이것은 전자 수송 층이 추가로 삽입되어 전류의 흐름을 더욱 원활히 하기 때문인 것으로 판단되고, 고전계 구간에서는  $J \propto V^9$ 의 비례관계가 성립함을 알 수 있었다.

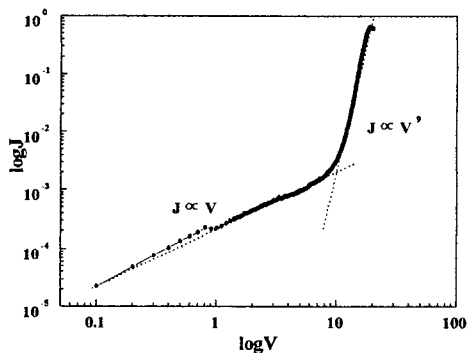


그림 7. Sample C의 logJ-logV 특성 곡선.

높은 고전계영역에서는 모든 trap이 다 채워져 전류는 공간전하에 의하여 제한되는 공간전하 제한 전류(Trap-filled Space-Charge-Limited Current) 특성을 나타내게 되어 전류가 급격히 증가하여  $J \propto V^9$ 의 비례관계를 나타내게 되는 것으로 보여진다.

### 3-5. EL 소자의 사진 촬영



그림 7. Sample B와 C의 사진.

## 3. 결론

본 연구에서는 red 전기발광 특성이 있는  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  금속착물 박막을 진공증착법에 의하여 제작하였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다.  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$  박막의 전기발광 특성을 향상시키기 위하여 정공 수송 층인 TPD와 전자 수송 층인  $\text{AlQ}_3$  박막을 이용하여 세 가지 구조의 소자를 제작하였으며 그 전기발광 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

①삼중 층의 구조가 그렇지 않은 sample A, B의 경우보다 전기발광 특성이 더 우수하였다.

②고전계구간에서는  $J \propto V^9$ 의 비례관계를 갖는 것을 알 수 있었다.

③삼중 층 구조의 sample C에서는 turn-on voltage가 9V이고, 이후 전류가 서서히 증가하다가 고전 계가 걸리는 13.3V에서 tunnelling이 일어나 전류가 급격히 증가하여 17V일 때 가장 밝은 빛을 낼 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구 지원과제(971-0305-034-2)에 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] M. E. Thompson et., Novel Transparent Organic Electroluminescence Device, SID 96 DIGEST. pp. 185-187, 1996.
- [4] Katsuro Okuyama et. al., Organic Electroluminescence Devices based on molecular doped polymers, Appl. Phys. Lett. 61 (7), 17, August 1992.