

다양한 리간드를 갖는 Europium Complex의 전기적 광학적 특성

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

Sang-Phil Lee	Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.
Sang-Woo Pyo	Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.
Myung-Ho Lee	Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.
Han-Sung Lee	Dept. of Electrical Eng., Inchun college.
Young-Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
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. They are attractive because of multicolor emission low operation voltage.

In this study, several Eu complexes such as $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$ and $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ were synthesized and the photoluminescence(PL) and electroluminescence (EL) characteristics of their thin films were investigated by fabricating the devices having a structure of glass substrate/ITO/TPD/Europium-complexes/Alq₃/Al, where aromatic diamine(TPD) was used as an hole transporting and Alq₃ was used as an electron transporting materials. It was found that the photoluminescence(PL) and electroluminescence(EL) characteristics of these Europium complexes were dependent upon the ligands coordinated to Europium metal. Details on the explanation of electrical transport phenomena of the structure with I-V characteristics of the OLEDs using the trapped-charge-limited current(TCLC) model will be discussed.

1. 서론

21세기 정보화 사회에서는 영상 산업에 있어서 대형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 것으로 전망된다. 디스플레이의 종류에는 사용되는 물질을 기준으로 하여 구분하였을 때, 유기물을 사용하는 것과 무기물을 사용하는 것으로 크게 구분된다. 유기물을 사용하는 것으로는 근래에 가장 상용화가 잘 되어 있는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display; LCD)와 전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display; ELD)

가 있으며, 무기물을 사용하는 것으로는 형광체로부터의 photoluminescence(PL)를 이용하는 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), cathodoluminescence(CL)를 이용하는 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED), 전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display)등 여러 가지가 있으며, 이중 전기 발광(Electroluminescence)을 이용하는 소자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는

장점이 있고 또 발광형태이므로 휘도가 뛰어나다는
 잇점을 갖고 있다. EL에는 전류를 주입함으로써 발
 생되는 경우(대부분의 저분자량 유기물, 고분자 발
 광 물질에 해당; 전압이 낮다)와, 전류는 거의 흐르
 지 않고 높은 전기장에 의해 발생하는 경우(대부분
 의 인광 물질(phosphor)의 경우가 해당; 전압이 높
 다)가 있다. 유기물 또는 공액 고분자를 이용하는
 EL 소자는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능,
 발광 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 다른 발광 소
 자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색
 상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작가
 능, 대량 생산 가능 등의 큰 장점을 갖고 있다. 유
 기물 혹은 공액 고분자로 이루어진 발광 소자와 무
 기물로 이루어진 발광 소자의 성능을 비교하면, 인
 광 물질(phosphors) 계통의 무기물로 이루어진 EL
 소자는 구동전압이 교류 200V 이상이 필요하고, 소
 자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대
 형화가 어렵고 특히 청색 발광이 어려우며 가격이
 비싸다는 단점이 있다. 그러나, 고분자 EL 소자는
 표시 소자로 이용될 경우, 길이가 수 m 일 정도로
 의 대형화와 넓은 각도에서 볼 수 있는 평면화 및
 화면을 구부릴 수 있는 곡면화가 용이하며, 휘도가
 높은 것도 하나의 장점이다. 또한, 발광 효율이 높
 아지게 되면 디스플레이 뿐 아니라 레이저 다이오
 드로의 응용 가능성도 예측할 수 있다. 그러나, 유
 기물 또는 고분자 EL 소자는 안정성, 발광 효율 등
 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많
 이 있으며, 특히 실용적인 디스플레이 소자로의 활
 용성이 검증되어야 할 필요가 있다.[1][2][3]

2. 실험 방법

2-1. 성막 물질

그림 1은 본 실험에서 사용한 물질들의 분자구조
 를 나타낸 것으로 서로 다른 ligands를 갖는
 Europium complex를 발광물질로 사용하였다. 전자
 전달 물질인 AlQ₃, 그리고 전공 전달 물질로 사용한
 TPD의 분자 구조를 나타내고 있다. 여기서
 Eu(TPB)₃(Phen), Eu(TPB)₃(Bpy) complex는 EL
 소자에서 emitting material(EM)로 사용하였다.

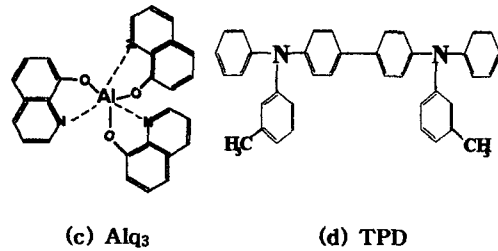
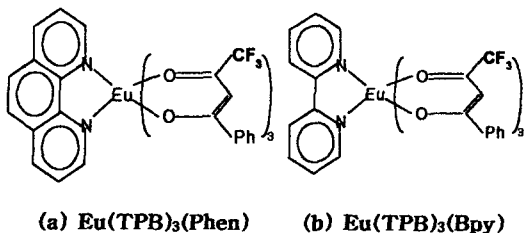


그림 1. Eu(TPB)₃(Phen), Eu(TPB)₃(Bpy),
 Alq₃, TPD의 분자 구조.

2-2. EL cell의 구조

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광
 소자의 구조이다. 본 실험에서는 Europium complex
 만을 발광층으로 사용했을 때는 낮은 전하운반 특
 성을 갖고 있으므로, 전공 전달 층과 전자 전달 층
 을 발광 층의 옆으로 사용한 삼중 층으로 소자를
 제작하였으며 이러한 소자들의 단면도를 그림 2에
 서 보여주고 있다.[4][5]

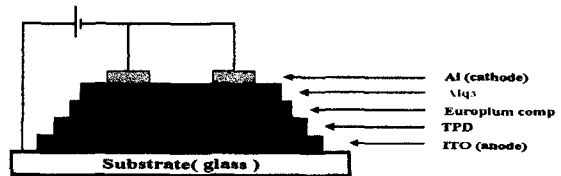


그림 2. 전기발광 소자의 구조.

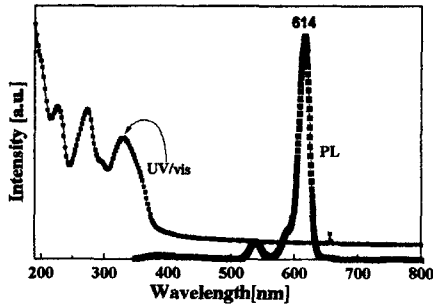
하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide ; sheet
 resistance ; 20Ω/sq) 기판을 사용하였고 모든 유기
 물과 알루미늄(Al)은 동일한 조건에서 1×10⁻⁶Torr
 의 진공도에서 진공 증착을 하였으며 소자의 면적
 은 8mm²이다.

분자내의 전자 전이를 알아보기 위해서 각 물질
 에 대하여 UV/vis. spectrum을 HP 8452A를 이용
 하여 190nm에서 800nm까지 빛을 조사하여 흡광
 도를 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 실험
 은 Keithley 238을 이용하여 측정하였다.

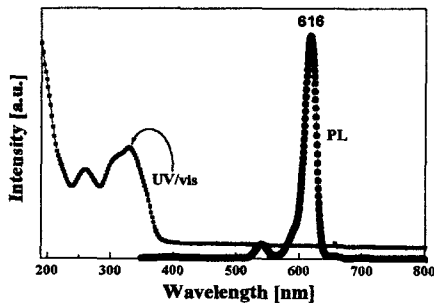
3. 결과 및 검토

3-1. Eu(TPB)₃(Phen), Eu(TPB)₃(Bpy)의 UV/vis. 및 PL spectrum

그림 3은 실험에서 사용한 Europium complex의 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 알아보기 위하여 quartz 위에 진공 증착한후 흡광도와 PL을 측정하였다.



(a) $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$



(b) $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$

그림 3. $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 UV/vis. 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼.

그림 3은 $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 UV/vis. 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. UV/vis. 흡수 스펙트럼을 보면 리간드는 서로 다르지만 거의 비슷한 흡수 파장을 갖음을 알 수 있다. 그리고 $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 PL 스펙트럼을 보면 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 2~4nm 정도로 매우 좁은 것을 알 수 있으며 PL의 emission peak가 614~616nm 정도로 red의 발광특성이 있음을 알 수 있었다.

3-2. $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 J-V 특성

각각의 물질을 ITO 기판 위에 막을 누적 한 후에 diode의 특성을 알아보기 위해서 상부 전극으로 알루미늄(Al)을 증착한후 Keithley 238을 이용하여

I-V를 측정하였다.

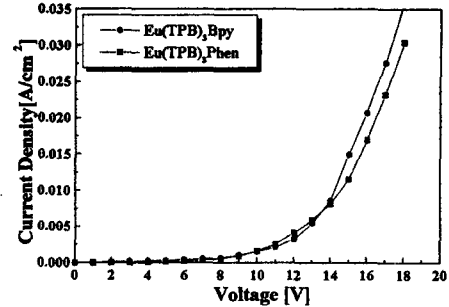


그림 4. $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선.

그림 4는 제작된 소자의 전류밀도(J)와 전압(V)의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 보면 두 소자의 구동전압은 11V로 거의 비슷함을 알 수 있었다.

14V 이상의 전압에서는 $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 가 $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$ 보다 전류가 약간 더 많이 흐를 수 있었고, TCLC(trapped-charge-limited current)을 사용해서 두 소자의 전기적 특성을 비교하기 위해서 LogI와 LogV를 취하였다.

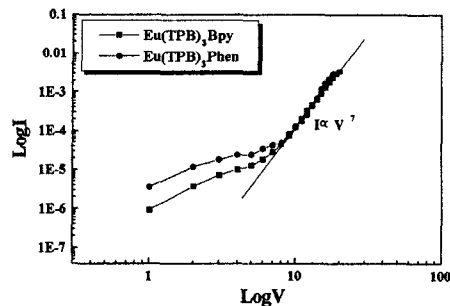
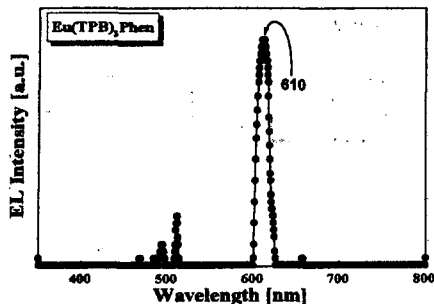


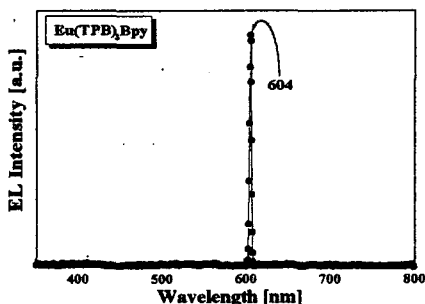
그림 5. LogI-LogV 특성 곡선.

그림 5에서 보면 저전압에서는 trap의 영향으로 전류가 서서히 증가하다가 고전압으로 갈수록 모든 trap이 다 채워져 전류는 공간전하에 의하여 제한되는 공간전하 제한 전류(space-charge-limited current; SCLC)의 영향으로 전류가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

3-3. $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Phen})$, $\text{Eu}(\text{TPB})_3(\text{Bpy})$ 의 EL 스펙트럼



(a) Eu(TPB)₃(Phen)



(b) Eu(TPB)₃(Bpy)

그림 6. Eu(TPB)₃(Phen), Eu(TPB)₃(Bpy)의 EL 스펙트럼.

그림 6은 각 소자들의 EL 스펙트럼을 나타내고 있다. Eu(TPB)₃(Phen)의 EL 스펙트럼은 610nm로 PL 스펙트럼의 emission peak인 614nm와 거의 동일함을 알 수 있었다. 그러나 500nm 정도에서 약간의 peak가 있었는데 이것은 recombination zone이 Alq₃의 영역에서도 일어 난 것 같다.

Eu(TPB)₃(Bpy)의 EL 스펙트럼은 604nm로 PL 스펙트럼의 emission peak인 616nm와는 약간의 차이는 있으나 역시 red를 발광함을 알 수 있었다.

3. 결론

본 실험에서는 red 전기발광 특성이 있는 Eu(TPB)₃(Phen), Eu(TPB)₃(Bpy)의 금속착물 박막을 진공증착법에 의하여 제작하였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다. Europium complex는 낮은 전하운반 특성을 갖고 있으므로 박막의 전기발광 특성을 향상시키기 위하여 정공 수송 층인 TPD와 전자 수송 층인 Alq₃ 박막을 이용하여 소자를 제작하였으며 그 전기발광 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻

었다.

- ① Europium complex를 단층으로 사용했을 때는 낮은 전하운반 특성으로 빛이 나지 않았으며 전공 수송 층과 전자 수송 층으로 된 소자에서 전기 발광 특성을 관찰 할 수 있었다.
- ② 구동 전압은 11V 정도로 거의 같고 고전압으로 갈수록 Eu(TPB)₃(Bpy)가 전류가 약간 더 많이 흐름을 알 수 있었다.
- ③ 저전압에서는 trap의 영향으로 전류가 서서히 증가하다가 고전압으로 갈수록 모든 trap이 다 채워져 전류는 공간전하에 의하여 제한되는 공간 전하 제한 전류(space-charge-limited current ; SCLC)의 영향으로 전류가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

지금까지 실험으로 Europium complex만으로는 휘도가 낮으므로 도핑이나 전공 전달 층으로 혼합물을 사용해서 소자의 안정성과 휘도등을 계속 연구하는 중이다.

본 연구는 정보통신부의 지원에 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] Lin Liu, "Europium complex as emitters in organic electroluminescent devices", Synthetic Metals 91 (1997)
- [4] Siegfried DIRR, Achim BOHLER, et. al "Organic Light Emitting Diodes with Reduced Spectral and Spacial Halfwidths", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37(1998)
- [5] T. Matsumoto, "Bright Organic EL Devices Having Metal-Doped Electron-Injecting Layer". SID 97 DIGEST