

**Europium Complex를 이용하여 제작한 다층구조의 발광 특성**

이상필<sup>1</sup>, 김옥병<sup>1</sup>, 이한성<sup>1</sup>, 김영관<sup>2</sup>, 김정수<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>홍익대학교 전기제어공학과, <sup>2</sup>홍익대학교 화학공학과

**Emission Properties of Europium Complex Utilizing Multilayer Quantum-well Str by Vacuum Vapor Deposition Method**

Sang-Pil Lee<sup>1</sup>, Ok-Byoung Kim<sup>1</sup>, Han-Sung Lee<sup>1</sup>, Young-Kwan Kim<sup>2</sup>, Jung-Soo Kim<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ., <sup>2</sup>Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ

**Abstract** - Organic electroluminescent devices (OLEDs) have received a great deal of attention due to their potential application as full-color displays. Europium complexes are known as excellent red color-emitting materials for OLEDs since they show intense photoluminescence at around 610 nm with a sharp spectral bandwidth.

In this study, triple-layer and multiple quantum-well structures consisting of Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy) complex well layer sandwiched triphenyldiamine derivative (TPD) layers were fabricated and their photoluminescent characteristics were investigated. Sharp emission at the wavelength of 615 nm has been observed from the triple-layer and multiple quantum-well structures containing Eu complex. Details on the electrical properties of these structures will be also discussed.

**1. 서 론**

전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display; ELD)는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 자발광형 디스플레이이다. 유기 EL 디스플레이는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광형태이므로 휘도가 뛰어나다는 잇점을 갖고 있다. 유기화합물에 의한 발광현상은 1960년대에 안트라센의 발광현상의 발견으로 시작되었으나, 1987년 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 유기 EL소자가 발표된 후 실용화를 목표로 연구 개발이 더욱 활발히 진행되어 왔다. 유기물 또는 공액 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 직류 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, 대량 생산 가능 등의 큰 장점을 갖고 있어 LCD에서 문제로 지적되고 있는 결점을 해결할 수 있어 차세대 디스플레이의 후보로서 주목받고 있다. 유기물 혹은 공액 고분자로 이루어진 발광 소자와 무기물로 이루어진 발광 소자의 성능을 비교하면, 인광 물질(phosphors) 계통의 무기물로 이루어진 EL 소자는 구동전압이 교류 200V 이상이 필요하고, 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 특히 청색 발광이 어려워며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 그러나, 고분자 EL 소자는 표시 소자로 이용될 경우, 길이가 수 m 일 정도도의 대형화와 넓은 각도에서 볼 수 있는 평면화 및 화면을 구부릴 수 있는 곡면화가 용이하며, 휘도가 높은 것도 하나의 장점이다. 그러나, 유기물 또는 고분자 EL 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있으며, 특히 실용적인 디스플레이 소자의 활용성이 검증되어야 할 필요가 있다.[1][2][3]

**2. 본 론**

**2.1 성막물질**

본 실험에서 사용한 성막물질은 란탄 계열의 급속인 Europium complex를 합성하여 전기발광 소자의 발광 층으로 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 물질들의 분자구조를 나타낸 것으로 Eu complex를 triple-layer와 quantum-well 구조로 소자를 제작하였다. 전자 수송 물질인 Alq<sub>3</sub>와 정공 수송 물질로 사용한 TPD의 분자 구조를 나타내고 있다. 여기서 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)는 EL 소자에서 발광 층으로 사용하였다.

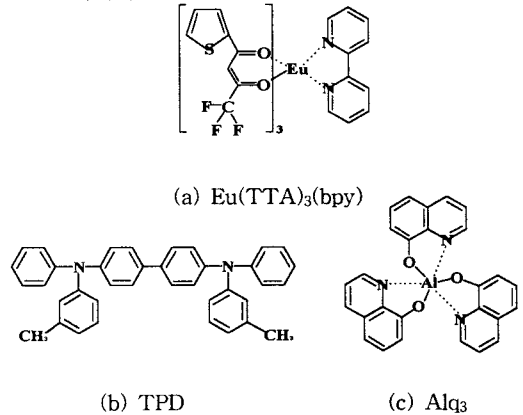
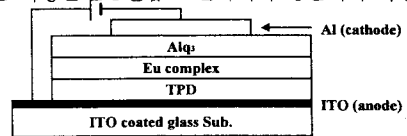


그림 1. Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy), TPD, Alq<sub>3</sub>의 분자구조.

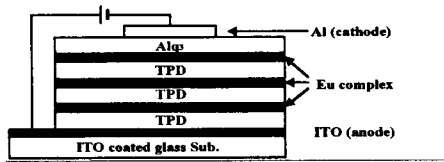
**2.2 EL cell의 구조**

그림 2는 전기적 특성의 측정을 위한 전기발광 소자의 구조이다. 본 실험에서는 Eu complex만을 발광 층으로 사용했을 때는 낮은 전하운반 특성과 양전극으로부터 전자와 정공이 균형적으로 주입되지 않아 휘도 및 효율이 크게 떨어졌다. 그래서, 전하의 균형적인 주입을 위해서 정공 수송 층인 TPD와 전자 수송 층인 Alq<sub>3</sub>를 사용하여 triple-layer와 발광 층이 정공 수송 층으로 둘러싸인 quantum-well 구조로 소자를 제작하였고 소자들의 단면도를 그림 2에서 보여주고 있다.[4][5]

하부 전극은 ITO(indium-tin-oxide : sheet resistance : 30Ω/sq) 기판을 사용하였고 모든 유기물과 알루미늄(Al)은 동일한 조건에서 5×10<sup>-6</sup>Torr의 진공도에서 진공 증착을 하였으며 소자의 면적은 25mm<sup>2</sup>이다. 모든 측정은 DC전압 조건하에서 상온에서 측정하였다.



(a) Triple-layer device



(b) Quantum-well device

그림 2. 전기발광 소자의 구조.

### 2.3 EL소자의 전기적-광학적 특성

표 1은 TPD, Alq<sub>3</sub>, Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum을 조사하기 위해 석영 기판(quartz)위에 진공 증착한 후 UV/vis. 흡광도와 PL을 측정하였다.

	Absorbance $\lambda$ max(nm)	Photoluminescence $\lambda$ max(nm)
TPD	358	405
Alq <sub>3</sub>	280	520
Eu(TTA) <sub>3</sub> (bpy)	350	615

표 1. TPD, Alq<sub>3</sub>, Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 UV/vis. 흡광도와 PL spectrum.

실험에서 사용한 Eu complex의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 측정하였으며, 측정 그림은 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 UV/vis. 흡수 스펙트럼과 표 1에서 정공 수송 층인 TPD의 PL spectrum이 어느 정도 겹쳐짐을 알 수 있다. Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 PL 스펙트럼을 보면 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 2~4nm 정도로 매우 좁은 것을 알 수 있으며 PL의 emission peak가 615nm 정도로 red의 발광특성이 있음을 알 수 있었다.

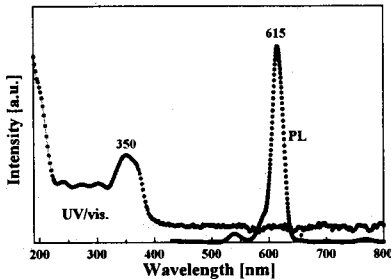


그림 3. Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼 PL 스펙트럼.

Triple-layer와 quantum-well 구조로 제작한 소자의 J-V 특성을 알아보기 위하여 각각의 물질을 ITO 기판 위에 막을 두적 한 후에 상부 전극으로 알루미늄(Al)을 동일한 조건으로 증착한 후 Keithley 238을 이용하여 J-V를 측정하였다. 그림 4는 제작된 소자의 전류밀도(J)와 전압(V)의 관계를 나타내고 있다. 두 소자의 구동전압은 2V 이상 차이가 나는 것을 알 수 있으며, 같은 전압에서 비교했을 때 quantum-well 구조로 제작된 소자가 triple-layer로 제작된 소자보다 전류가 더 적게 흐를 수 있는데 이것은 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 band gap이 크기 때문에 전하의 전송이 원활하지 못하기 때문인 것 같다.

그림 5는 Triple-layer와 quantum-well 구조로 제작한 소자의 J-V 특성곡선의 가로축 전압을 전계(Electric field strength)로 다시 환산하여 나타낸 그

림으로서 인가 전압으로 나타낼 때는 두께에 의존하는 그래프가 되었는데 전계로 표현을 하면 두께에 의존하지 않고 인가한 전계에 비례하는 그래프임을 확인할 수 있다.

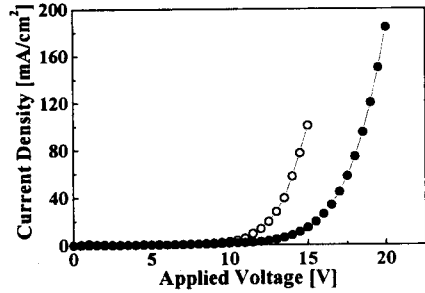


그림 4. Triple-layer (open circle)와 Quantum-well (solid circle) 구조의 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선.

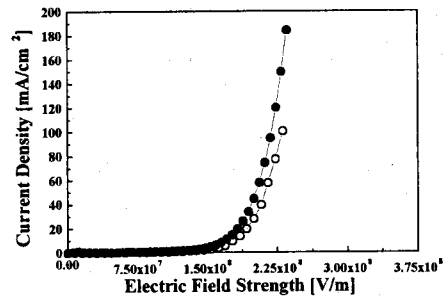


그림 5. Triple-layer (open circle)와 Quantum-well (solid circle) 구조의 전계-전류의 특성 곡선.

그림 6은 triple-layer와 quantum-well 구조로 제작된 소자들의 14V에서의 EL 스펙트럼을 나타내고 있다. 두 소자의 EL 스펙트럼은 615nm로 PL 스펙트럼의 emission peak인 615nm와 동일함을 알 수 있었다. 이것으로 발광이 전자 수송 층인 Alq<sub>3</sub>와 정공 수송 층인 TPD 영역이 아닌 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)에서만 일어남을 알 수 있었다. Triple-layer 소자에서는 maximum luminance는 15 cd/m<sup>2</sup>를 얻었지만 quantum-well 소자에서는 10 cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 얻었다. Quantum-well 구조로 Eu complex를 사용하여 소자를 제작할 때는 Eu complex의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 비슷한 파장의 PL 스펙트럼을 가지면서 전하 수송 능력이 뛰어난 물질의 선택이 필요한 것 같다. 또한 Europium complex를 dopant로 사용할 경우에는 host 물질에서 guest 물질로 energy transfer가 얼마나 잘 일어나느냐가 문제인데 보통 Eu complex는 UV/vis. 흡광도 스펙트럼이 자외선 영역 근처에 있기 때문에 청-보라색을 발광하는 효율이 높은 host 물질의 선택이 필요하다고 생각되어 진다.

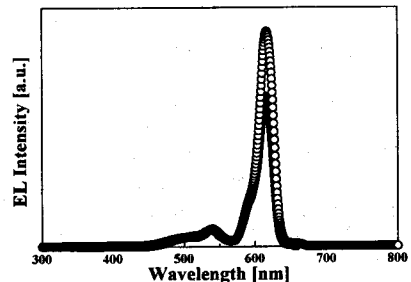


그림 6. Triple-layer (open circle)와 Quantum-well (solid circle) 소자의 EL 스펙트럼.

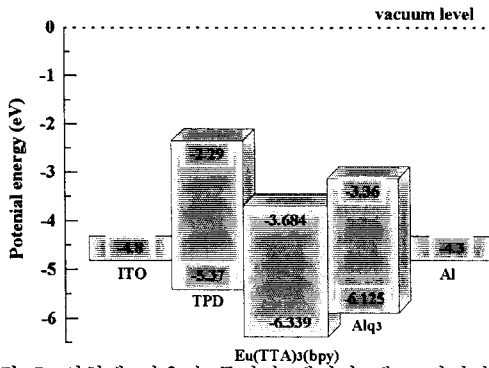


그림 7. 실험에 사용된 물질의 에너지 밴드 다이어그램 (energy band diagram).

Multiple quantum-well 구조로 제작한 소자가 single quantum-well로 제작한 소자보다 휘도와 효율이 더 뛰어나고 well의 수가 증가할수록, 또한 발광 층의 두께가 더 얇아질수록 휘도와 효율이 증가한다고 Ohmori 등이 보고를 하였다 [6]. 그러나 우리의 경우에는 well의 수가 증가할수록 quantum-well 구조로 제작한 소자가 triple-layer로 제작한 소자보다 휘도와 효율이 더 낮았다. 그 이유는 아직 정확하지는 않지만 그림 7에서의 band diagram으로 설명할 수 있을 것이다. Triple-layer로 제작된 소자에서는 양극과 음극에서 정공과 전자가 주입될 때 정공 전달 층과 전자 전달 층이 존재함으로써 정공과 전자가 발광 층인 Eu complex로 주입되는 단계에서 계단과 같은 역할을 하여 발광 층으로의 주입을 용이하게 한다. 보통 Eu complex는 낮은 전하 운반 특성을 보이므로 Eu complex만을 발광 층으로 사용하기보다는 전자 수송 층과 정공 수송 층을 사용하여 소자를 제작한다.

Quantum-well 구조로 제작된 소자에서는 정공 수송 층인 TPD의 이온화포텐셜(Ionization potential, IP)과 발광 층인 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 IP사이의 barrier height는 0.969eV 이고, 전자 수송 층인 Alq<sub>3</sub>의 전자 친화력(Electron affinity, EA)과 발광 층인 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 EA사이의 barrier height는 0.324eV이며, Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 EA와 정공 수송 층인 TPD의 EA사이의 barrier height는 1.394eV로 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)에서 TPD로의 전자의 이동이 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 유기물에서는 전자의 이동도가 정공의 이동도 보다 2 order가 낮으며, 음극 전극에서 주입되는 전자는 발광 층인 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)으로의 이동이 barrier height가 높기 때문에 원활하지 못하므로 quantum-well 구조로 제작된 소자가 triple-layer로 제작된 소자보다 휘도와 효율이 떨어짐을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 실험에서는 red 전기발광 특성이 있는 Eu(TTA)<sub>3</sub>(bpy)의 금속착물 박막을 진공증착법에 의하여 제작하였으며 그 박막의 광학적 및 전기적 특성에 관하여 연구를 하였다. Eu complex는 낮은 전하 운반 특성을 갖고 있으므로 박막의 전기발광 특성을 향상시키기 위하여 정공 수송 층인 TPD와 전자 수송 층인 Alq<sub>3</sub>를 이용하여 triple-layer와 quantum-well 구조의 소자를 제작하였으며 결론은 다음과 같다.

Eu complex를 단층으로 사용했을 때는 낮은 전하 운반 특성과 양극과 음극에서 전자와 정공이 균형적으로 주입이 되지 않아 잘 발광하지 않았으며 전자 수송 층과 정공 수송 층을 사용한 소자에서 전기 발광 특성을 관찰할 수 있었다. 또한 quantum-well 구조로 제작할 때는 Eu complex의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 비슷한 파장의 PL 스펙트럼을 가지면서 전하 수송 능력이 뛰어난 물질의 선택이 필요하다는 것을 확인할 수가 있었다.

Eu complex를 발광 층으로 사용했을 때는 효율이 떨어지므로 Eu complex를 guest 물질로 사용하고 청-보라색을 발광하는 효율이 높은 물질을 host 물질로 사용해서 energy transfer에 의하여 효율을 증가시키는 방향의 연구가 필요하다고 생각되어진다.

본 연구는 정보통신부의 지원에 의하여 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [2] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, J. Appl. Phys. 65 3610(1989).
- [3] T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito and E. Ogino, Appl. Phys. Lett. 65 1868(1994).
- [4] J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai, K. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 65 2124(1994).
- [5] J. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Hamada, K. Shibata, K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys. 34 1883(1995).
- [6] Y. Ohmori, H. ueta, Y. Kurosaka, Y. hamada, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 37 L798(1998).