

진공 증착법에 의한 다양한 Terbium Complexes 박막의 광학적 및 전기적 특성 연구

논문
12-3-13

Photoluminescent and Electroluminescent Characteristics of Thin Films of Terbium Complex with Various Ligand Prepared by Vacuum Evaporation Method

표상우*, 이명호*, 이한성*, 최돈수**, 이승희**, 김영관**, 김정수*

(Sang-Woo Pyo*, Myung-Ho Lee*, Han-Sung Lee*, Don-Soo Choi**, Seung-Hee Lee**, Young-Kwan Kim**, Jung-Soo Kim*)

Abstract

Organic light-emitting diodes(OLEDs) or electroluminescent devices have attracted much attention because of their possible application as large-area light-emitting displays. Their structure was based on employing a multi-layer device structure containing an emitting layer and a carrier transporting layer of suitable organic materials.

In this study, various Terbium complexes such as Tb(ACAC)₃(Phen), Tb(ACAC)₃(Phen-Cl) and Tb(TPB)₃(Phen) were synthesized and the photoluminescence(PL) and electroluminescence(EL) characteristics of their thin films were investigated by fabricating the devices having a structure of anode/HTL(hole transporting layer)/terbium-complex/ETL(electron transporting layer)/cathode, where TPD was used as an hole transporting and Alq₃ and TAZ-Si were used as an electron transporting materials. It was found that the photoluminescence(PL) and electroluminescence(EL) characteristics of these terbium complexes were dependent upon the ligands coordinated to terbium metal. Details on the explanation of electrical transport phenomena of the structure with J-V characteristics of the OLEDs using the trapped-charge-limited current(TCLC) model was discussed.

Key Words(중요용어) : Organic Light-Emitting Diodes(OLEDs), Electroluminescence(EL), Photoluminescence(PL), Trapped-Charge-Limited Current(TCLC).

1. 서론

정보 표시용 디스플레이(information display)는 지금까지 cathode ray tube(CRT)가 주도를 해왔다. 그러나 점차 대형 디스플레이 및 고해상도 텔레비전에 대한 요구로 인하여 기존의 CRT보다 훨씬 얇고 가벼우며 높은 휘도, 높은 양

자효율, 높은 해상도, 고속 응답특성, 긴 수명, 낮은 구동전압, 낮은 소비전력,싼 가격의 full color 평판 디스플레이의 개발이 절실히 요구되고 있다¹⁾.

정보 표시용 디스플레이의 종류에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 전기 발광(electroluminescence)을 이용한 소자는 liquid crystal display(LCD)와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있는 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다^{2), 3)}. 유기물 및 고분자를 이용하는 light-emitting diode(LED)는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점으로 21세기 대형 평판 디스플레이의 응용을 위해 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다⁴⁾.

* : 홍익대학교 전기·제어공학과

** : 홍익대학교 화학공학과

(서울시 마포구 상수동 72-1 홍익대학교, Fax : 02-320-1110 E-mail : g98112101:wow.hongik.ac.kr)

1999년 1월 4일 접수, 1999년 2월 22일 심사완료
<'98 추계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

본 연구에서는 녹색 발광 특성이 있는 것으로 알려져 있는 terbium complex를 이용하여 진공 증착법(vacuum evaporation method)으로 그 박막을 제작하였으며 제작된 박막의 광학적 및 전기적 특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 물질은 란타넘 계열의 금속인 terbium을 중심 금속으로 한 착화합물로서 Tb(ACAC)₃(Phen), Tb(ACAC)₃(Phen-Cl)과 Tb(TPB)₃(Phen)등을 새로이 합성하여 전기 발광 소자의 발광층으로 사용하였다. 여기서 (ACAC)와 (Phen)은 각각 acetylacetonate와 phenanthroline을 의미하며 terbium에 대한 리간드(ligand)로서 사용하였다. 그리고 diamine계열의 TPD(N, N'-diphenyl-N, N'(3-methylphenyl)-1, 1' biphenyl-4, 4'-diamine)는 정공 수송층(hole transporting

layer)으로 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 TAZ-Si를 전자 수송층(electron transporting layer)으로 각각 사용하였다^{5), 6)}. 그림 1은 본 실험에서 사용한 Tb(ACAC)₃(Phen), Tb(ACAC)₃(Phen-Cl), Tb(TPB)₃(Phen), TPD, TAZ-Si 그리고 Alq₃의 화학 구조를 나타낸다.

본 연구에서는 광학적 특성과 전기적 특성을 측정하기 위해서 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. UV/vis, 흡광도 스펙트럼과 photoluminescence(PL) 스펙트럼을 얻기 위해서는 석영(quartz)기판을 사용하였으며, electroluminescence(EL) 스펙트럼과 전류-전압(I-V)특성 곡선과 같은 전기적 특성을 측정하기 위해서는 Indium-Tin-Oxide(ITO) 기판을 사용하였다. 그림 2는 전기적 특성을 측정하기 위한 전기 발광 소자의 구조이다.

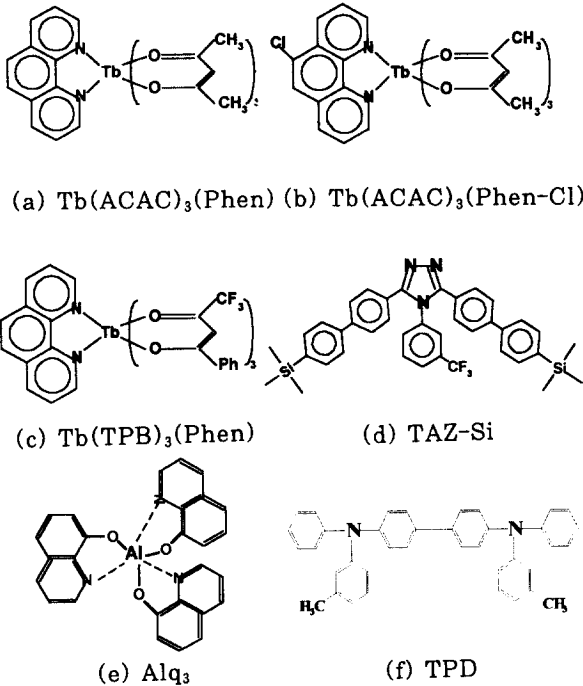


그림 1. 본 연구에서 사용한 물질의 분자 구조.
Fig. 1. Molecular structures of organic materials used in this study.

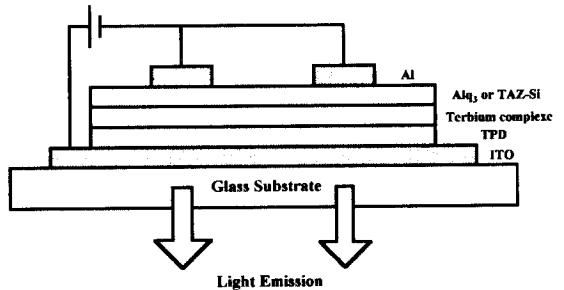


그림 2. 유기 전기 발광 소자의 구조.
Fig. 2. A schematic diagram of organic electroluminescent device.

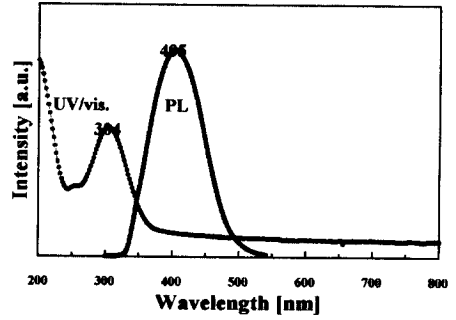
전기 발광 소자의 하부 전극은 ITO기판을 사용하였고 상부전극은 1×10⁻⁶Torr의 진공도에서 진공 증착한 알루미늄(Al)을 사용하였다. 또한 모든 유기물박막은 ITO기판 위에 1×10⁻⁶Torr의 진공 조건에서 증착하여 제작하였으며, 각각의 유기물 박막의 두께는 300Å으로 조절하였으며 유기물 박막의 총 두께는 약 900Å으로 소자를 제작하였다. 이 때 유기물을 증착하기 위해 중탕의 원리로서 텅스텐 보트(tungsten boat) 위에 알루미늄(alumina:Al₂O₃)를 올려놓고 그 위에 유기물을 넣어 텅스텐 보트의 열이 직접 유기물에 닿지 않게 하였

다. 상부전극인 알루미늄(Al) 박막의 두께는 약 2000Å으로 하였고, 디바이스의 면적은 2×2mm로 제작하였다.

진공 증착법으로 제작한 박막의 광학적 특성을 제작하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하였고, Perkin-Elmer Limited LS50B를 사용하여 PL을 측정하였으며, α -step profiler와 ellipsometry를 이용하여 각 유기물의 두께를 측정하였다. 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하여 I-V특성 곡선을 얻을 수가 있었다. 이상의 실험은 모두 대기 중에서 측정된 것이다.

3. 결과 및 고찰

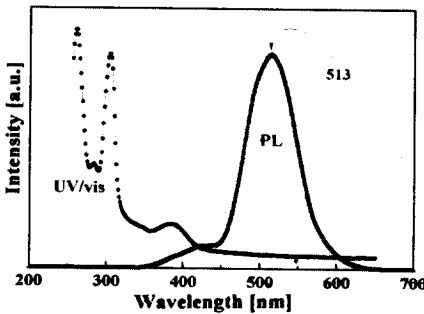
그림 3의 (a), (b), 그리고 (c)는 각각 Alq₃, TPD 그리고 TAZ-Si의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. Alq₃ 박막의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 전형적인 Alq₃의 그것들과 같음을 알 수 있다. TPD와 TAZ-Si 박막의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL



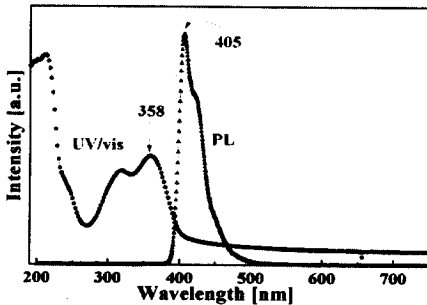
(c) TAZ-Si

그림 3. (a)Alq₃, (b)TPD와 (c)TAZ-Si의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼.

Fig. 3. The PL spectra and UV/vis. spectra of organic materials such as (a)Alq₃, (b)TPD and (c)TAZ-Si.



(a) Alq₃



(b) TPD

스펙트럼의 경우에도 TPD와 TAZ-Si 분자상태의 그것과 일치함을 알 수 있다⁹⁾. 이것으로부터 박막을 제작한 후에도 그 분자가 분해되거나 변하지 않았다는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 본 연구에서 발광 물질로 쓰인 terbium complexes의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 나타내고 있다. Terbium complex들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 보면 그 피크의 형태가 거의 유사한 것을 알 수 있는데 이것은 그 ligand의 종류가 약간 다르더라도 ligand내의 에너지 준위가 거의 유사하다는 것을 의미한다.

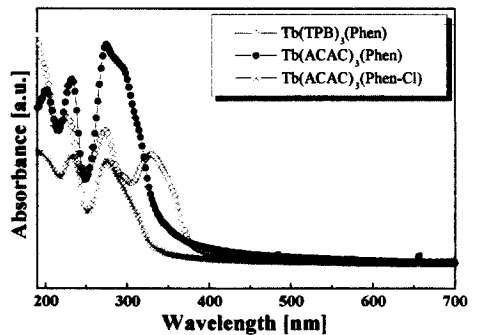
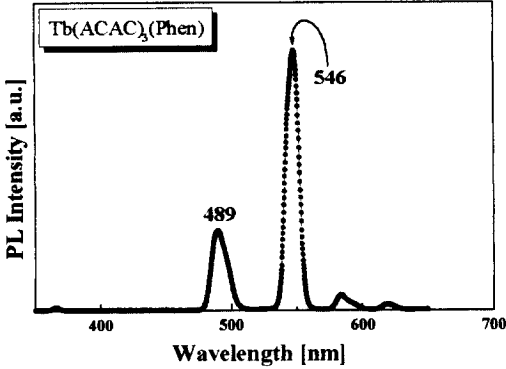


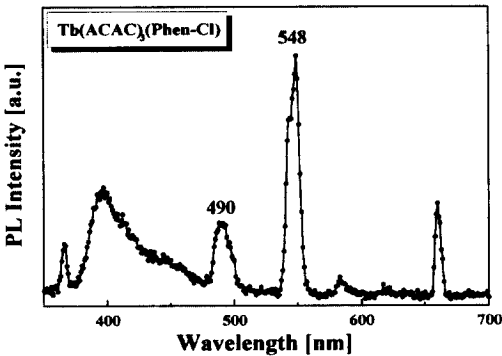
그림 4. Terbium complex들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼.

Fig. 4. The UV/vis. absorption spectra of terbium complexes.

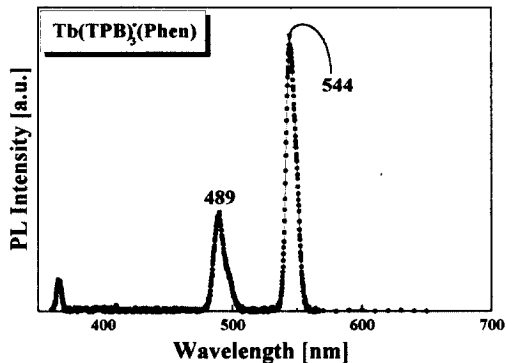
그림 5는 다양한 Terbium complex들의 PL 스펙트럼을 보여 주고 있다. 이 그림으로부터 Terbium complex들은 Alq₃와 비슷한 녹색 PL 스펙트럼을 보여주지만 그 피크가 상당히 sharp함을 보여주고 있으며 이는 란타넘 계열의 금속들이 갖고 있는 일반적인 성질이다.



(a) Tb(ACAC)₃(Phen)



(b) Tb(ACAC)₃(Phen-Cl)



(c) Tb(TPB)₃(Phen)

그림 5. Terbium complex들의 PL 스펙트럼.
Fig. 5. The PL spectra of terbium complexes.

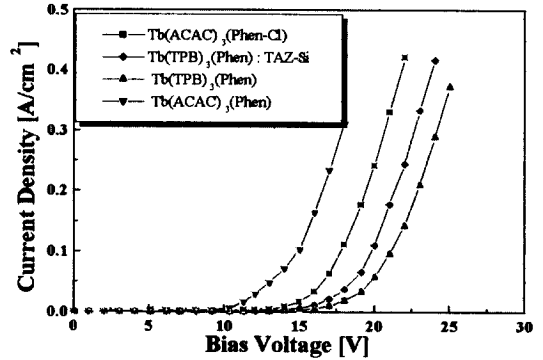


그림 6. Terbium complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 J-V 특성곡선.
Fig. 6. Current density-voltage characteristics of organic EL devices containing Tb complex as an emitting layer.

그림 6은 유기 전기 발광 소자의 전류밀도(J)와 인가 전압(V)의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에서 보듯이 Tb(ACAC)₃(Phen)을 발광 층으로 사용했을 때가 Tb(ACAC)₃(Phen-Cl)을 사용했을 때보다 더 낮은 구동전압에서 발광을 하였으며, 또한 Tb(TPB)₃(Phen)을 발광층으로 하고 전자 수송층을 TAZ-Si로 사용한 것이 Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 경우보다 구동전압이 약간 더 낮은 것을 알 수 있었다. 한편 bulk상태에서의 분자 내 전자 이동 상태를 알아보기 위해서 그림 6에서 보여주고 있는 J-V특성곡선에서 log를 취하여 logJ-logV 특성을 그림 7에 나타내었다.

그림 7에서 보면 네 종류의 소자가 동일하게 저전계 구간에서는 V \propto J에 비례하는 ohmic 영역이 존재하며 이 때의 전류밀도는 발광층을 Tb(ACAC)₃(Phen)로 사용했을 때가 제일 큰 것을 알 수 있었다. 또한 Tb(TPB)₃(Phen)을 발광층으로 하고 전자 수송층을 TAZ-Si로 사용한 것이 Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 것보다 저전압 구간에서 전류 밀도가 더 작으며 이것으로부터 TAZ-Si의 경우가 Alq₃를 사용한 경우보다 구동 전압은 더 낮지만 전류는 덜 흐르는 것을 알 수 있다. 한편 고전계 구간에서는 발광층이나 전자 수송층의 종류에 관계없이 전류밀도가 급격하게 증가하여 J \propto Vⁿ과 같은 비례관계가 성립함을 알 수 있었다. 이와 같이 저전계 구간에서는 전류밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하지만 고전압 구간으로 감

에 따라 전류밀도가 전압에 비례하는 차수가 급속하게 증가하게 되는데 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다⁹⁾. 즉 저 전계에서는 유기 단분자 내에 존재하는 trap 및 grain boundary등에 존재하는 trap등 다양한 trap등에 의해서 흐르는 전하들이 포획되어 전류의 흐름을 억제하여 전류 밀도가 낮으나, 더 높은 전계에서는 서서히 빈 trap들에 전하가 채워지기 때문에 전류가 서서히 증가하게 되며 아주 높은 고 전계에서는 공간 전하 제한 전류(space charge limited current : SCLC)특성을 나타나게 되어 전류가 지수 함수적으로 급격히 증가하여 $V \propto J^2$ 의 비례관계를 나타내게 된다.

그림 8은 Tb complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 전류밀도와 휘도(J-L)와의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 Tb(ACAC)₃(Phen-Cl)를 발광층으로 하고 Alq₃를 전자 수송층으로 사용한 경우가 네 개의 소자중에서 가장 우수한 휘도 특성을 나타낸 것을 알 수 있으며 한편 저 전류 밀도에서는 Tb(TPB)₃(Phen)를 발광층으로 사용한 것이 Alq₃를 전자 수송층으로 사용하였을 때보다 휘도 특성이 더 좋은 것으로 나타났다.

그림 9는 본 연구에서 제작한 유기 전기 발광 소자의 EL 스펙트럼을 보여주고 있다. Tb(TPB)₃(Phen)와 Alq₃를 각각 발광층 및 전자 수송층으로 사용한 소자의 경우 EL의 세기가 약하

고 빛이 균일하지 않아 EL 스펙트럼을 얻을 수가 없었다. 그러나, 나머지 세 가지 종류의 소자들은 546nm~548nm의 파장대에서 주된 peak를 보여 주었으며 이것은 Tb complex에 의한 것이다. 한편 408nm 및 445nm등에서 보여주는 peak들은 주로 TPD등에 의한 것이며 이것은 양쪽전극에서 주입된 전자와 정공이 Tb complex층에서 재결합(recombination)하지 않고 일부는 TPD의 정공 수송층에서 재결합하기 때문인 것으로 판단된다.

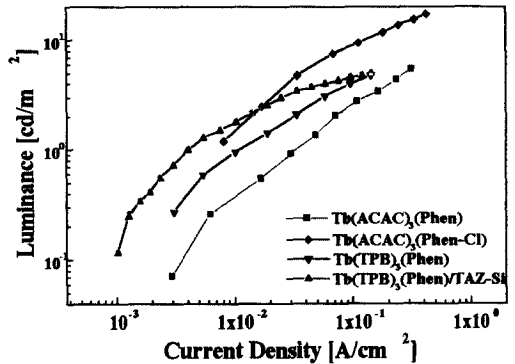


그림 8. Terbium complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 전류밀도(J)와 휘도(L)의 관계.

Fig. 8. The current density-luminescence characteristics of organic EL devices containing Tb complexes as an emitting layer.

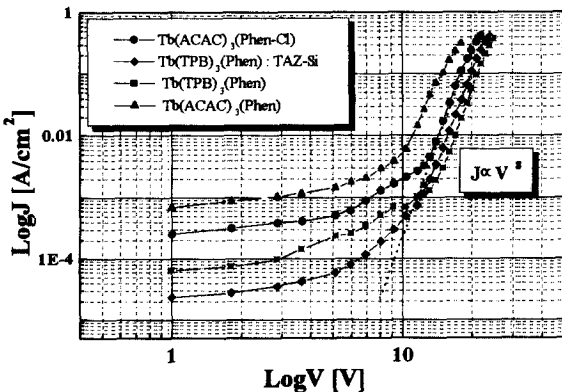


그림 7. Terbium complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 LogJ-LogV의 특성곡선.

Fig. 7. LogJ-logV characteristics of organic EL devices containing Tb complexes as an emitting layer.

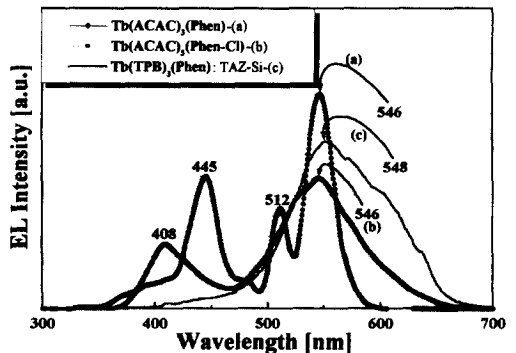


그림 9. 각 전기 발광 소자들의 EL 스펙트럼.

Fig. 9. The EL spectra of devices.

본 연구는 정보통신부 대학기초연구지원사업의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 녹색 발광층으로 사용되는 다양한 terbium complex, 정공 수송층으로 사용되는 TPD, 그리고 전자 수송층으로 사용되는 Alq₃, TAZ-Si들의 UV/Vis. 흡광도와 PL 스펙트럼과 같은 광학적 특성을 조사하였으며 또한 이러한 물질들을 이용하여 네 종류의 유기 전기 발광 소자를 제작하고 제작된 소자들의 전류밀도-전압-조도 등의 전기·광학적 특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- ① 다양한 ligand를 갖는 Tb complexes의 경우에도 EL 스펙트럼의 파장대(wavelength)는 546nm~548nm의 녹색 발광을 하는 것을 알 수 있었다.
- ② 제작된 네 종류의 소자 중에서 Tb(ACAC)₃(Phen)을 발광층으로 하고, TPD, 그리고 Alq₃를 각각 정공 수송층, 전자 수송층으로 한 소자가 가장 낮은 구동 전압을 갖는다는 것을 확인하였으며 logJ-logV 특성에서도 모든 전계 구간에서 이러한 구조의 소자가 가장 높은 전류밀도를 나타냈으며 저 전계 구간에서 전류밀도 차이가 가장 컸다.
- ③ 소자의 전류밀도와 휘도의 관계에 있어서는 제작된 네 종류의 소자 중 Tb(ACAC)₃(Phen-Cl)를 발광층으로 하고 TPD, 그리고 Alq₃를 각각 정공 수송층, 전자 수송층으로 한 소자가 가장 휘도가 우수한 것을 알 수 있었다.

감사의 글

참 고 문 헌

1. C. W. Tang, "An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices", SID 96 DIGEST, (1996)
2. Yuji Hamada, Takeshi Sano, et. al. "Organic light-emitting diode using 3-or5-hydroxyflavone-metal complexes" Appl. Phys. Lett., 71(23), December (1997)
3. Seizo Miyata, "Organic Electroluminescent Materials and Devices", Gordon and Breach Publishers (1997).
4. S. P. Sinha, Complexes of the Rare Earth, Pergamon, London. (1996)
5. R. Reisteld and C. K. Joergensen, Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer, Berlin(1977)
6. J. Kido, K. Nagai, "White-Lighting-Emitting Organic Electroluminescent Device Using Lanthanide Complexes" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996)
7. 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).
8. 이명호, 표상우의., "Europium complexes 단층과 다층 구조 박막의 전기적·광학적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지., Vol. 11, No. 10, pp. 871~877, 1998.