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

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

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

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

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 multilayer device structure containing an emitting layer and a carrier transporting layer of suitable organic materials.

In this study, several Tb complexes such as $Tb(ACAC)_3(Phen)$, $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$ 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/terbium-complex/ETL/cathode, where TPD was used as an hole transporting and Alq_3 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 I-V characteristics of the OLEDs using the trapped-charge-limited current(TCLC) model will be discussed.

1. 서 론

현대의 정보 표시용 디스플레이(information display)는 cathode ray tube(CRT)가 주도를 해왔다. 그러나 점차 대형 디스플레이 및 고해상도 텔레비전에 대한 요구로 인하여 기존의 CRT보다 훨씬 얇고 가벼운, 고 휘도, 고 효율, 고 해상도, 고속 응답특성, 장수명, 저 구동전압, 저 소비전력, 저 가격 및 full-color 평판 디스플레이의 개발이 절실히 요구되고 있다.[1]

정보 표시용 디스플레이의 종류에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 전기 발광(electroluminescence)을 이용한 소자는 liquid crystal display(LCD)와 같

은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 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 분야이다.[4]

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

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 물질은 란탄 계열의 금속인 terbium을 갖고 그것의 착화합물인 $Tb(ACAC)_3(Phen)$, $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$과 $Tb(TPB)_3(Phen)$을 새로이 합성하여 전기 발광 소자의 발광층으로 사용하였다. 여기서 (ACAC)는 첫 번째 리간드(ligand)로 사용하였고 (Phen)은 두 번째 리간드(ligand)로 사용하였다. 그리고 diamine계열의 TPD는 전공 전달층(hole transporting layer)으로 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 Alq_3와 TAZ-Si를 전자 전달층(electron transporting layer)으로 각각 사용하였다.[5],[6] 그림 1은 본 실험에서 사용한 $Tb(ACAC)_3(Phen)$, $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$, $Tb(TPB)_3(Phen)$, TPD, TAZ-Si 그리고 Alq_3의 화학 구조를 나타낸다.

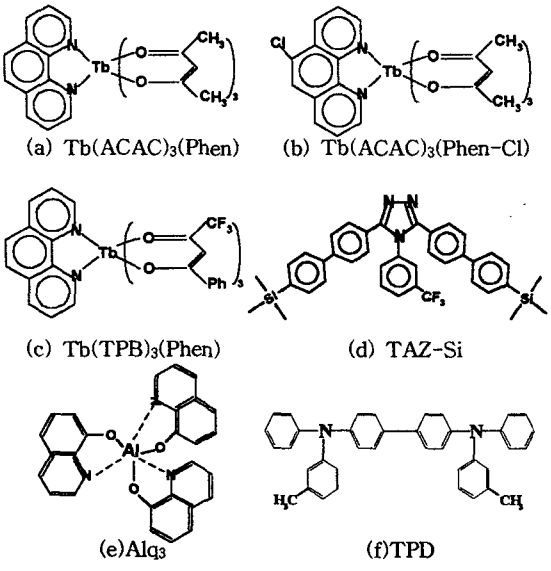

그림 1. 사용한 물질의 분자 구조.

본 연구에서는 광학적 특성을 측정하기 위한 시편과 전기적 특성을 측정하기 위해서 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 *photoluminescence(PL)* 스펙트럼을 측정하기 위해서는 석영(quartz)기판을 사용하였고, 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.

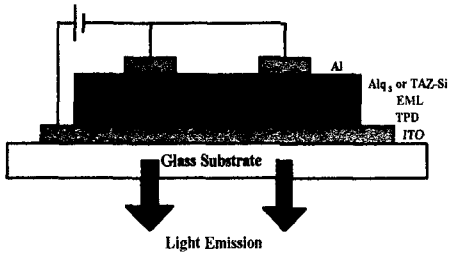

그림 2. 전기 발광 소자의 구조.

전기 발광 소자의 하부 전극은 ITO기판을 사용하였고 상부전극은 1×10^{-6}Torr의 진공도에서 진공 증착한 알루미늄(Al)을 사용하였다. 또한 모든 유기물의 제작도 같은 진공도의 조건에서 진공 증착하였으며, 유기물의 두께는 각각 300Å이며 유기물의 총 두께는 약 900Å으로 소자를 제작하였다. 또한 상부 전극인 알루미늄(Al)의 두께는 약 2000Å이다.

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 profiler를 이용하여 각 유기물의 두께를 측정하였다. 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하여 I-V특성 곡선을 얻을 수가 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Alq_3, TPD 그리고 TAZ-Si의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 TPD, Alq_3 그리고 TAZ-Si들의 분자 물질의 전자 전이를 확인할 수 있었고, 막의 누적이 잘 되었음을 알 수 있었다. Alq_3의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 전형적인 녹색 발광을 보여 주고 있으며 PL의 half wavelength가 넓은 것으로 나타나고 있다. TAZ-Si의 PL 스펙트럼은 청색 발광을 보여주며 half wavelength 또한 Alq_3 만큼이나 넓은 것으로 관측되었다.

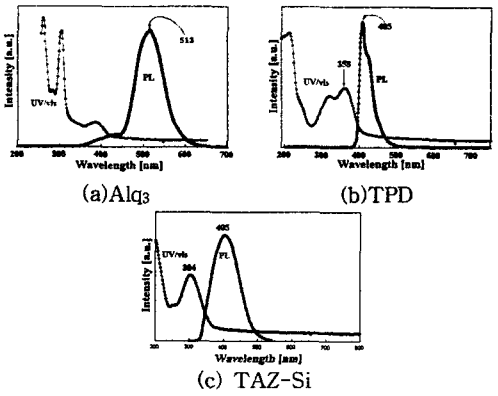

그림 3. Alq_3와 TPD의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼.

그림 4는 이 연구에서 발광 물질로 쓰인 terbium complexes의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 나타내고 있다. Terbium complexes들의 흡광도 스펙트럼에서 최대치를 따라 내려오는 에지(edge)가 대략 350nm~380nm임을 확인할 수 있었다.

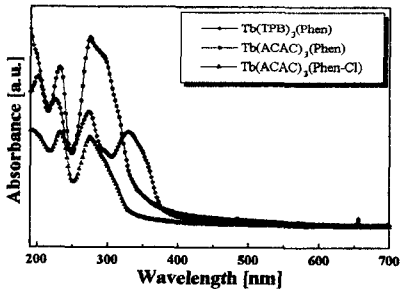

그림 4. Terbium complexes의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼.

표 1은 Terbium complexes의 PL 스펙트럼의 peak값을 나타내고 있다. Alq_3와 비슷한 녹색 PL 스펙트럼을 보이지만 상당히 sharp함을 보여주고 있고 이는 란탄 계열의 물질들이 보통 이런 성질을 가지고 있다.[3],[7] 표 1에서 (a)값들에서 약한 peak값을 관측할 수 있었다. (b)값들에서 녹색을 나타내는 peak값을 관측하였고, terbium complexes의 스펙트럼에서 전형적으로 나타난다.

표 1. Terbium complexes의 PL 스펙트럼.

	PL peaks (nm)
$Tb(ACAC)_3(Phen)$	(a)489, (b)546
$Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$	(a)490, (b)548
$Tb(TPB)_3(Phen)$	(a)489, (b)544

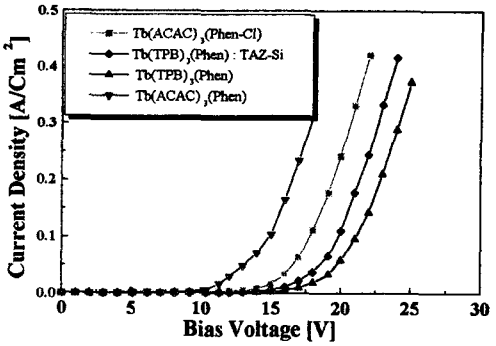

그림 5. Terbium complexes의 J-V 특성곡선.

그림 5는 EL소자의 전류밀도(J)와 전압(V)의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 $Tb(ACAC)_3(Phen)$을 발광 층으로 사용했을 때 가장 낮은 구동전압에서 발광을 하는 것으로 나타났고, $Tb(TPB)_3(Phen)$에 전자 수송층을 TAZ-Si로 사용한 것이 Alq_3를 사용한 디바이스 보다 좀더 나은 것으로 측정되었고, bulk상태에서의 분자내 전자 이동 상태를 알아보기 위해서 LogJ와 LogV를 취하여 그림 6에 나타내었다.

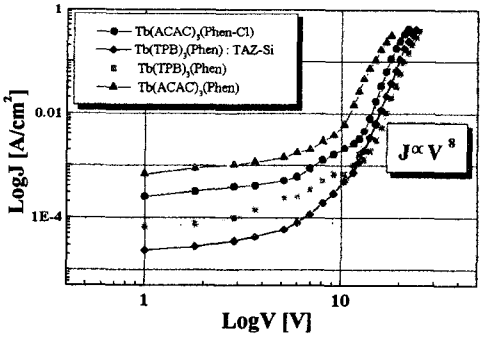

그림 6. LogJ-LogV의 특성곡선.

그림 6에서 보면 저전압에서는 trap의 영향으로 전류가 서서히 증가하다가 어느 정도 trap이 다 채워지면 공간 전하 제한 전류(space charge limitted current : SCLC)의 영향으로 급격히 전류가 증가하는 것을 볼 수 있다. Trap의 영향에서 벗어나 공간 전하 제한 전류의 영향을 받을 때 그 교차되는 부분을 구동전압으로 보는 경향도 있다.[3]

그림 7은 전류밀도와 휘도(J-L)에 대한 관계를 나타내고 있다. 휘도는 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$를 발광층으로 사용한 소자가 가장 밝은 것으로 나타났으나, 저 전류밀도에서는 $Tb(TPB)_3(Phen)$에 TAZ-Si를 전자 전달층으로 사용한 것이 가장 좋은 것으로 나타났다.

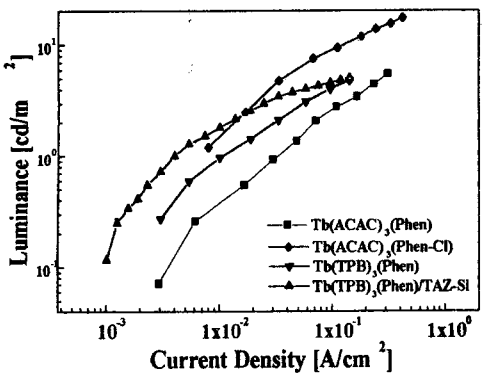

그림 7. 전류밀도와 휘도(J-L)의 관계.

그림 8은 각 소자들의 EL 스펙트럼을 나타내고 있다. Tb(TPB)$_3$(Phen)에 ETL로 Alq$_3$를 사용한 소자는 빛이 약해서 EL 스펙트럼을 조사하기가 어려웠다. 546nm~548nm의 peak 값들은 전형적인 terbium complexes의 EL peak 값을 나타내지만 400nm대의 peak들은 terbium complexes 자체의 PL 값과 HTL로 사용한 TPD의 영향으로 나타난 것으로 볼 수 있다. terbium complexes을 사용한 모든 소자에서는 녹색이 나타났다.

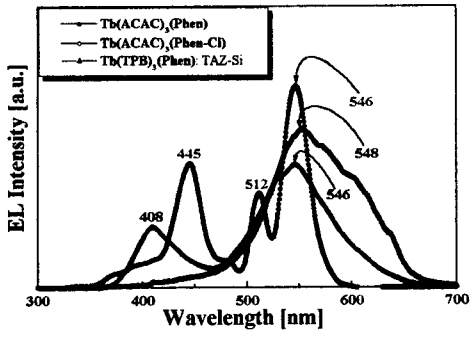

그림 8. 각 전기 발광 소자들의 EL 스펙트럼.

4. 결론

본 연구에서는 녹색 발광을 하는 terbium complexes들을 사용하여 유기 전기 발광 소자(OELD)를 제작하여 UV/Vis. 흡광도와 PL 스펙트럼과 같은 광학적 및 J-V 특성과 조도와 같은 전기적 특성을 조사하였다. 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

① Tb complexes의 EL 스펙트럼의 파장대(wavelength)는 546nm~548nm의 녹색 발광을 하는 것을 관찰하였다.

② 구동 전압(turn-on voltage)면에 있어서는 Tb complexes 중에서 Tb(ACAC)$_3$(Phen) 이 가장 우수한 것으로 나타났다.

③ 휘도(luminance) 면에서는 Tb complexes 중에서 Tb(ACAC)$_3$(Phen-Cl)이 가장 우수한 것으로 나타났다.

앞으로 본 연구에서는 모든 유기물을 최적화하여 연구를 계속할 것이고 ETL과 HTL를 새로운 물질을 사용하여 소자의 안정성, 휘도 그리고 그 밖에 여러 가지 향상을 위해 연구를 계속할 것이다.

이 연구는 정보통신연구단에 의해서 수행되었음.

참고문헌

[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 Electroluinescent 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, Y. Okamoto, *J. All. Comp.*, 192. 30 (1993)

[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).