

# 진공 증착법에 의한 Terbium Complex 박막의 제작 및 특성 연구

표상우, 김영관, 손병청

홍익대학교 전기·전자공학부, 홍익대학교 화학공학과

Preparation of Terbium Complex Films by Vacuum Evaporation Method and Their  
Characterization

Sang Woo Pyo, Young Kwan Kim, Byoung Chung Sohn

Dept. of Electrical & Electronics Engineering, Hongik Univ. KOREA.

Dept. of Chemical Engineering, Hongik Univ. KOREA

## Abstract

In this study, organic electroluminescent devices(OELD) with a structure of a glass substrate/ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al was fabricated by vacuum evaporation method, where Tb complex was known to have green light emitting property. Electroluminescent(EL) and I-V characteristics of this structure were investigated. This triple-layer structure shows the green EL spectrum at the wavelnngth of 546nm, which is almost the same as the PL spectrum of Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl). It was found in current-voltage(I-V) characteristics of the devices that the operating voltage was about 12V.

## 1. 서론

현대의 정보 표시용 디스플레이는 cathode ray tube(CRT)가 주도를 해왔다. 그러나 점차 대형 디스플레이 및 고해상도 텔레비전에 대한 요구로 인하여 기존의 CRT보다 훨씬 얇고 가벼운, 고휘도, 고효율, 고해상도, 고속응답특성, 장수명, 저구동전압, 저소비전력, 저가격 및 full-color 평판 디스플레이의 개발이 절실히 요구되고 있다. 정보 표시용 디스플레이의 종류에는 여러 가지가 있지만 그중에서도 전기발광을 이용한 소자는 액정 디스플레이와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있는 발광 형태로서 휘도

가 대단히 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 유기물 및 고분자를 이용하는 light-emitting diode(LED)는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 가시광 영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점으로 21세기 대형 평판 디스플레이의 응용을 위해 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다.

본 연구에서는 녹색 전기발광 특성이 있는 것으로 알려져 있는 terbium complex의 한 종류인 terbiumtris(acetylacetonato)-5-chloro-phenanthroline (Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl))을 이용하여 그 박막을 제작하고 그 박막의 광화학적 특성을 확인하였으며 또한 N,N'-diphenyl-N, N'-bis(3-

methylphenyl)-1,1' biphenyl-4,4'- diamine(TPD), 및 aluminum tris (8-hydroxyquinoline)(Alq<sub>3</sub>)등을 각각 정공 수송층과 전자 수송층으로 사용하여 진공 증착법으로 유기 전기발광 소자를 제작하고 그 소자의 광학적 특성 및 전류-전압 특성을 각각 조사하였다.

## II. 실험 방법

본 연구에서는 란타늄 계열의 금속인 terbium 착화합물의 하나인 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)을 새로이 합성하고 그 착화합물을 유기 전기발광 소자의 발광층으로 사용하였다. 그리고 본 연구에서 사용한 유기 전기발광 소자에서 정공 전달 물질로서는 다이민 계열의 TPD를 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 Alq<sub>3</sub>는 전자 전달 물질로 각각 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl), TPD 그리고 Alq<sub>3</sub>의 화학 구조를 나타낸 것이다. 이와 같은 세가지 물질의 UV/vis. 흡수 스펙트럼과 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 측정하기 위해서 석영 기판에 진공 증착법에 의하여 박막을 제작한 후 HP 8425 diode array spectrophotometer와 Perkin- Elmer Limited LS50B luminescence measurement apparatus를 이용하였다.

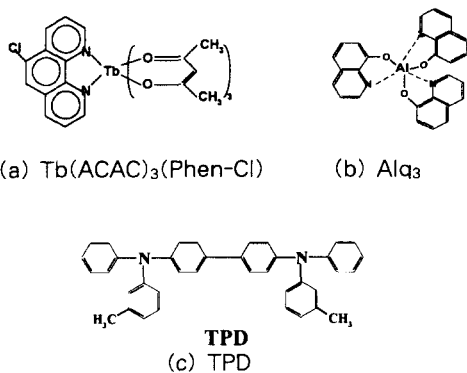
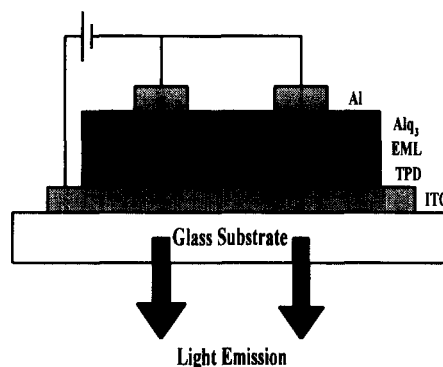


Fig. 1. Molecular structure of Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl), Alq<sub>3</sub> and TPD.

Fig. 2는 electroluminescence(EL) 스펙트럼과 전류·전압(I-V)특성 곡선과 같은 전기적 특성

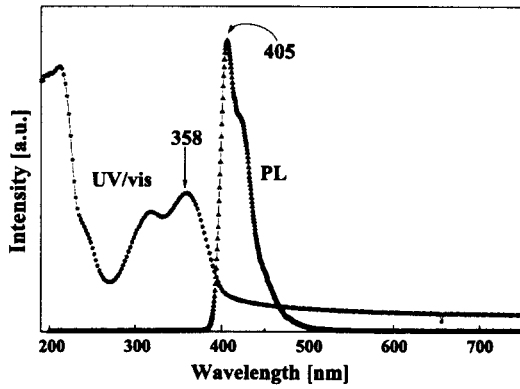


EML : Emitting material layer  
Fig. 2. Schematic diagram of organic electroluminescent device used in this study.

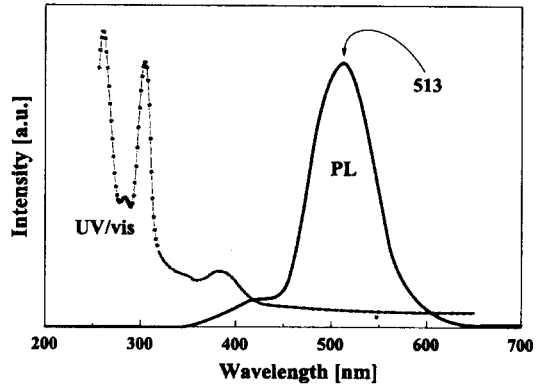
을 측정하기 위해서 제작된 유기 전기발광 소자의 단면 구조이다. 소자의 하부 전극은 pattern이 형성된 indium-tin-oxide(ITO) 기판을 사용하였으며 하부 전극위에 TPD, Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl), 그리고 Alq<sub>3</sub> 박막을 각각 30nm의 두께로 1 × 10<sup>-6</sup> torr의 진공도에서 연속적으로 각각 증착을 하였다. 이때 박막의 두께는  $\alpha$ -step profiler를 이용하여 측정하였으며 끝으로 상부 전극은 같은 진공도에서 알루미늄(Al)을 증착하여 제작하였다. 이와 같이 제작한 유기 전기발광 소자의 EL 특성은 PL 특성 측정의 경우와 같이 Perkin-Elmer Limited LS50B luminescence measurement apparatus를 사용하여 측정하였으며 전류-전압 특성 곡선과 같은 전기적 특성을 알아보기 위하여 Keithley 238 electrometer를 사용하였다.

## III. 결과 및 고찰

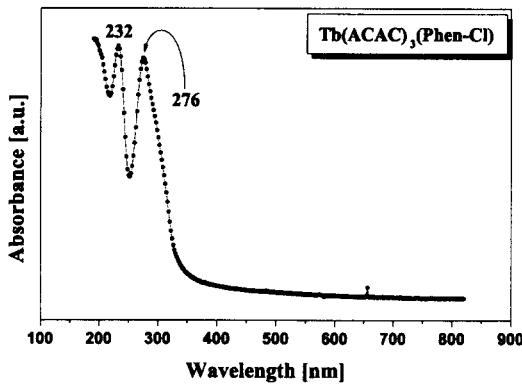
Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 Alq<sub>3</sub>와 TPD의 UV/vis. 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 각각 나타내고 있다. 그림 3의 (a)와 (b)에서 TPD와 Alq<sub>3</sub>의 PL 스펙트럼을 보면 TPD와 Alq<sub>3</sub>의  $\lambda_{max}$ 가 각각 405nm, 그리고 513nm임을 알 수 있으며 또한 Fig. 3의 (a)와 (b)에서 TPD와 Alq<sub>3</sub>의 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 보면  $\lambda_{max}$ 가 각각 358nm, 그리고 303nm임을 알 수 있다.



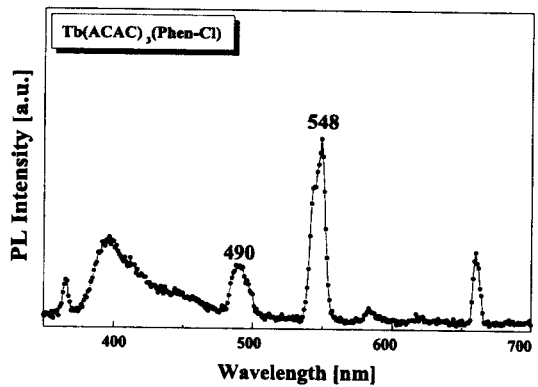
(a) TPD



(a) UV/vis. absorption spectrum



(b) Alq<sub>3</sub>



(b) PL spectrum

Fig. 3. UV/vis. absorption spectrum and PL spectrum of (a) TPD, and (b) Alq<sub>3</sub>

Fig. 4. UV/vis. absorption spectrum and PL spectrum of Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl).

Fig. 3 (b)에서 보듯이 Alq<sub>3</sub>의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 전형적인 녹색 발광을 보여 주고 있으며 PL 스펙트럼의 full width at half maximum이 TPD의 그것에 비하여 큰 것을 알 수 있다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 본 연구에서 발광 물질로 쓰인 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 UV/vis. 흡광 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 각각 나타내고 있다. Fig. 4에서 보면 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 UV/vis. 흡수 스펙트럼에서는 λ<sub>max</sub>가 276nm이나 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 PL 스펙트럼에서는 λ<sub>max</sub>가 548nm로서 많은 차이가 남을 알 수 있는데 이것은 이 금속 착화합물의 리간드인 ACAC에서 광흡수가 일어나며 흡수된 에너지는 terbium 금속으로 에너지 전이가 일어난 후 그 terbium 금속에서 발광이 되기 때문이다. 그리고 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 PL 스펙트럼은

Alq<sub>3</sub>와 비슷한 녹색 PL 스펙트럼을 보이지만 좀더 피크가 날카로움을 보여주고 있는데 이는 란타넘 계열의 금속 물질들이 일반적으로 이런 성질을 가지고 있기 때문이다. 한편 그림 5는 ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조로 유기 전기 발광 소자를 제작한 후 그 소자의 EL 스펙트럼을 측정한 것이다. 이 때의 구동 전압은 18V이었으며 이 EL 스펙트럼의 λ<sub>max</sub>는 545nm로서 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 PL 스펙트럼과 동일한 피크 값을 보여 주고 있다. 그러나, 408nm의 파장대에서 또 다른 피크를 볼 수가 있는데 이것은 TPD의 PL 스펙트럼에서와 동일한 파장대임을 알 수 있으며 따라서 음극과 양극에서 주입된 전자와 정공이 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)층에서만 재결합이 일어난 것이 아니라 TPD층에서도 일어났음을 보여주는 것으로 해석할 수 있다. 그러나, 전자수송층으로

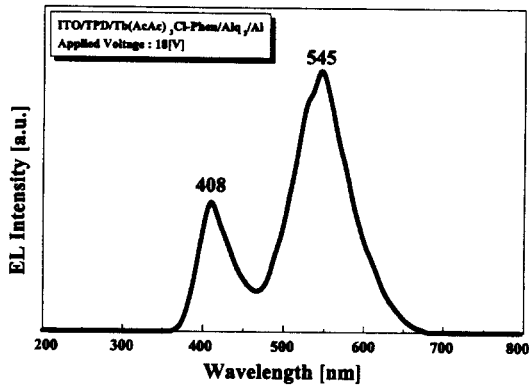


Fig. 5. EL spectrum of OELD with a structure of ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al.

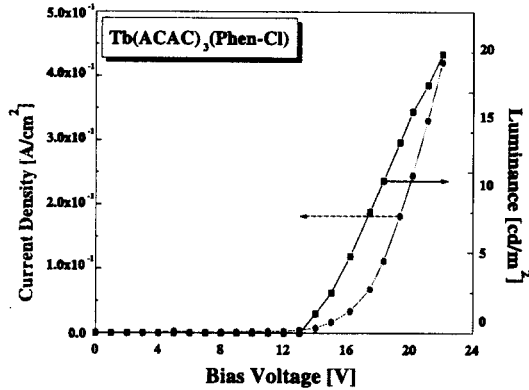


Fig. 6. Current density(J)-voltage(V)-luminance characteristics of OELD with a structure of ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al.

사용한 Alq<sub>3</sub>의 PL 스펙트럼에서 보여준 피크가 Fig. 5에서 나타나지 않는 것으로 보아 Alq<sub>3</sub>층에서는 전자와 정공의 재결합이 일어나지는 않은 것으로 판단된다. Fig. 6은 ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조를 갖는 소자의 전류 밀도(J)와 전압(V), 그리고 조도와 상관 관계를 나타낸 것이며 이 그림으로부터 소자의 구동 전압이 12V임을 알 수 있다. 그리고 12V보다 전압이 더 커짐에 따라 전류 밀도가 급속히 증가하며 따라서 소자의 조도도 같이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 7은 ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조를 갖는 소자의 logI와 logV의 특성 곡선이며 이 그림으로부터 소자의 trapped-charge limited current(TCLC)특성을 알아보았

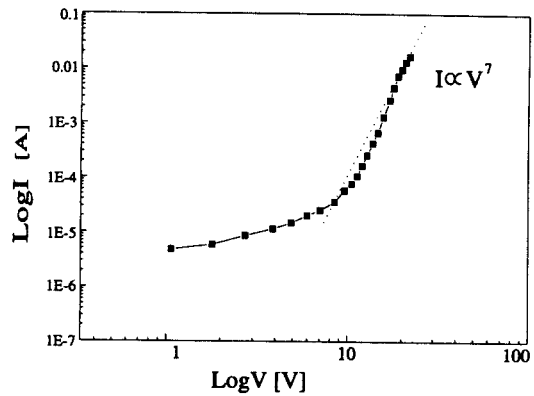


Fig. 7. LogI-logV characteristics of OELD with a structure of ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al.

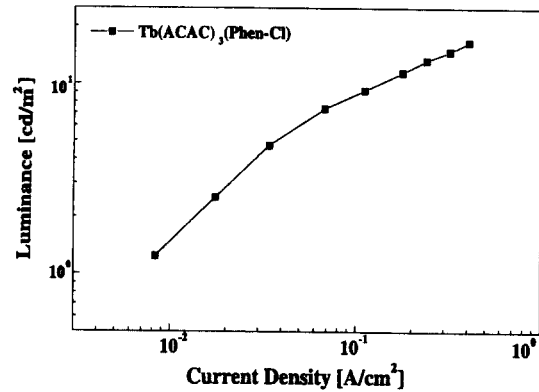


Fig. 8. Current density(J)-luminance log-scale characteristics of OELD with a structure of ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al.

다. Fig. 7을 보면 약 8V 아래의 저전압 구간에서는 전류 밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하는 것을 볼 수 있으나, 그 이상의 고전압 구간으로 이동함에 따라 전압에 비례하는 전류밀도의 차수가 급속하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이것은 저전압 구간에서는 유기 단분자내에 존재하는 트랩과 그레인 경계면 영역에 있는 트랩등에 양 전극에서 주입된 전하들이 채워지게 되어 전류의 흐름이 원활하지 못하게 되며 따라서 낮은 전압에서는 낮은 전류 밀도를 나타내게 된다. 그러나 좀더 높은 전압이 가해지게 되면 비어있던 트랩들이 이미 저전압하에서 주입된 전하들에 의해 거의 다 채워지기 때문에 다시 효과적으로 전류가 흐르게 되고 충

분히 높은 고전계 영역에서는 모든 트랩들이 다 채워져 이 때의 전류는 보통 절연체에서 볼 수 있는 공간 전하에 의하여 제한되는 공간 전하 제한 전류(space-charge limited current, SCLC) 특성을 나타내게 되어 그 전류가 급격하게 증가됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 8은 ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조를 갖는 소자의 전류 밀도와 조도와 관계를 보여주고 있으며 Fig. 8을 보면 소자의 전류 밀도가 증가함에 따라 조도도 역시 동시에 증가하고 있는 것을 알 수 있었으며 전류 밀도가  $4.3 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$  일 때에 조도가  $17.5 \text{cd/m}^2$  인 것을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 녹색 전기발광 특성이 있는 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl) 착화합물을 이용하여 ITO/TPD/Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조를 갖는 소자를 진공 증착법에 의하여 제작하였으며 그 소자의 EL 및 전류-전압-조도 특성을 조사하였다. 이 소자의 EL 스펙트럼으로부터 피크의  $\lambda_{\text{max}}$ 가 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)의 파장대와 같은 545nm에 나타남을 알 수 있었으며 이 것은 양극과 음극에서 주입된 전자와 정공들이 주로 Tb(ACAC)<sub>3</sub>(Phen-Cl)층에서 재결합함을 알 수 있었다. 그리고 이 소자의 전류-전압 특성으로부터 구동 전압이 12V임을 알 수 있었으며 또한 이 소자의 전류 특성이 저전압하에서는 트랩 전하 제한 전류(trapped-charge limited current)에 따르나, 고전압에서는 공간 전하 제한 전류(space-charge limited current) 특성에 따르는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 홍익대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

#### 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 3-5-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, Chem. Lett., 657 (1990)
7. J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, J. All. Comp., 192. 30 (1993)
8. J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, K. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 35 (2) (1990) L394~L396.
9. A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, Appl. Phys. Lett., 65 (18), 2308 (1994).
10. 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).
11. H. Bauer, J. Blanc, D. L. Rose, J. Am. Chem. Soc., 86, 5125 (1964).
12. H. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, J. Am. Chem. Soc., 86, 5117(1964).
13. P. W. M. Blom et. al., "Electron and hole transport poly (p-phenylenevinylene) devices", Appl. Phys. Lett., 68(23) (1996).
14. V. N. Savvateev, M. Tarabia et. al., "Space-charge limited current and

- electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs” , Synthetic Metals, 85(1997).
15. E.g. Burroughes et. al., Nature, 347, 539 (1990)
16. P. W. M. Bloom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vlegaar, “Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices” , Appl. Phys. Lett. 68(23), June(1996).
17. I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes” , J. Appl. Phys., 75(3) February (1994).
18. R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. London Ser., A 119, 173 (1928).