99 춘계학술대회 논문집/PB-31(pp. 582-588) 한국전기전자재료학회

진공 증착법에 의한 Terbium Complexes를 이용한 유기 전기 발광 소자의 에너지 밴드에 관한 연구

Energy Band Schemes in Organic Electroluminescent Devices Using Terbium Complexes Prepared by Vacuum Evaporation Method

표상우*, 김옥병*, 이한성*, 최돈수**, 이승희**, 김영관**, 김정수*
(Sang-Woo Pyo, Ok Byoung Kim, Han-Sung Lee, Don-Soo Choi, Seung-Hee Lee, Young-Kwan Kim, Jung-Soo Kim)

Abstract

정보화 사회의 발전과 함께 멀티미디어에 대한 관심이 집중되고 있으며, 점유 공간이 작고 가벼우며 대 면적이 가능한 정보 표시 디스플레이에 대한 기술은 고 부가가치 산업으로 인식되어 지고 있다. 이러한 정보 표시 디스플레이들 중, 전기 발광 소자 (Electroluminescence Display : ELD), 액정 표시 디스플레이 (Liquid Crystal Display : LCD), 플라즈마 디스플레이 (Plasma Display Panel) 등의 대한 연구가 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 란탄 계열의 금속 착 화합물인 $Tb(ACAC)_3(Phen)$과 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$를 진공 증착법을 이용해 디바이스를 제작한 후 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 또한 luminous efficiency와 cyclic voltametric 방법을 이용해 에너지 밴드로 두 발광 물질인 $Tb(ACAC)_3(Phen)$과 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$을 비교·분석하였다. 본 연구의 디바이스 구조를 보면 anode/hole transporting layer (HTL)/emitting material layer (EML)/electron transporting layer (ETL)/cathode와 같고 ETL를 aluminum-tris-(8-hydroxyquinoline) (Alq_3)와 bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium ($Bebq_2$)를 사용하였으며 HTL로 N,N′-diphenyl-N,N′-bis(3-methylphenyl)-1,1′-biphenyl-4,4′-diamine (TPD)를 사용하였다.

Key Words(중요용어) : Electroluminescence (EL), Space Charge Limited Current (SCLC), Trapped-Charge-Limited Current (TCLC).

1. 서 론

정보통신 분야에서 평판 표시소자 분야로서 가장 활발하게 연구되고 또한 상업화되어 시판되고 있는 분야는 Liquid Crystal Display (LCD)분야이다. 그러나 최근에 가격 및 성능 면에서 이에 견줄 만한 다양한 종류의 표시 소자에 관한 연구가 매우 활발해지고 있으며 그 중에 하나가 유기 전기 발광 소자 (Organic Electroluminescent Devices : OELDs)이다. 유기 전기 발광 소자는 최근 수년간 재료에 관한 연구가 급진전되면서 실용화 단계에 와 있으며 앞으로 LCD의 성능을 능가할 가능성이 있는 표시 소자로 주목받고 있다. 그 이유는 전기 발광 (electroluminescence)을 이용한 소자는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있는 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 유기물 및 고분자를 이용하는 OLEDs는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 박막 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점을 가지고 있기 때문이다. 한편 이러한 유기 전기 발광 소자에서 발광 물질로 사용되고 있는 재료들은 유기 금속 착화합물, 또는 유기 염료로서의 화학을 전공한 연구자들에게는 낯익은 물질들이다.

* : 홍익대학교 전기·제어공학과
** : 홍익대학교 화학공학과
(서울시 마포구 상수동72-1 홍익대학교, Fax:320-1110, E-mail: g98112101:wow.hongik.ac.kr)

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 란탄 계열의 금속인 terbium을 중심 금속으로 한 착화합물로서 $Tb(ACAC)_3$(Phen)와 $Tb(ACAC)_3$(Phen-Cl)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 : HTL)으로 사용했으며, 금속 착화합물의 대표적 물질로 잘 알려진 Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 $Bebq_2$ (Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium)를 전자 수송층 (electron transporting layer : ETL)으로 각각 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 $Tb(ACAC)_3$(Phen), $Tb(ACAC)_3$(Phen-Cl), TPD, $Bebq_2$ 그리고 Alq_3의 화학 구조를 나타낸다.

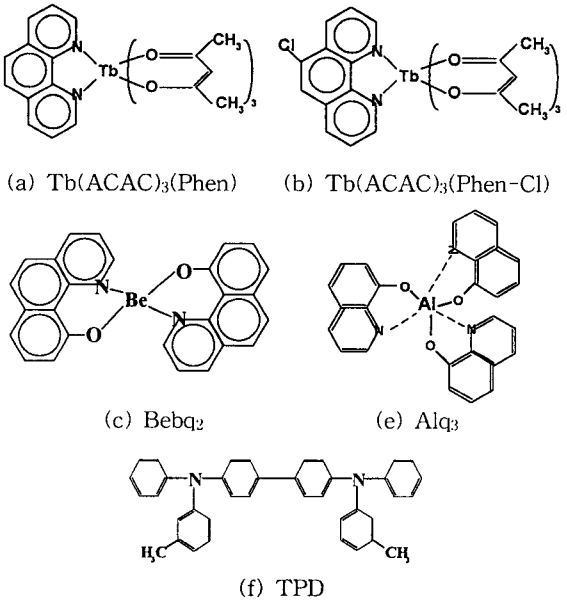


그림 1. 본 연구에서 사용한 물질의 분자 구조.
Fig. 1. Molecular structures of organic materials used in this study.

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.

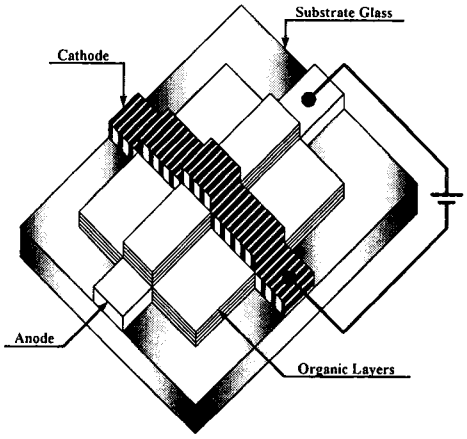


그림 2. 유기 전기 발광 소자의 구조.
Fig. 2. A schematic diagram of organic electroluminescent device.

전기 발광 소자의 하부 전극은 ITO기판을 사용하였고 상부전극은 1×10^{-6} Torr의 진공도에서 진공 증착한 Li:Al (1:10)을 사용하였고, 그 위에 Al을 다시 증착하여 Li의 산화 작용을 억제시켰다. 또한 모든 유기물 박막은 ITO기판 위에 1×10^{-6} Torr의 진공 조건에서 증착하여 제작하였으며, 각각의 유기물 박막의 두께는 300 Å으로 조절하였으며 유기물 박막의 총 두께는 약 900 Å으로 소자를 제작하였다. 이 때 유기물을 증착하기 위해 중탕의 원리로서 텅스텐 보트(tungsten boat) 위에 자체 설계한 알루미나 (alumina : Al_2O_3)를 올려놓고 그 위에 유기물을 넣어 텅스텐 보트의 열이 직접 유기물에 닿지 않게 하였다. 상부전극인 Li:Al 박막의 두께는 약 1000 Å으로 하였고, Al의 두께도 약 1000Å으로 증착하였다. 디바이스의 면적은 0.7×0.3 cm^2로 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

profiler과 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 측정한 것이다.

3. 결과 및 고찰

표 1.에서 본 연구에 사용된 물질들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 보여주고 있다.

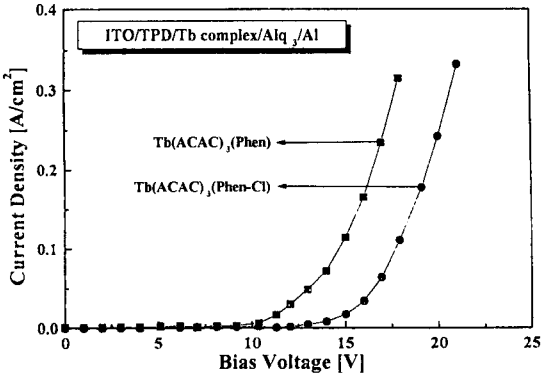
표 1. 사용된 물질들의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 PL 스펙트럼

Table 1. The PL spectra and UV/vis. spectra of organic materials

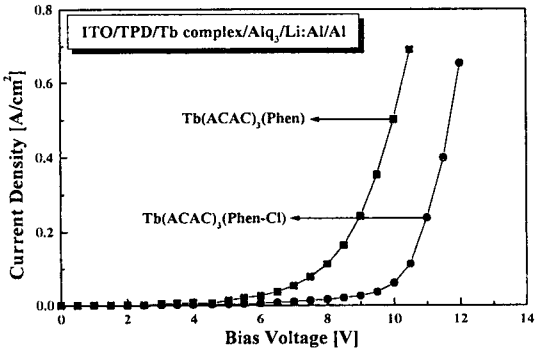
	Absorbance λ max (nm)	Photoluminescence λ max (nm)
$Tb(ACAC)_3(Phen)$	273	546
$Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$	276	548
TPD	358	405
Alq_3	280	520
$Bebq_2$	408	515

표 1에서 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 있는 데 이것은 그 ligand의 종류가 약간 다르더라도 ligand내의 에너지 준위가 거의 유사하다는 것을 의미한다. 또한 이러한 Terbium complex들의 PL 스펙트럼을 보면 Alq_3와 비슷한 녹색 PL 스펙트럼을 보여주지만 그 피크가 상당히 sharp함을 보여주고 있으며 이는 란탄 계열의 금속들이 갖고 있는 일반적인 성질이다.

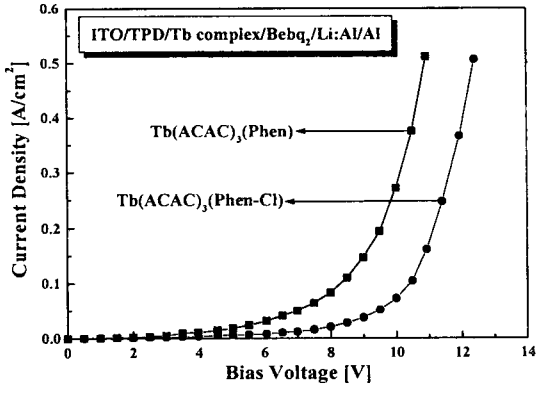
그림 3은 유기 전기 발광 소자의 전류밀도(J)와 인가 전압(V)의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에서 보듯이 $Tb(ACAC)_3(Phen)$을 발광 층으로 사용했을 때가 $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$을 사용했을 때보다 더 낮은 구동전압에서 발광을 하였으며, 상부 전극으로 Al을 사용했을 때보다는 일함수 (workfunction)가 낮은 Li:Al을 삽입하였을 때가 약 4 V정도 구동 전압이 낮아지는 것을 관측할 수가 있었다. 또한 전자 수송층으로 Alq_3를 사용한 것보다는 $Bebq_2$를 사용하는 것이 구동 전압을 낮추는 데 더 효과적이었다. Alq_3보다 $Bebq_2$의 전자 이동도(mobility)가 더 좋기



(a)



(b)

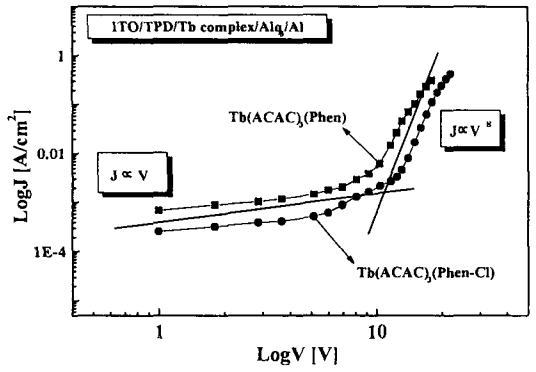


(c)

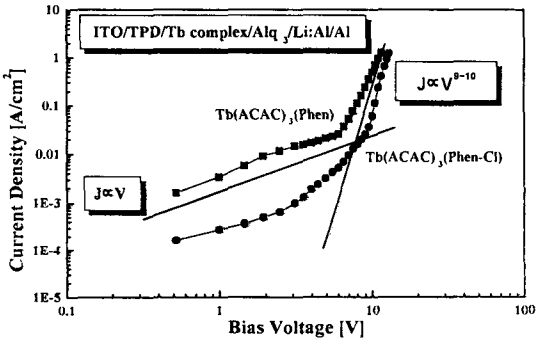
그림 3. Terbium complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 J-V 특성곡선.

Fig. 3. Current density-voltage characteristics of organic EL devices containing Tb complex as an emitting layer.

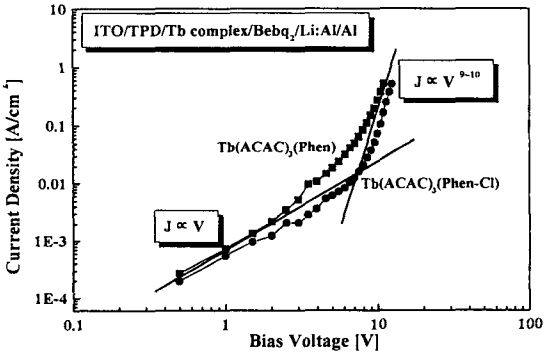
때문에 구동 전압을 낮출 수 있는 요인이 될 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. Terbium complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 LogJ-LogV의 특성 곡선.

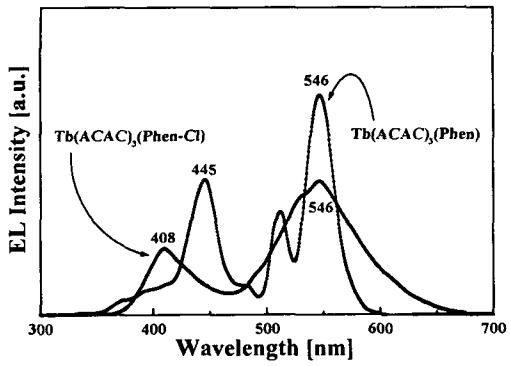
Fig. 4. LogJ-logV characteristics of organic EL devices containing Tb complexes as an emitting layer.

그림 4에서 보면 모든 소자가 동일하게 저 전계 구간에서는 V∝J에 비례하는 ohmic 영역이 존재하며 이 때의 전류밀도는 발광층을 $Tb(ACAC)_3(Phen)$로 사용했을 때가 제일 큰 것을 알 수 있었다. 또한 $Tb(ACAC)_3(Phen)$을 발광층으로 하고 전자 수송층을 $Bebq_2$로 사용한 것이 Alq_3를 전자 수송층으로 사용한 것보다 저 전압 구간에서 전류 밀도가 더 작으며 이것으로부터 $Bebq_2$의 경우가 Alq_3를 사용한 경우보다 구동 전압은 더 낮지만 전류는 덜 흐르는 것을 알 수 있다. 한편 고 전계 구간에서는 발광층이나 전자 수송층의 종류에 관계없이 전류밀도가 급격하게 증가하여 $J \propto V^8$과 같은 비례관계가 성립함을 알 수 있었다. 이와 같이 저 전계 구간에서는 전류밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하지만 고 전압 구간으로 감에 따라 전류밀도가 전압에 비례하는 차수가 급속하게 증가하게 되는데 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 저 전계에서는 유기 단 분자내에 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 $V \propto J^8$의 비례 관계를 나타내게 된다.

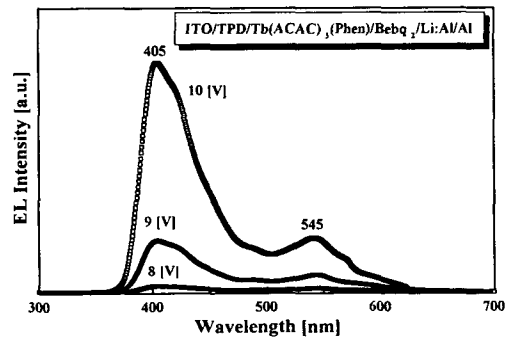
그림 8은 Tb complex들을 발광층으로 포함한 유기 전기 발광 소자의 전류밀도와 휘도(J-L)와의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$를 발광층으로 하고 Alq_3를 전자 수송층으로 사용한 경우가 네 개의 소자중에서 가장 우수한 휘도 특성을 나타낸 것을 알 수 있으며 한편 저 전류밀도에서는 $Tb(TPB)_3(Phen)$를 발광층으로 사용한 것이 Alq_3를 전자 수송층으로 사용하였을 때보다 휘도 특성이 더 좋은 것으로 나타났다.

그림 5는 본 연구에서 제작한 유기 전기 발광 소자의 EL 스펙트럼을 보여주고 있다. 소자들은 546nm~548nm의 파장대에서 주된 peak를 보여주었으며 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. 그러나 TPD/Tb complex/$Bebq_2$/Li:Al/Al 구조를 가진 소자의 EL 스펙트럼은 그림 5(b)와 같이 관찰되었다. 그

것은 $Bebq_2$의 전하 이동도와 상부전극의 낮은 일함수에 의해 전자들이 빠르게 Tb complex층을 지나 TPD에 도달하기 때문이라고 생각된다.

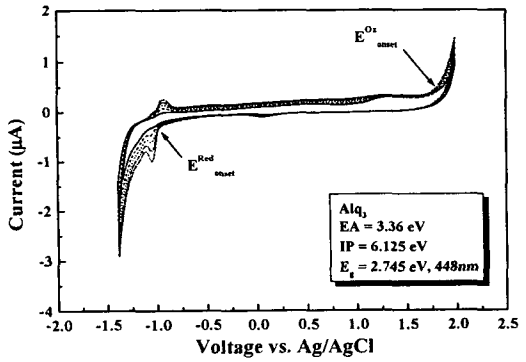


(a)

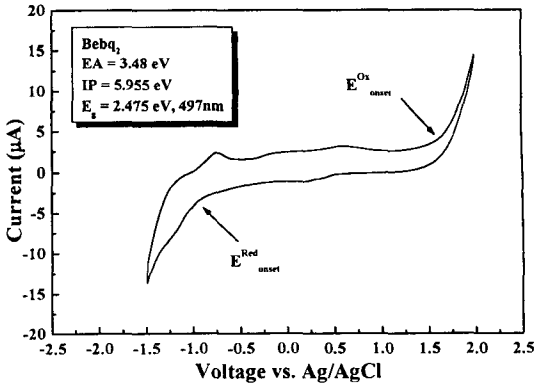


(b)

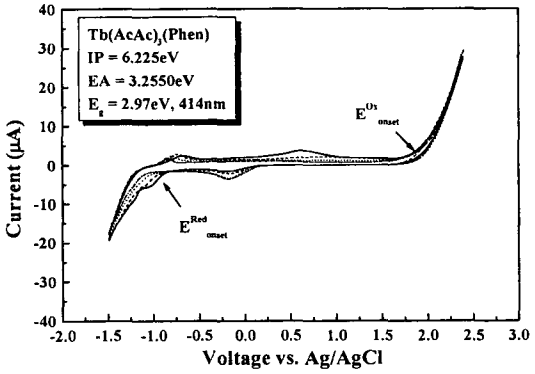
그림 5. 각 전기 발광 소자들의 EL 스펙트럼.
Fig. 5. The EL spectra of devices.



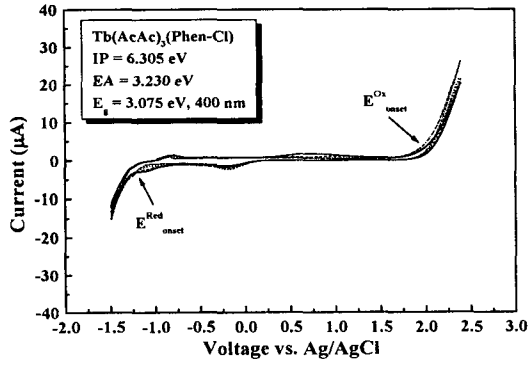
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 6. 사용된 물질들의 cyclic voltammogram.
Fig. 6. The cyclic voltammogram using organic materials used in the study.

유기 전기발광물질에 관한 전기적 특성 (ionization potential (IP), electron affinity (EA), electrochemical gap (E_g))의 측정방법으로 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 cyclic voltammetry (CV)법이 있으며, electrochemical gap (E_g)의 측정에는 UV와 ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)에 의한 방법이 있다. 본 실험에서는 cyclic voltammetry법을 이용한 IP, EA, E_g를 측정하였으며, UV spectrum과 photoluminescence spectrum의 E_g와 비교하였다. 이때 cyclic voltammetry법의 삼전극 시스템으로 보조전극은 0.8 ㎜ 백금선, 기준전극은 Ag/AgCl을 사용하였으며, 작업전극은 유기 전기발광물질의 전극으로 사용되는 ITO에 시료를 필름 (2000 A^0)으로 증착시켜 측정하였다. 또한 cyclic voltammetry법의 기기적 측정전위 범위는 -3.0 V ~ +3.0 V이었으며, scan rate은 100 mV/sec ~ 20 mV/sec로 측정하였다.

그림 6(a)는 Alq_3의 cyclic voltammogram이며, 50 ㎷/sec로 반복 실험한 결과이다. 이때 반복횟수가 증가할수록 -1.0 V에서의 환원 피이크의 증가가 나타났으나, 환원전위의 시작점(E_{onset}^{Red})은 변화하지 않았다. 또한 산화전위의 시작점(E_{onset}^{Ox})도 변화하지 않음을 관찰할 수 있었다. 이때 Ag/AgCl 기준전극에 대한 E_{onset}^{Ox}은 1.77V, E_{onset}^{Red}은 -0.995 V이고, SCE 기준전극에 대한 전위로 나타내면 E_{onset}^{Ox}은 1.725 V, E_{onset}^{Red}은 -1.04 V이었다. 이러한 값들에 의해 Alq_3에 대한 ionization potential (IP= E_{onset}^{Ox}+4.4), electron affinity (EA= E_{onset}^{Red} +4.4) 그리고 electrochemical gap (E_g=IP-EA)을 구할 수 있었으며, 그림 7에 나타내었다. 그림. 7에서와 같이 IP는 6.125 eV, EA는 3.36 eV 그리고 E_g는 2.745 eV이었다. Alq_3의 E_g 값을 표 1의 UV spectrum 및 PL spectrum과 비교할 때 UV spectrum의 edge 440㎚(2.795 eV)에 대해 0.05 eV의 차이를 나타내었으며, PL spectrum의 edge 455㎚ (2.703 eV)에 대해 0.04 eV의 차이를 나타내었다.

그림 6(b)는 $Bebq_2$의 cyclic voltammogram이며, 50 ㎷/sec로 반복 실험한 결과이다. 이때 Ag/AgCl 기준전극의 산화/환원전위를 SCE 기준전극에 대한 전위로 나타내면 E_{onset}^{Ox}은 1.555 V, E_{onset}^{Red}은 -0.92 V이므로 그림 7에서와 같이 IP는 5.955 eV, EA는 3.48 eV 그리고 E_g는 2.475 eV이었다. $BeBq_2$의 E_g 값을 표 1의 PL spectrum(edge 440 ㎚; 2.795 eV)과 비교한 결과 0.32 eV의 차이를 나타내었다.

그림 6(c)는 $Tb(ACAC)_3(Phen)$의 cyclic voltammogram이며, 150~50 ㎷/sec로 실험한 결과이다. 이때 Ag/AgCl 기준전극의 산화/환원전위를 SCE 기준전극에 대한 전위로 나타내면 E_{onset}^{Ox}은 1.825V, E_{onset}^{Red}은 -1.145 V이므로 그림 7에서와 같이 IP는 6.225 eV, EA는 3.255 eV 그리고 E_g는 2.97 eV이었다. $Tb(ACAC)_3(Phen)$의 E_g 값을 표 1의 UV spectrum(edge 350 ㎚; 3.514 eV)과 비교한 결과 0.544 eV의 차이를 나타내었다. 그리고 $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$의 cyclic voltammogram과 UV spectrum을 비교할 때 같은 경향성을 나타내었다. 즉 $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$의 IP, EA 그리고 E_g 값들은 $Tb(ACAC)_3(Phen)$의 값들보다 크게 나타났다.

그림 6(d)는 $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$의 cyclic voltammogram이며, 150~50㎷/sec로 실험한 결과이다. 이때 Ag/AgCl 기준전극의 산화/환원전위를 SCE 기준전극에 대한 전위로 나타내면 E_{onset}^{Ox}은 1.905 V, E_{onset}^{Red}은 -1.17 V이므로 그림 7에서와 같이 IP는 6.305 eV, EA는 3.23 eV 그리고 E_g는 3.075 eV이었다. $Tb(ACAC)_3(Phen\text{-}Cl)$의 E_g 값을 표 1의 UV spectrum(edge 340 ㎚; 3.617 eV)과 비교한 결과 0.542 eV의 차이를 나타내었다.

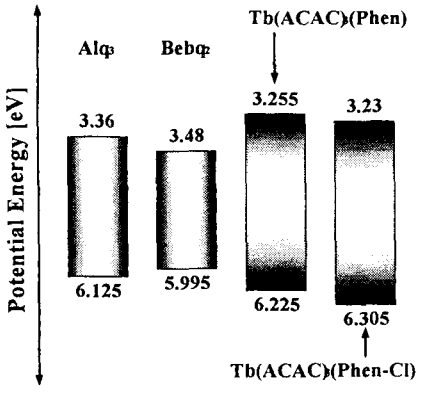


그림 7. 사용된 물질들의 에너지 준위 diagrams.

Fig. 7. The energy level diagrams of organic materials used in the study.

결 론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 녹색 발광층으로 사용되는 다양한 terbium complex, 정공 수송층으로 사용되는 TPD, 그리고 전자 수송층으로 사용되는 Alq_3, $Bebq_2$들의 에너지 준위를 조사하였으며 또한 이러한 물질들을 이용하여 여러 종류의 유기 전기 발광 소자를 제작하고 제작된 소자들의 전류밀도-전압 등의 전기·광학적 특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

① 상부 전극으로 사용한 Li:Al은 Al을 사용한 소자보다 구동 전압을 더 낮출 수 있었고, Alq_3를 전자 수송층으로 사용한 소자가 $Bebq_2$를 사용한 소자보다 구동 전압이 더 낮았다 그러나 휘도 면에서는 $Bebq_2$를 전자 수송층으로 사용하고 상부 전극은 Li:Al, 발광층은 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$을 사용한 소자가 가장 밝게 나왔다. 모든 소자에 전류 밀도가 높지 못하고 시료의 순수도가 떨어져 약 95 cd/m2의 휘도를 얻을 수 있었다. 이러한 이유로 전력 효율 (power efficiency) 또한 0.04 %로 낮은 실험 결과를 얻었다.

② 본 연구에서 얻은 terbium complex들의 cyclic voltammogram은 기존에 보고서에서 보고되지 않은 실험 data이다. 이 실험 결과를 이용해 각 유기물 층의 전하 이동을 알 수 있었다. 즉, 전자 수송층으로 사용한 Alq_3와 $Bebq_2$에서 $Tb(ACAC)_3(Phen)$로 이동하는 것보다는 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$로 전자가 쉽게 이동하는 것을 알 수 있었고 $Tb(ACAC)_3(Phen-Cl)$를 발광층으로 사용한 소자가 $Tb(ACAC)_3(Phen)$을 발광층으로 사용한 소자보다 높은 휘도를 나타내었다.

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-or 5-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, "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. 표상우, 이명호, 이한성, 최돈수, 이승희, 김영관, 김정수., "진공 증착법에 의한 다양한 Terbium Complexes 박막의 광학적 및 전기적 특성 연구", 전기전자재료학회논문지., Vol. 12, No. 3, pp. 278-283, (1999).
9. Bredas, J. L., Silbey, R., Boudraux, D. S., Chance, R. R., J. Am. Chem. Soc. 105, 6555-6559. (1983).