

인광물질인 Ir(ppy)₃를 이용한 유기전기발광소자의 효율 개선에 관한 연구

A Study on the improvement in efficiencies of Organic-Light Emitting Devices using the phosphor, Ir(ppy)₃.

김준호*, 김윤명*, 구자룡*, 이한성**, 하윤경***, 김영관***, 김정수*

(Junho Kim*, YunMyung Kim*, JaRyong Koo*, Hansung Lee**, Yunkyung Ha***, YoungKwan Kim***, jungSoo Kim*)

Abstract

The organic light-emitting devices (OLEDs) based on fluorescence have low efficiencies due to the requirement of spin-symmetry conservation. By using the phosphorescent material, the internal quantum efficiency can reach 100 %, compared to 25 % in the case of the fluorescent material. Thus, the phosphorescent OLEDs have recently been extensively studied and showed higher internal quantum efficiencies than the conventional OLEDs. In this study, we investigated the characteristics of the phosphorescent OLEDs, with the green emitting phosphor, Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine)iridium). The devices with a structure of ITO/TPD/Ir(ppy)₃ doped in the host material/BCP/Alq₃/Li:Al/Al were fabricated, and its electrical and optical characteristics were studied. By changing the doping concentration of Ir(ppy)₃ and the host materials, we fabricated several devices and investigated the device characteristics.

Keywords : Organic light-emitting devices, energy transfer, phosphorescent material, host material

1. 서론

유기전기발광소자의 발광원리는 소자에 전압을 가해주면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 유기물질 안으로 주입되고, 이렇게 주입된 캐리어들은 유기물질 내부의 한 지점에서 서로 결합하여 들뜬 상태를 만든 후 바닥 상태로 발광 전이 하게 된다. 이때, 들뜬 상태의 여기자를 exciton 이라고 하는데 spin-symmetric한 일중항과, spin-antisymmetric한 삼중항이 1 : 3의 비율로 생성되어진다. 바닥상태가 일중항 상태이므로 일중항의 exciton은 발광전이를 하게 되는데 이를 형광이라고 한다. 한편 삼중항 상

태의 exciton은 그 spin 방향을 바꾸는데 많은 에너지가 필요하기 때문에 대부분 비발광소멸을 하게 된다. 하지만 이러한 스핀에 어떠한 섭동이 가해지면 삼중항 상태에서도 발광이 일어나게 되는데 이를 인광이라고 한다. 이러한 개념을 이용하여, 미국 Princeton 대학의 Forrest등은 이러한 인광물질인 platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP) 과 tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)₃)등을 발광물질로 사용하여 각각 적색과 녹색 발광소자를 제작하여 그 특성을 분석하였다. 이러한 인광색소를 이용한 소자의 발광원리는 인가된 전압에 의해 유기물질내로 주입된 전자와 정공이 host물질에서 exciton을 생성하고, 그 에너지를 도핑된 인광색소에 전달하여 발광이 인광색소 고유의 파장에서 일어나게 된다.

이렇게 host물질에서 발광색소로 에너지를 전달하는 mechanism은 두 가지가 있다. Förster transfer는 주로 50 ~ 80 Å 정도의 원거리 에너지 전달과정으

* 홍익대학교 전기정보제어공학과
(서울시 마포구 상수동 72-1 홍익대학교,
Fax : 02-320-1110, E-mail : junnok@hanmail.net)
** 인천대학 전기과
*** 홍익대학교 기초과학과

로 두 물질간의 전자의 이동 없이 분극에 의해 에너지를 전달하는 과정으로 그 에너지를 주는 쪽과 받는 쪽의 spin 상태가 보존되어야 하기 때문에 일중항에서 삼중항으로의 에너지 전달은 불가능하다. 한편 인광색소를 도핑한 소자의 주된 에너지 전달과정인 Dexter transfer는 분자레도간에 중첩이 이루어질 때 직접적인 전자의 이동에 의해서 그 에너지를 전달하는 과정이다. 그렇기 때문에 에너지 전달 영역은 Förster transfer와는 달리 10 ~ 15 Å으로 단거리 에너지 전달과정이며, 전자들이 직접 이동하는 것이기 때문에 주는 쪽과 받는 쪽의 spin 상태에 구애받지 않는다. 이러한 이유로 인해 인광색소의 도핑 농도는 형광색소의 경우에 비하여 높은 것을 알 수 있다. 본 연구에서는, 이러한 인광색소중의 하나인 Ir(ppy)₃를 도핑하여 소자를 제작한 후 그 전기적·광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는, 본교에서 직접 합성한 녹색 인광색소인 Ir(ppy)₃를 발광층으로 사용하고 BCP와 Be(BTZ)₂를 host 물질로 사용하여 소자를 제작하였다. 아래의 그림 1에 본 연구에서 사용된 유기물질의 구조와 제작된 소자의 구조를 나타내었다.

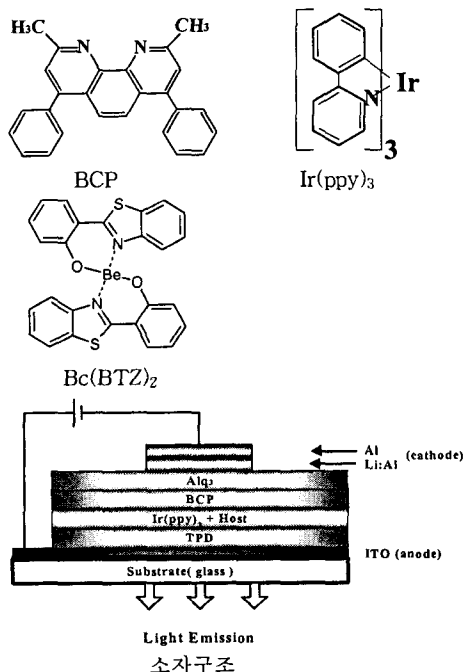


Fig. 1. The molecular structures of the materials and the configuration of the OLEDs

소자의 제작 과정은, 하부전극인 ITO(indium-tin-oxide : sheet resistance : 30Ω/□)를 chloroform, acetone, methanol, isopropyl alcohol, 그리고 증류수에 차례로 세척하여 불순물을 제거한 후, 진공증착법에 의해 5×10⁻⁶ Torr 이하의 진공에서 유기물질과 금속을 증착하였고 유기물과 금속을 각각 0.5 ~ 1 Å/sec와 6 ~ 10 Å/sec의 속도로 증착하였다. 증착순서는 ITO위에 정공수송층으로 TPD를 증착하였으며, 발광층으로는 host 물질과 Ir(ppy)₃를 그 농도를 달리하여 같이 증착하였으며, BCP를 정공블록층으로, 그리고 Alq₃를 전자수송층으로 증착한 후 Li:Al, Al의 순서로 금속을 증착하였다. 이렇게 제작된 소자의 구조는 ITO/TPD(40nm)/BCP에 도핑된 Ir(ppy)₃(30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/Li:Al/Al이다. 소자의 면적은 5 × 5 mm²이며, 모든 측정은 DC전압 조건하에서 상온에서 측정하였다. 또한 석영기판 위에 유기물질을 증착하여 UV/vis 흡광도와 광발광(photoluminescence : PL)특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 인광색소로 사용된 Ir(ppy)₃의 UV/vis 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내었다. 또한 host 물질의 PL 스펙트럼을 측정하여, host 물질에서 인광색소의 에너지 전달이 용이한가를 관측하였다.

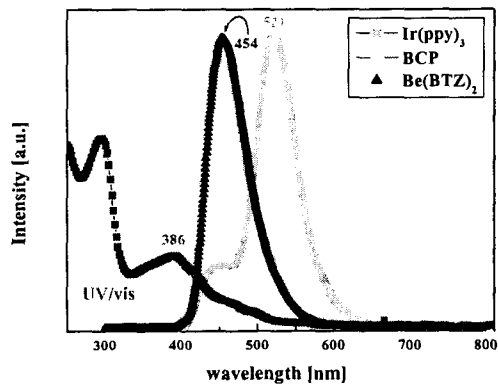


Fig. 2. UV/vis spectra of Ir(ppy)₃ and PL spectrum of BCP, Be(BTZ)₂, and Ir(ppy)₃.

그림 2에서 볼 수 있듯이 Ir(ppy)₃의 UV/vis 흡수 스펙트럼은 λ_{max}가 386 nm이고, PL 스펙트럼은 λ_{max}가 521 nm의 녹색 영역에서 발광을 함을 확인할 수 있다. 또한 BCP와 Be(BTZ)₂의 PL 스펙트럼과 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼을 보면 어느 정도 중

침이 일어남을 볼 수 있으므로, host로부터 Ir(ppy)₃로의 에너지의 전달이 잘 일어날 수 있을 것이라고 예측할 수 있다. 또한 Be(BTZ)₂에 비하여 BCP의 PL 스펙트럼이 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼과 중첩된 영역이 더 많은 것으로 보아 Be(BTZ)₂에 비하여 BCP가 에너지를 더욱 잘 전달할 것임을 알 수 있다.

그림 1과 같은 구조로 소자를 제작한 후 그 전기적·광학적 특성을 관측하였다. 도핑을 하지 않은 소자, BCP에 도핑한 소자, Be(BTZ)₂에 도핑한 소자를 각각 제작한 후 그 EL을 측정하였다. 그림 3에서 보여주듯이 Ir(ppy)₃를 발광층으로 사용한 소자는 도핑에 상관없이 모두 515 ~ 520 nm 사이에서 peak를 갖는 EL 스펙트럼을 나타내며, 또한 도핑에 의한 host 물질의 영향이 거의 없다. 이로부터 host 물질에서 Ir(ppy)₃로의 에너지의 전달이 원활하게 이루어짐을 알 수 있다.

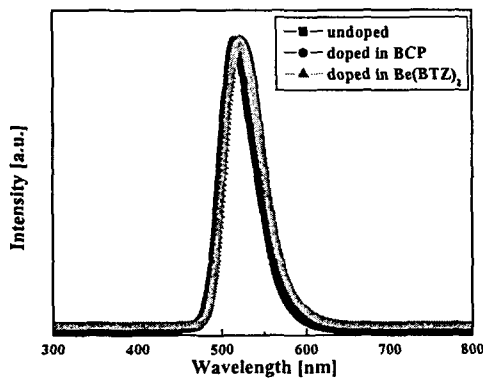


Fig. 3. EL characteristics of the devices used in this study.

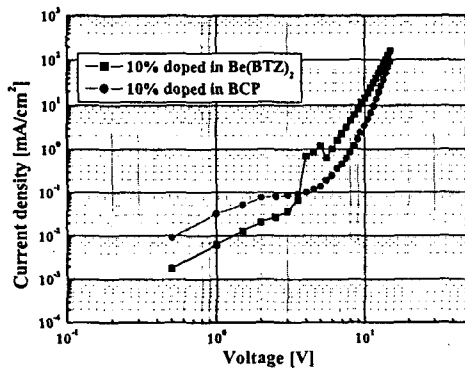


Fig. 5. J-V characteristics of OLEDs.

도핑효과에 의한 효율의 개선에 대하여 연구하기

위하여, 도핑농도를 달리하여 여러 가지의 소자를 제작하여 그 특성을 분석하여보았다. 그 결과 본 연구에서 사용한 장비와 host 물질에는 Ir(ppy)₃를 10%로 도핑한 소자의 특성이 가장 좋게 나타났다. 그림 5는 제작된 소자중 가장 좋은 특성을 나타낸 10% 도핑한 소자의 J(전류밀도)-V(전압) 특성 곡선이다. BCP에 도핑한 소자에 비하여 Be(BTZ)₂에 도핑한 소자의 경우, 작동전압인 약 5 V 이상에서 전류밀도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급했듯이 BCP의 PL 스펙트럼이 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼과 중첩을 잘 이루고 있기 때문에 그만큼 더 많은 캐리어들이 엑시톤을 형성하고 이를 Ir(ppy)₃에 그 에너지를 전달해주기 때문으로 추측되어진다.

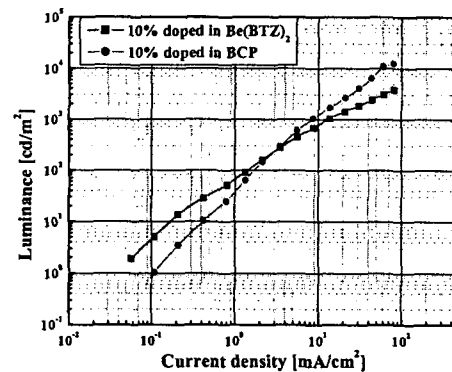


Fig. 6. Luminous characteristics of OLEDs.

본 연구에서는 Minolta chromameter를 이용하여 전류밀도에 따른 소자의 휘도(L)의 변화를 측정하였다. 그림 6에 전류밀도에 따른 휘도의 변화를 나타내었다. J-V 특성곡선과 마찬가지로 BCP에 도핑한 소자의 경우가 Be(BTZ)₂에 도핑한 소자의 경우보다 작동전압 이상에서의 휘도가 더 크게 나타났다. 그림 5의 J-V 특성곡선과 그림 6의 J-L 특성곡선으로부터 Be(BTZ)₂보다 BCP가 Ir(ppy)₃의 host 물질로 더욱 적합하다고 할 수 있다.

위에서 측정된 전류·전압·휘도 값으로부터 전력 효율(power efficiency)를 계산하였다. 계산식은 아래와 같다.

$$\eta = \frac{\pi \cdot L}{J \cdot V}$$

그림 7에 계산된 효율을 그래프로 나타내었다. Be(BTZ)₂에 도핑한 경우의 최대효율은 약 2.9 lm/W

이며 이때의 전압값은 8 V이고 전류밀도는 0.21 mA/cm²이다. 반면에 BCP에 도핑한 소자의 경우에는 11 V, 0.58 mA/cm²에서 최대효율이 7.14 lm/W로 2배 이상 증가하였음을 알 수 있다.

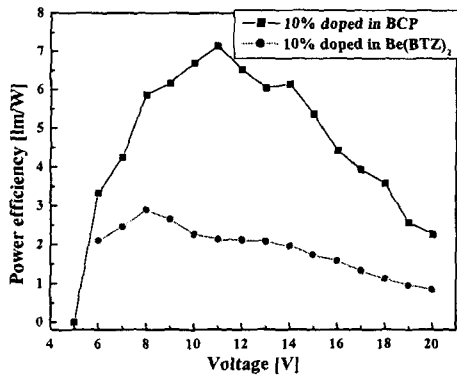


Fig. 7. Power efficiencies of OLEDs fabricated in this work.

4. 결론

유기전기발광소자가 디스플레이 응용에 폭넓게 사용되어지기 위해서 고효율에 대한 연구는 필수적이다. 삼중항 exciton을 낭비하지 않고 발광소멸 하게 하는 인광을 이용한 소자는 유기전기발광소자의 내부효율을 이론적으로 100 %까지 올릴 수 있다. 또한 단일 발광층이 아닌 도핑을 이용한 소자는 발광 물질이 여기저기 흩어져 있기 때문에 집합소멸 (aggregation quenching)이나 삼중항-삼중항 소멸이 적게 일어나기 때문에 그 만큼 효율이 향상된다. 본 연구에서는 인광색소인 Ir(ppy)₃를 BCP와 Be(BTZ)₂에 도핑하여 소자를 제작하였으며, 그 도핑농도에 따른 전기적·광학적 특성을 조사하였다. 10 %의 Ir(ppy)₃를 도핑한 소자의 특성이 가장 우수하게 나타났으며, Be(BTZ)₂보다 BCP에 도핑한 소자가 그 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다. BCP에 도핑한 소자의 최대효율은 7.14 lm/W이었고, 이때의 전압·전류밀도 및 휘도는 각각 11 V, 0.58 mA/cm², 그리고 145 cd/m²이었다. 최대휘도는 10000 cd 이상 이었고, 100 cd/m²에서는 6.93 lm/W의 효율과 0.42 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었으며 이때의 전압은 10.5 V이었다. 앞에서 언급한 바와 같이, host 물질의 PL 스펙트럼과 색소의 UV/vis 흡수 스펙트럼이 어느 정도 중첩을 이룰 때 에너지의 전달이 더욱 효과적으로 일어나므로, 적절한 PL 스펙트럼을 갖는 host 물질의 합성이 이루어져야 하겠다. 또한 full-color 디스플레이에 적용하기 위하여, 적색과 청

색의 인광물질의 개발도 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 홍익대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1]. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. phys. Lett., 51, 913, 1987.
- [2]. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev., B60, 1442, 1999.
- [3]. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. R. Thompson, S. R. Forrest, Nature, 395, 151, 1998.
- [4]. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4, 1999.
- [5]. M. Klessinger, J. Michl, Excited States and photochemistry of Organic Molecules, 1995.
- [6]. M. E. Thompson, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 369, 1999
- [7]. J. H. Kim, S. P. Lee, S. H. Lee, Y. K. Kim, J. S. Kim, MCLC, in press.