논문 99-8-2-12

동일한 발광기를 가진 저분자색소와 고분자물질의 유기 EL특성의 비교

김동욱*

Comparison of organic EL characteristics of low mass dye and polymer material with the same chromophore

Dong-uk Kim*

요약

동일한 발광기능기를 가진 고분자물질, PU-BCN과 저분자물질 D-BCN은 다양한 구조의 EL소자에서 평가되었다. 발광기능기의 분자구조는 전자주입과 수송을 위한 두 개의 시아노기와 정공주입과 수송을 위한 두 개의 triphenylamin기로 구성된다.

두 개의 다른 종류의 물질인 PU-BCN과 D-BCN을 사용하여 다양한 종류의 EL소자가 만들어 졌는데 소자의 종류로는 Indium-tin oxide(ITO)/PU-BCN or D-BCN/ MgAg 로 구성된 단층형 소자(SL) 그리고 ITO/PU-BCN or D-BCN/oxadiazole derivative/MgAg 로 구성된 적층형 소자(DL-E) 그리고 ITO/triphenylamine derivative /D-BCN/MgAg 로 구성된 적층형 소자(DL-H)이다.

두종류의 물질, PU-BCN과 D-BCN은 높은 전류밀도에서 동일한 발광특성을 보였으며 단층형자에서 조차 뛰어난 EL특성을 보였다. 최대 EL 피이크는 약 640 nm 의 적색발광을 나타냈으며 형광 피이크와 일치했다.

Abstract

A Polymer material, PU-BCN and a low molar mass material D-BCN with the same chromophore were evaluated by fabricating various electroluminescent(EL) devices. A molecular structure of the chromophore was composed as two cyano groups for electron-injection and transport and two triphenylamine groups for hole-injection and transport.

Various kinds of EL devices with two different types of EL materials, PU-BCN and D-BCN were fabricated, which were an Indium-tin oxide(ITO)/PU-BCN or D-BCN/ MgAg device as a single-layer device(SL) and an ITO/PU-BCN or D-BCN/oxadiazole derivative/MgAg as a double-layer device(DL-E) and an ITO/triphenylamine derivative/D-BCN/MgAg as a double-layer device(DL-H) device.

Two kinds of materials, PU-BCN and D-BCN showed the same emission characteristics in the high current density and excellent EL characteristics even in the SL devices. Maximum EL peaks revealed red emission of about 640 nm, which were corresponded with the fluorescence peaks of the films of two materials.

1. 서 론

최근에 표시소자로서 연구되고 있는 소자들 중, 유망한 소자의 한 가지로서 유기 전계 발광소자 (Organic Electroluminescene, EL)를 들 수 있다. 유기 EL소자는 박막으로 가볍고, 저전압구동, 다양한 발광색을 가

* 대구교육대학교 과학교육과 (Department. of Science Education, Taegu National University of Education)
<접수일자 : 1998년 11월 20일>

진다. 그래서 표시소자인 액정과 센스를 위한 광원으로서도 높은 잠재성을 함유하고 있다. 1980년대 후반경에 들어서 Kodak회사에 의한 유기전계발광소자에 대한 발표후 일본과 미국 그리고 유럽등 세계각국에서 유기 EL소자의 연구개발이 전개되고 있다.[1-7] 다양한 색의 표시소자가 되기 위해서는 현재 녹색의 유기 EL 소자는 실용화되어 있으나, 녹색이외에 청색과 적색의 발광소자는 아직까지 실용화 수준에 도달하지 못하고 있다.

발광물질의 설계방법으로 π결합의 공역범위를 확장시키는 방법으로 분자구조에 전자공여기 혹은 전자흡인기를 치환하는 방법이 있다. 하지만 할로겐기의 치환은 일중항으로부터 삼중항로에로의 계간교차가 크게 되기 때문에 형광강도는 약해진다.[8] 또한 니트로기, 카르보닐기 그리고 아조기들은 공역계에 부과될 때 형광성을 저해하는 경우가 알려져 있다.[9]

본 연구에서는 시아노기를 도입함으로서 전자수송성과 전자흡인효과를 가지는 발광기능기의 분자구조를 설계하였으며, 설계된 고분자발광물질과 저분자발광물질들은 동일한 분자구조로 된 발광기능기를 가진다. 고분자물질의 경우, 발광기능기의 연결기로서 종래의 알킬기 대신에 우레탄기를 도입함으로보다 안정된 소자에 의한 발광효율이 기대된다.

2. 실험 및 방법

2-1. 적색발광 EL 재료

유기 EL소자를 위하여 개발된 발광재료들로는 고분자발광재료인 PU-BCN과 저분자발광재료인 D-BCN의 두가지 종류이다. 이들의 분자구조들은 그림 1에 나타내었으며, 고분자발광재료의 합성법은 그림 2에 보였으며 저분자발광재료도 유사한 방법으로 합성했다. 고분자발광재료의 합성은 클로로벤젠용액 중에 PU-BCN 전구체와 디이소시안산-4,4-디페닐메탄을 넣은 후, 180 ℃에서 반응시켜 90 %의 수율로 PU-BCN을 얻었다. 합성된 물질의 분석결과, ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 7.98-6.50 (m. 42H, aromatic H and vinylic H and H-N-), 4.16 (t, 4H, CO-O-CH_2-), 3.94(t, 4H, benzene-O-CH_2-), 3.84(s, 2H, benzene-CH_2-benzene), 1.88-1.34(m, 16H, C-$(CH_2)_4$-C); IR(KBr): 2200 cm^{-1}(benzene-CN, CN stretching), 1685 cm^{-1}(-CO-, C=O stretching), 950 cm^{-1}(-C=C-, trans C-H bending); Elemental analysis:

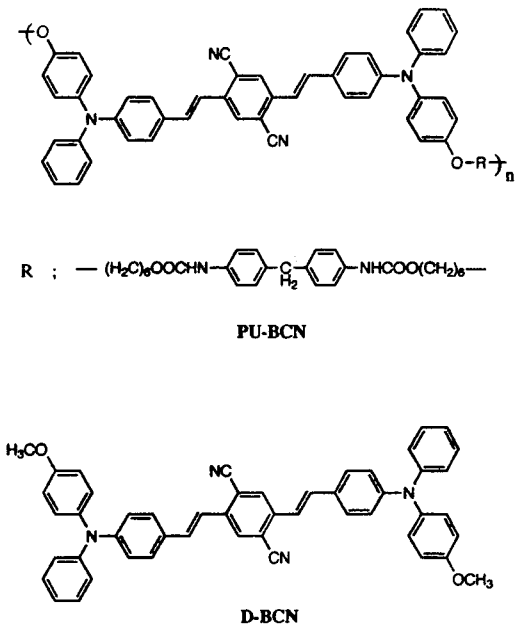


그림 1. PU-BCN 과 D-BCN 의 분자구조

Fig. 1. Molecular structures of PU-BCN and D-BCN.

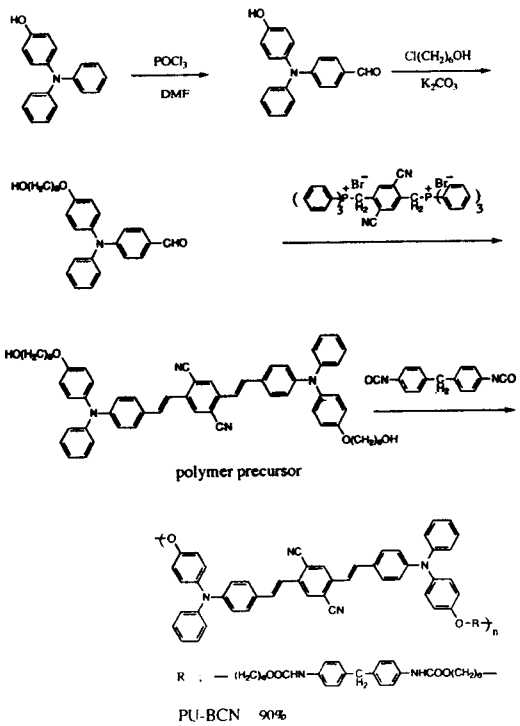


그림 2. PU-BCN 의 합성경로.

Fig. 2. Synthetic route of PU-BCN.

calcd., C 78.37 %, H 5.96 %, N 7.31 %; obsd., C 77.21 %, H 6.04 %, N 7.23 %로 측정되어 설계된 PU-BCN의 분자구조임을 확인했다. 저분자발광재료인 D-BCN의 경우 마지막 단계의 합성은 Wittig반응을 이용하여 23 %의 수율로 D-BCN을 얻었다. 얻어진 물질의 분석결과, ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 7.97-6.85(m. 32H, aromatic H and vinylic H), 3.82(s, 6H,-O-CH_3); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): ppm 156.78, 149.41, 147.18, 139.86, 138.71, 134.33, 129.34, 128.33, 128.16, 127.81, 124.33, 123.26, 121.01, 119.11, 116.87, 114.95, 114.51, 55.50; IR (KBr): 2200 cm^{-1}(benzene-CN, C-N stretching), 950 cm^{-1}(-HC=CH-, trans C-H bending); Elemental analysis: calcd., C 82.62 %, H 5.27 %, N 7.71 % ; obsd., C 81.54 %, H 5.63 %, N 7.18 %로 평가되어 설계된 분자구조인 D-BCN이 합성되었음을 확인하였다.[10]

2-2. 발광소자의 제작

투명전극 기판으로는 인듐-틴산화물 (ITO) 박막을 코팅한 유리기판을 이용했다. 이 ITO유리기판에 양극으로 되는 폭 2 mm의 라인의 고분자필름으로 입힘으로 마스크작업을 하였다. 고분자필름으로 마스크된 ITO 유리기판은 왕수 (체적비; 염산:질산=3:1)에 담구어, 마스크되지 않은 ITO박막은 제거하고 에칭이 끝난 ITO 기판을 흐르는 물에 씻은 후, 알칼리성 세제로 1시간, 증류수로 1시간, 아세톤으로 30분, 에탄올로 1시간 초음파세척을 하였다. 세척후 기판은 에탄올에 보관한 후, 사용직전에 건조시켜 사용하였다.

EL소자의 유기박막 형성방법은 고분자와 저분자색소의 경우 각각 다르다. 고분자박막의 경우 본 연구에서는 스핀코팅에 의한 박막형성법을 채용하였다. 저분자색소의 경우 진공증착법에 의해 박막을 제작하였다. 고분자물질의 박막 제작법인, 스핀코팅에 의한 박막제작은 클로로포름에 고분자를 용해하였으며 이 경우 최적농도는 고분자의 분자량과 스핀코터의 조건에 의존한다. 고분자가 용해된 용액을 ITO기판 위에 적하하고 스핀코터의 회전속도를 3000-6000 rpm 범위에서 고분자의 박막의 두께가 약 100 nm의 박막이 되도록 조건을 설정하였다. 고분자박막은 진공하에서 2시간 정도 건조한다. 연구에 사용된 저분자물질의 박막제작법인 진공증착법은 약 10^{-4} Pa 의 진공도에서 유기재료를 탄탈보트로부터 저항가열에 의하여 승화시켜 ITO 기판위에 막을 형성하였으며 유기재료의 증착속도는 0.2-0.3 nm/s 로 되도록 전류치를 조절했다. 발광층은 100 nm 로 했다. 정공주입수송층으로 사용한 TPD층의 경우는 박막의 두께는 30 nm 또한 전자주입수송층으로 사용된 OXD층의 경우는 박막의두께는 30 nm로 조절하였다. 음극으로 사용되는 전극은 증착원과 기판사이에 위치한 마스크를 통하여 유기층위에 음극으로 되는 2 mm의 폭을 가지는 MgAg 박막 (중량비; Mg:Ag=9:1)을 공증착을 통해 200 nm로 두께로 만들었다. Mg와 Ag의 증착속도는 각각 0.4 nm/s 및 0.007 nm/s로 되도록 전류치를 조절했다.

또한 형광 스펙트럼과 UV 스펙트럼을 측정하기 위하여 저분자재료의 경우는 진공증착에 의해 석영기판위에 박막을 만들었으며, 고분자재료의 경우는 스핀코팅에 의해 박막을 만들었다.

2-3. 발광소자의 평가

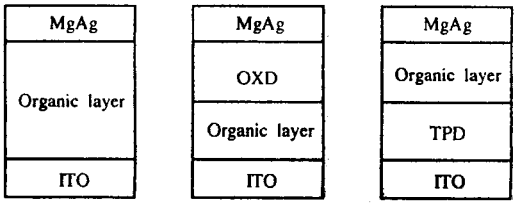
EL 소자의 전압-전류밀도-발광특성 및 발광스펙트럼을 평가했다. 공기중의 수분에 의한 소자의 불안정성을 제거하기 위해 석영창이 붙은 Cryostate에 소자를 넣어 측정은 진공중에서 평가하였다. EL 강도의 상대적 비교는 광전자증배관 (HAMAMATSU사, R649)을 접속한 Photon countor(HAMAMATSU사, C767) 로 측정했다. 광량이 광전자증배관의 측정범위를 초과하는 경우에는 Cryostate와 광전자증배관의 사이에 투과율 1 %의 ND filter를 부착시켜 측정을 했다. 또한 절대휘도는 휘도계(동경광학기계(주), BM-8, 측정각 0.2)로 측정했다. EL 스펙트럼은 집점거리 100 mm의 Monochrometer(일본분광공업사, JT-10)와 Photon counter로 측정했다.

형광스펙트럼은 형광분광광도계(HITACHI사, 650-60)로 측정했으며, 자외가시광 흡수스펙트럼은 분광광도계(HITACHI사, 330)로 측정했다. 또한 EL 발광최대 파크가 600 nm보다 장파장에 있는 경우는 Photonic multichannel analyzer(HAMAMATSU사, PMA-11)을 이용하여 발광스펙트럼과 형광스펙트럼을 동일장치로 측정하여 상호비교를 행했다.

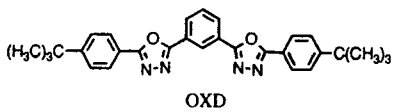
3. 결과 및 고찰

발광고분자, PU-BCN와 발광저분자색소, D-BCN의 EL 발광특성의 평가는 다양한 적층구조를 가진 EL 소

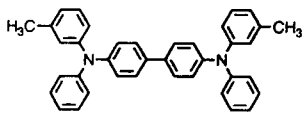
자들을 제작하여 평가를 행하였다. 사용된 고분자발광재료의 경우 단층형 소자(SL)와 적층형 소자(DL-E)를 통하여 발광특성을 평가하였다. 저분자발광재료의 경우 단층형 소자(SL)와 두종류의 적층형 소자들(DL-E, DL-H)로 발광특성의 평가를 했다. 평가를 위하여 사용된 소자의 구조는 그림 3에 나타내었다. 발광재료들의 발광 특성의 평가를 위하여 적층형 구조에서는 정공주입 및 전달 물질인 TPD, 그리고 전자주입 및 전달 물질인 OXD를 사용하였다.



Structures of three types of EL devices



OXD



TPD

그림 3. EL소자의 구조 그리고 OXD 와 TPD 의 분자구조.

Fig. 3. Structures of EL devices and Molecular structures of OXD and TPD.

고분자재료, PU-BCN의 발광특성을 정확히 평가하기 위하여 동일한 발광기를 가지는 저분자재료, D-BCN의 발광특성과 상호 비교평가를 했다. 그림 4에 E소자들에서의 전류밀도와 전압과의 관계를 나타내었다. 소자의 박막의 질에 의하여 발생되는 누수전류의 양에 영향을 크게 받지 않는 다소 높은 전류인 12 V에서 전압과 전류밀도와의 관계를 평가하였으며, 12 V의 전압에서 PU-BCN을 도입한 소자는 단층형 소자(SL)에서 16.5 mA/cm^{2}을 보였으나, 적층형 소자(DL-E)에서 2.5 mA/cm^{2}의 전류가 흘렀다. 한편 저분자재료 D-BCN을 이용한 소자의 경우는 동일한 12 V의 전압에서 단층형 소자(SL)에서 212.5 mA/cm^2, 적층형 소자(DL-E)에서 5.5 mA/cm^2, 적층형 소자(DL-H)에서 550 mA/cm^{2}의 전류밀도를 보였다. 이 결과로부터 저분자재료인 D-BCN은 고분자재료인 PU-BCN보다 전하의 주입수송성이 뛰어남을 나타내고 있다. 이것은 우레탄형 고분자, PU-BCN은 완전 π공역형 고분자들과는 달리, 분자구조에서 보여 주는 바와 같이 발광기능기가 전하주입과 수송기능이 없는 우레탄연결기에 의해 연결되어 고분자구조로 되기 때문에 동일한 전압에서 저분자재료, D-BCN보다 전류가 흐르기 어렵기 때문이다. 또한 전자수송층인 OXD층을 도입한 소자들에서 같은 전압하에서 낮은 전류밀도를 보이는 것은 OXD층을 통한 전자주입이 저분자발광재료나 고분자발광재료만으로 구성된 단층형소자(SL)들에서 보다 어려움을 나타낸다.

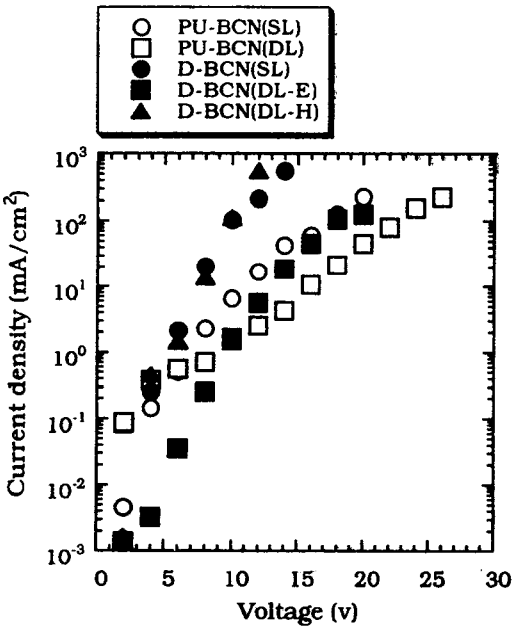


그림 4. 발광층으로 PU-BCN층 혹은 D-BCN층을 가진 EL소자등의 전압과 전류밀도의 특성.

Fig. 4. Current density-voltage characteristics of EL devices with a PU-BCN or a D-BCN layer as an emissive layer.

발광휘도와 전류밀도와의 관계는 그림 5에서 보이고 있다. 100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 PU-BCN 재료의 휘도는 단층형 소자(SL)에서 582 cd/m^2, 적층형 소자

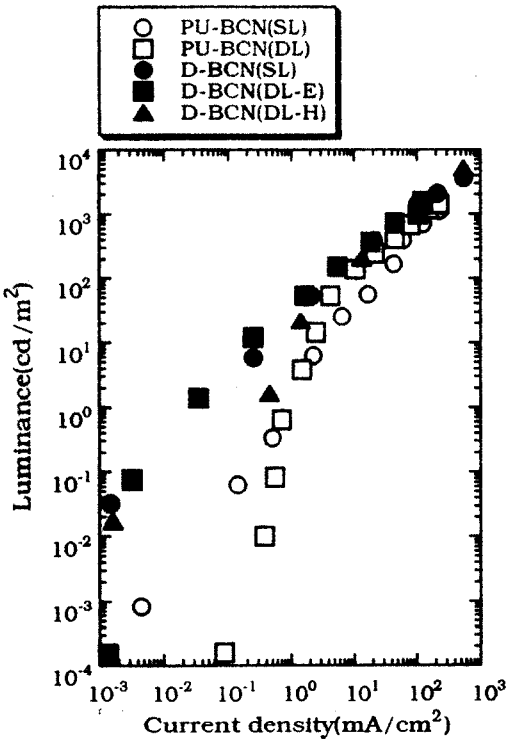


그림 5. 발광층으로 PU-BCN층 혹은 D-BCN층을 가진 EL소자들의 전류밀도와 휘도의 특성.

Fig. 5. Luminance-current density characteristics of EL devices with a PU-BCN or a D-BCN layer as an emissive layer.

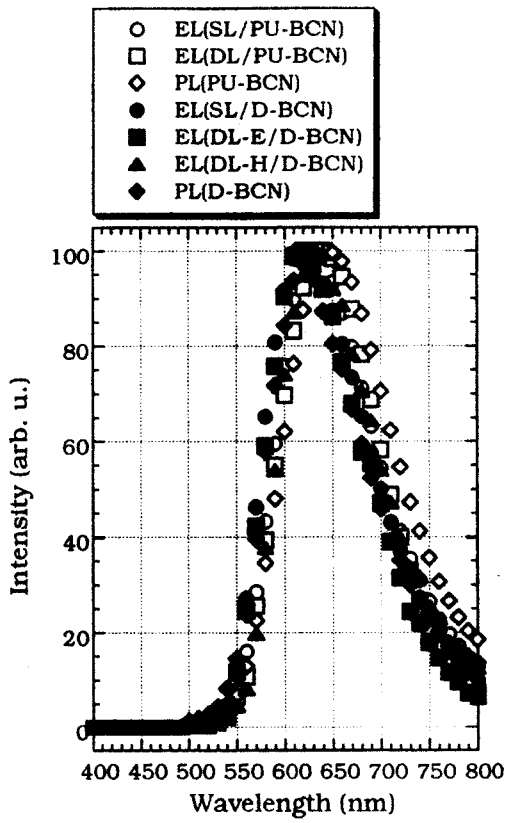


그림 6. PU-BCN 혹은 D-BCN층을 가진 다양한 형태의 EL소자들의 EL 스펙트럼과 유기 박막들의 PL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectra of various types of EL devices with a PU-BCN or a D-BCN layer, and PL spectra of organic films.

(DL-E)에서 809 cd/m^{2}을 보이고 D-BCN 재료의 경우는 단층형 소자(SL)에서 1365 cd/m^2, 적층형 소자(DL-E)에서 957 cd/m^2, 적층형 소자(DL-H)에서 1435 cd/m^{2}의 휘도를 보이고 있다. 그러나 1 mA/cm^{2}이하의 전류밀도에서는 PU-BCN을 이용한 소자의 휘도가 D-BCN을 이용한 소자와 비교해서 작다. 그러나 1 mA/cm^{2}이상의 전류밀도에서는 이 차는 점점 작게 되어, 결국 높은 전류밀도에서는 PU-BCN의 소자와 D-BCN의 소자와의 휘도차는 거의 없게 되었다. 고분자재료, PU-BCN의 단층형소자의 최대 휘도는 228 mA/cm^{2}에서 1122 cd/m^2, 적층형소자의 최대휘도는 225 mA/cm^{2}에서 1406 cd/m^{2}로 관찰되기 때문에 이 적색 고분자, PU-BCN은 발광색이 적색으로 해서는 높은 휘도를 가지는 발광고분자중의 한 종류로 평가된다. 양 재료를 이용한 소자들의 외부양자효율을 100 mA/cm^{2}에서 평가해 보면, PU-BCN재료의 단층형 소자(SL)에서 0.53 %, 적층형 소자(DL-E)에서 0.77 %의 외부양자효율이 얻어 졌다. 또한 동일한 100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 저분자재료는 단층형소자(SL)에서 0.99 %의 외부양자효율을 보였다. 그리고 적층형소자(DL-E)는 0.70 %의 외부양자효율, 적층형소자(DL-H)는 1.4 %의 외부양자효율을 보였다. 고분자계열의 발광물질인 PU-BCN을 이용한 소자는 전류밀도가 낮을 때는 낮은 양자 효율을 보였지만, 전류밀도를 증가함에 따라 누수전류에 기인하는 영향을 적게 받아 점점 양자 효율이 증가하는 경향을 보이고 있다. PU-BCN의 적층형 소자는 전류밀도 5 mA/cm^{2}이상에서 D-BCN을 이용한

소자의 양자효율과 거의 일치하고 있다. 또한 PU-BCN을 이용한 단층형 소자(SL)은 60 mA/cm^{2}이상의 전류밀도에서 D-BCN을 이용한 소자의 양자효율과 거의 접근하고 있다. 위의 결과로부터, 동일한 발광기능기로 가지는 고분자재료와 저분자재료들은 박막의 균질성이 동일하다면 동일한 발광효율을 가짐을 알 수 있다. 또한 단층형구조에서 뛰어난 발광효율을 보이는 것은 설계된 발광기능기는 전자와 정공의 주입 및 수송의 균형이 뛰어난 분자구조로 평가된다.

그림 6에서 PU-BCN과 D-BCN을 이용한 소자의 EL 발광스펙트럼을 PU-BCN과 D-BCN의 형광스펙트럼과 상호 비교했다. EL 소자들의 발광 최대 피크는 약 640 nm의 적색영역에 나타났다. 또한 PU-BCN과 D-BCN 재료들의 형광스펙트럼은 EL 발광스펙트럼과 일치함을 보였다. 이것은 발광현상이 발광층으로 설계된 PU-BCN층과 D-BCN층 내에서 일어났다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

고분자 물질과 저분자 물질과의 발광의 특성을 평가하기 위하여 동일한 발광기능기를 가진 적색발광 EL 재료들인 고분자발광물질, PU-BCN과 저분자발광물질, D-BCN의 EL소자에서 의 발광특성을 평가했다. 이 평가를 통하여 고분자물질과 저분자물질 사이의 발광효율은 저전류밀도에서는 다소 차를 보이나 고전류밀도에서는 거의 차이를 보이지 않았다. 저전류밀도에서의 발광효율의 차는 고분자박막과 저분자박막 사이의 막질의 균질성의 차이에 기인하는 누수전류의 영향으로 평가된다. 고전류밀도에서의 발광효율이 거의 일치함은 동일한 발광기로 구성된 저분자물질과 고분자물질 사이의 발광효율은 동일함을 나타내는 것이다. 평가된 발광물질들은 동일한 발광기로 구성되어 있는데, 단층형 발광소자(SL)에서도 뛰어난 발광효율을 나타내었다. 이것은 발광기능기의 분자구조에서 보는 바와 같이 벤젠고리에 두 개의 시안노기가 치환되어 전자주입과 수송기능이 양호하며, 분자구조상의 두 개의 트리페닐아민기는 정공의 주입과 수송기능을 함으로서 전자와 정공의 주입과 재결합의 균형이 잘 이루어진 결과라고 평가한다. 두 종류의 발광 물질, PU-BCN과 D-BCN은 적색영역인 약 640 nm에서 발광의 최대강도를 보였으며 형광피크와 일치함을 나타냈다.

참 고 문 헌

[1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 9, pp. 3610~3616, 1989.

[2] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 15, pp. 1489~1491, 1989.

[3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymer," *Nature*, vol. 347, pp. 539~541, 1990.

[4] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, "Visible-light electroluminescent diode utilizing poly(3-alkylthiophene)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 11B, pp. L1938~1940, 1991.

[5] Z. Yang, I. Sôkolik and F. E. Karasz, "A soluble blue-light-emitting polymer," *Macromolecules*, vol. 26, no. 5, pp. 1188~1190, 1993.

[6] J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai and K. Okuyama, "Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 17, pp. 2124~2126, 1994.

[7] D. U. Kim and T. Tsutsui, "Electroluminescence from polyurethanes with emissive and charge-transporting chromophores and their blends," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 8, pp. 4785~4787, 1996.

[8] J. A. Barltrop and J. D. Coyle, *Excited states in organic chemistry*, John Wiley & Sones, New York, pp. 82~83.

[9] Nicholas J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, California, pp. 180~185, 1978.

[10] D. U. Kim, "Synthesis of organic EL materials with cyano group and evaluation of emission characteristics in organic EL device". *J. Kor. Chem. Soc.*, in press 1999.

著 者 紹 介

김동욱 (Kim, Dong Uk)

1990년 3월-1993년 2월 : 부산대학교 일반대학원 화학과, 이학박사학위

1993년 11월-1997년 3월; 일본 Kyushu 대학교 재료개발공학과, 공학박사학위

1996년 11월-1997년 11월; 미국 Rochester 대학, 방문학자(한국학술진흥재단파견)

1997년 12월-1998년 8월; LG종합기술원, 선임연구원

1998년 9월-1999년 2월 현재; 대구교육대학교 과학교육과, 전임강사