

α -Naphthyl Group이 치환된 안트라센 염료의 전계발광 특성

김홍수 · 이동규* · 남기대*

충청대학 화학공학과, *충북대학교 공업화학과
(1999년 3월 5일 접수; 1999년 6월 10일 채택)

Electroluminescent Properties of Anthracene-Based Dye with α -Naphthylethenyl Substituent

Hong-Soo Kim, Dong-kyu Lee*, Ki-Dae Nam*

Dept. of Chem. Eng., Chungcheong College, Chungbuk 363-890, Korea,
*Dept of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea
(Received March 5, 1999; Accepted June 10, 1999)

ABSTRACT: New electroluminescent materials based on anthracene chromophore, [9,10-bis(α -naphthylethenyl) anthracene (α -BNA)] were newly synthesized. The anthracene derivatives with bulky substituent possessed high melting point and they gave stable amorphous films through vacuum - sublimation methods. Three types of electroluminescent devices were fabricated with double layer and triple layer structures: ITO/TPD/emission layer/MgAg, ITO/emission layer/OXD-7 and ITO/TPD/emission layer/OXD-7/MgAg, respectively. In three types of devices with the emissive layer of α -BNA, efficient orange electroluminescence was observed. In the triple layer device with a emitting layer of 20 nm thickness, maximum luminance was about 10000 cd/m² at an applied voltage of 10 V, and maximum external quantum efficiency was 1.0 %.

1. 서 론

최근 고도의 정보통신화 시대를 맞이하여 인간과 장치의 인터페이스로서 정보전달의 기능을 담당하는 것 중의 하나인 디스플레이 소자는 전자산업의 각종 부문에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 현재 디스플레이의 주류는 브라운관으로 플라자표시, 고화질, 대면적 화면의 텔레비전, 컴퓨터 모니터 등에 사용되고 있으나, 이들은 규모가 크고 무거우며, 또한 전력이 많이 소모된다는 원리적인 결점을 가지고 있어 소형화, 경량화가 어렵다. 따라서 이러한 결점을 개선한 것이 액정 디스플레이 소자이나 이것 역시 응답이 느리고, 화질이 좋지 않으며, 시각 의존성이 크다는 결점을 가지고 있다. 특히 반도체 기술의 현저한 발전은 각종 전자 기기류의 소형화, 경량화 및 저전력화로 추진되고 있으며, 한

층 고도의 기능 복합화가 요청되고 있는 실정이다. 이와같은 관점에서 특히 유기물질을 발광재료로 이용하는 유기 전계발광 디스플레이 소자¹⁻²²⁾는 현재 주류를 이루고 있는 액정 디스플레이의 단점을 보완 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로서의 응용성 때문에 현재 선진 각국에서는 활발히 연구가 진행되고 있는 분야이다. 유기 전계발광이란 두 전극사이에 단층이나 적층으로 유기물질을 샌드위치화 시키고 양쪽 전극에 전류를 인가하면 유기물층 내에서 전자의 여가가 일어나고 이 전자들이 다시 재결합이 진행되는 과정에서 여분의 에너지가 물질에 따른 고유한 빛에너지로 방출되는 현상을 의미하며, 이를 이용한 디스플레이 디바이스를 Electroluminescent device(이하 EL device라 함)라 부르고 있다. 특히 EL 디바이스의 수광형태는 현재 주류를 이루고 있는 LCD(Liquid Crystal

Display)와 동일하지만 소자의 응답속도는 훨씬 빠르고 또한 발광휘도가 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 특히 유기 EL 소자는 낮은 구동전압, 대면적의 박막제조 가능, 우수한 발광효율, 빛의 균일성, 패턴형성의 용이성 및 가시광선 영역에서 모든 색상의 발광이 가능하다는 등의 현재 액정 디스플레이 분야에서는 해결할 수 없는 많은 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 차세대 대형 평면 디스플레이의 실용화를 목표로 매우 다양한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다.

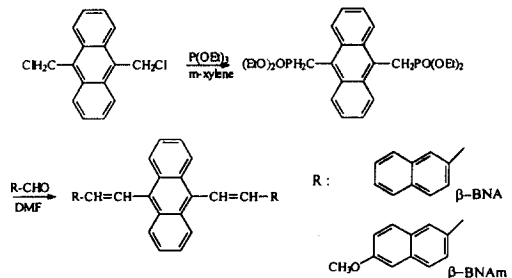
특히 저분자 유기물질을 발광층으로 이용한 EL 디바이스는 1987년 Eastman Kodak Company의 Tang등¹¹⁾이 약 50nm의 유기박막을 2층으로 적층하여 건전지 수준의 구동전압으로 종래에 얻지 못한 고휘도, 고효율의 발광 디바이스를 제작하여 그 특성을 논문으로 발표하고부터 세계적인 관심의 대상이 되었다. 그 이후 염료^{2,3-5,18-22)}, Complex 화합물⁶⁻⁷⁾ 등의 저분자류 및 PPV (Polyphenylene vinylene)을 대표로 하는 고분자류⁹⁻¹⁴⁾ 등의 광범위한 유기 EL 발광재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재 삼원색¹⁵⁻¹⁷⁾을 비롯한 모든 가시광선 영역의 발광을 얻기에 이르렀다. 그 결과 다양한 종류의 유기물질이 새롭게 합성되어 EL 특성을 조사하였으나, 현재 유기 EL 디바이스의 가장 큰 문제점의 하나는 소자의 구동수명에 있다. 아직 소자의 열화원인은 정확히 규명되지는 않았지만 대체로 동작중 유기물 층에서 발생하는 Joule 열에 의해 결정화가 진행되고 이것에 의해 발광특성의 저하가 초래되는 것으로 해석되고⁴⁻⁵⁾ 있다. 일반적으로 EL 디바이스에서의 유기물질은 morphology 결합이 적은 amorphous 상태의 균일한 박막형태로 이용되고 있다. 따라서 EL 소자의 발광특성 저하를 감소시키기 위해서는 열에 안정하면서 amorphous 박막의 형성능력이 뛰어난 신규 발광재료의 창출이 필수적이라 볼 수 있다. 이를 위해 큐슈대학의 연구팀¹⁸⁻²²⁾은 발광특성이 우수하고, 열에 안정하며 또한 디바이스의 amorphous 박막 형성능력이 우수한 발광재료의 신규합성을 목표로 bis-(arylethenyl) anthracene 유도체들을 합성하고 이 물질들에 대하여 EL 소자로서의 발광특성을 조사하였다. 그 결과 대부분의 유도체가 EL 특성은 양호하였으나, 진공 증착 후 대기상태에서 amorphous 상태의 박막에 재결정이 쉽게 형성되어 소자의 안정성에 결합이 나타남을 밝혀내었다. 따라서 이

와 같은 박막상태의 디바이스 결점을 보완하기 위해 보다 구조적으로 부피가 크고 평면구조를 갖는 치환기가 Anthracene에 결합될 경우 이 유도체는 박막의 morphology 결점을 보완할 것으로 추정되어 신규 합성하고 여러 종류의 EL 디바이스를 제작, 이 화합물의 전계 발광 특성을 비교, 검토하여 발광재료로서의 가능성을 조사하였다.

본 연구에서는 저분자 유기 발광물질로서의 고유한 단점을 개선하고자 구조적으로 부피가 큰 anthracene 유도체인 α -naphthylethenyl anthracene을 신규로 합성하고, 이 물질의 전자 전달체, 정공 전달체로서의 가능성을 조사하고 특히 Triple layer device에서 발광층의 두께가 EL 특성에 미치는 영향 등에 대하여 검토하였다.

II. 발광재료의 합성 및 물성 실험

α -naphthylethenyl 그룹이 anthracene에 치환된 9,10-bis(α -naphthylethenyl)anthracene (α -BNA)는 Wittig 반응을 이용하여 scheme 1의 경로로 합성하였다. 반응이 완료된 생성물은 3차 증류한 순수에 10시간 정도 교반, 분산시키고 여과한 후, 12시간 진공건조하고 chlorobenzene으로 재결정하였다. 한편 목적 생성물은 승화 정제법을 이용 최종적으로 정제하여 발광재료로 사용하였으며(수율 38%), 합성물질의 구조는 원소분석으로 확인하였다 [H 5.42% (5.43), C 94.55% (94.57), () calculation].



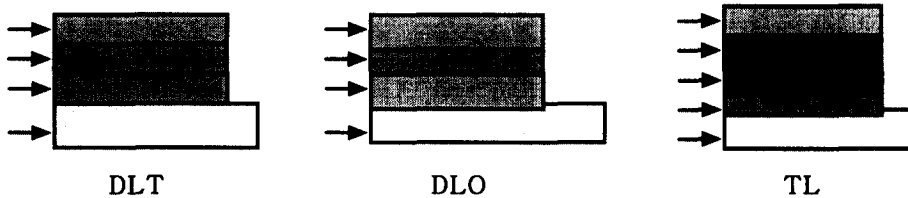
Scheme 1. Synthetic route of 9,10-bis(α -naphthylethenyl) anthracene (α -BNA).

또한 합성한 α -BNA를 발광물질로서의 가능

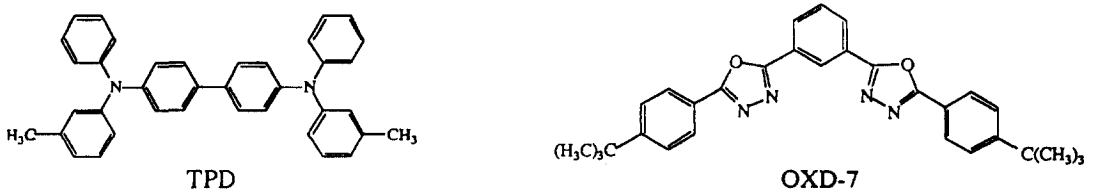
성을 검토하기 위하여 Fig.1에서와 같은 double layer와 triple layer의 EL device를 각각 제작하였으며, 그 구조는 ITO/TPD(50 nm)/ α -BNA(50 nm)/MgAg (DLT 형), ITO/ α -BNA(50 nm)/OXD-7(50 nm)/MgAg (DLO 형) 및 ITO /TPD (40 nm)/ α -BNA (20 nm)/OXD-7/MgAg (TL 형)의 3종류로 하였다. 특히 발광층의 두께가 EL 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 각각 10nm, 20nm 및 50nm로 발광층 두께를 변화시킨 triple layer device를 제작하고 그 특성을 비교 검토하였으며, 모든 device의 발광 면적은 2 x 2 mm²로 하였다. 한편 모든 EL device의 물성측정은 공기 중 수분에 의한 영향을 최소화할 목적으로 cryostat (Oxford Ltd.)내의 10-3torr의 진공중에서 측정하였으며, 휘도는 Photon counter (Hamamatsu photonics, C767), EL intensity는 Luminance meter(Topcon BM-8)를 사용하였으며, EL spectrum은 monochrometer와 photon counter (Hamamatsu photonics, PMA- 11), PL spectrum은 분광형광 광도계 (Hitachi Ltd, 650-40)등으로 각각 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

유기 EL 소자는 발광층의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)에 금속전극으로 부터의 전자주입과 HOMO(the highest occupied molecular orbital) level로 부터의 전자 이탈에 의한 정공의 주입이 이루어져 발광층 내에서 이들의 재결합이 진행되고 이 과정에서 에너지차에 기인한 singlet exciton이 형성되며, 이때 생성된 exciton이 보다 안정한 기저상태로 천이될 때 그 차에 해당하는 에너지가 가시광선 영역의 빛으로 방출하게 되는 것으로 추정된다²³⁾. 유기 EL소자의 휘도 및 발광효율 등의 EL특성은 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 어렵거나 또는 계면에서의 소실이 많을 경우 exciton 생성효율이 낮아지는 것으로 알려져 있다²¹⁾. 따라서 이런 결점을 해결하기 위하여 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 형성시켜 음극에서 주입되는 전자들의 발광층내로 이동을 보다 용이하게 하고 양극에서 주입되는 정공을 발광층내에 가두어 줌으로써 발광층에서 전자와 정공의 재결합에 의



(a)



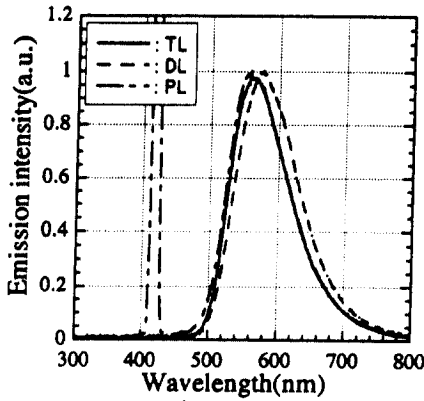
(b)

Fig. 1. (a) Structures of the DLT, DLO and TL EL device. (b) Molecular structures of hole transport layer material (TPD) and electron transport layer material (OXD-7).

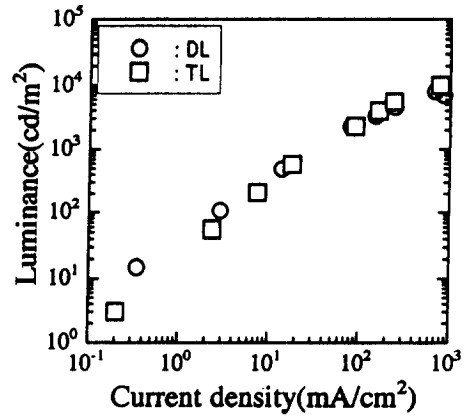
한 exciton 생성효율을 높이는 것이 가능하다. 이를 위하여 다양한 기능을 갖는 전자 수송 및 발광재료가 신규 합성되어 활발한 연구가 진행되고 있으며, 이와 같은 관점에서 본 연구에서는 α -BNA를 신규로 합성하고 이의 열 안정성을 조사한 결과 598.2 K의 녹는점을 나타내었으며, 이는 구조적으로 부피가 작은 치환기가 결합된 물질인 9,10-bis(styryl)anthracene (BSA)보다 150 K 정도 녹는점이 상승한 열 안정성을 보여 주었다. 또한 ionization potential(Ip)은 진 TPD (Ip=5.5 eV)와 비슷한 상당히 높은 5.80 eV로 현재 가장 좋은 정공 수송물질로 알려짐을 나타내었으며, 증착 film의 morphology 역시

균일한 amorphous를 형성하여 대기상태에서도 대단히 우수한 안정성을 보여 주었다. Figure 2는 이 물질의 PL, Double layer(DLT 및 DLO) 및 Triple layer(TL)디바이스의 EL spectra를 나타내었다.

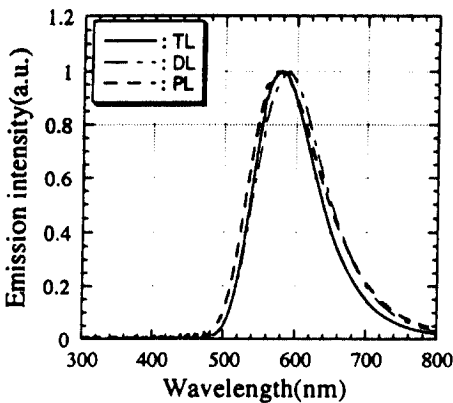
Figure 2에서 보는 바와 같이 이 물질의 진공 증착 디바이스는 강한 intensity를 보여주었으며, 그 결과 PL, DLO 및 TL의 spectra는 거의 유사한 형태와 570.2 nm의 파장에서 최대 peak를 나타내었으나, DLT의 경우 TPD의 간섭효과에 의해 조금 장파장으로 이동된 586 nm에서 최대 peak 파장을 보이고 있다. Figure 3은 α -BNA를 발광물질로 사용한 DLT, DLO 및 TL



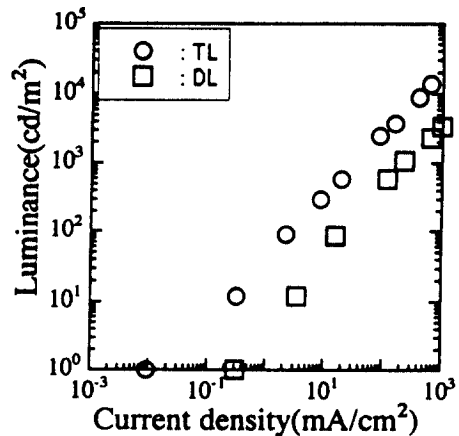
(a)



(a)



(b)



(b)

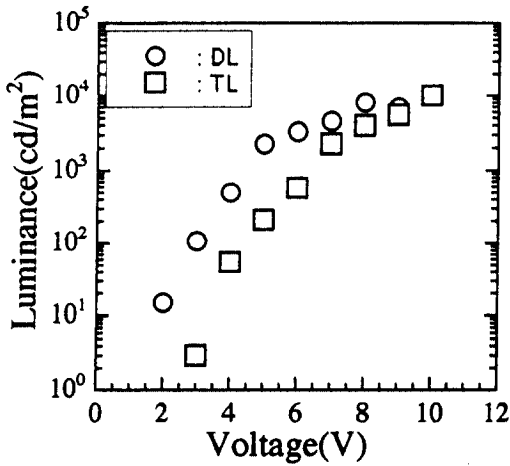
Fig. 2. PL and EL spectra of DLT, DLO and TL EL Devices.

Fig. 3. Luminance-current density characteristics in DLT, DLO and TL devices.

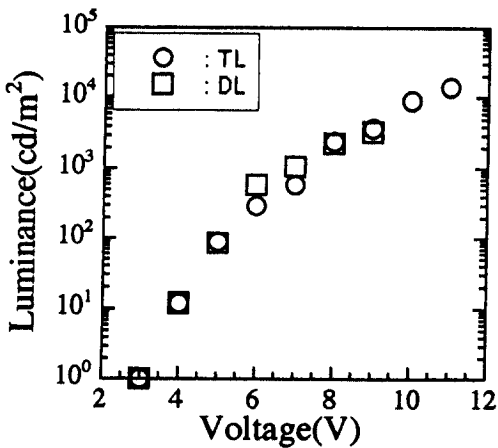
device의 전류밀도 변화에 따른 luminance를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 각 device의 최대 휘도는 DLT의 경우 전류밀도 525 mA/cm²에서 약 5,100 cd/m²를 보였으나, DLO의 경우는 동일한 전류밀도에서 약 3,400 cd/m²로 낮은 휘도를 나타내었다. 이는 전자 수송 물질인 OXD가 전자 전달 물질로서 발광층을 통과한 정공을 용이하게 음극으로 흘려보내기 때문으로 추정한다. 한편 TL device의 경우에는 전류밀도 613 mA/cm²에서 약 10,000 cd/m² 이상의 높은 휘도를 보여 주었다. 또한 EL device

의 구동전압을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 그 결과 각 device의 구동전압은 DLT의 경우는 9 Volts, DLO는 15 Volts, 그리고 TL은 11 Volts의 양호한 구동전압을 보여주었다. 결과적으로 TL device가 가장 양호한 EL 특성을 나타내었는데 이는 정공전달 물질인 TPD를 통과한 정공과 전자전달 물질인 OXD를 통과한 전자가 발광층 내에서 전자와 정공의 재결합 확률이 증대하고 이것으로 인한 발광효율이 상승하기 때문으로 보여진다.

한편 가장 발광효율이 우수한 것으로 나타난 형태인 TL device를 적용하여 발광층의 두께를 10nm, 20nm 및 50nm로 변화시키면서 발광층의 두께 변화에 따른 발광특성을 검토해 보았다. 그 결과 Figure 5에서 보는 바와 같이 발광층의 두께가 10nm과 20nm인 경우의 EL spectra는 거의 일치함을 보였으나, 50nm의 경우는 간섭효과에 크게 의존하여 약 40nm의 장파장으로 이동함을 보여 주었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Luminance-turn on voltages characteristics in DLT, DLO and TL devices.

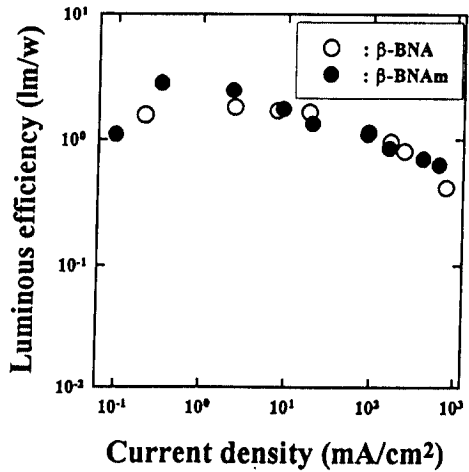


Fig. 5. EL spectra according to emissive layer thickness in TL devices.

또한 전류밀도 변화에 따른 luminance를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 약 10mA/cm²의 낮은 전류밀도에서는 거의 비슷한 휘도를 보였으나, 최대휘도는 발광층의 두께에 따라 큰 차이를 나타냄을 알 수 있었으며, 특히 발광층의 두께가 20nm일 때 최대 전류밀도 613 mA/cm²에서 10,000 cd/m² 이상의 가장 우수한 발광휘도를 나타내었다.

한편 주입형 EL 발광특성을 평가하는 척도로

서 단위 시간당 소자에 주입되는 캐리어 수에 대한 단위 시간당 소자 내부에서 발생한 photon 수의 비율로서 내부양자 효율을 평가하여 EL 특성을 나타낸다. 그러나 실제로 소자에 주입된 전자와 정공을 독립적으로 측정하는 것은 불가능하기 때문에 소자에 접속한 외부회로를 흐르는 전류를 이용하여 주입 캐리어 수를 구하여 내부 양자효율 대신에 외부 양자효율을 계산하여 발광특성을 평가하고 있다. 따라서 본 연구에서도 발광층의 두께변화에 대하여 전류밀도를 변화시키며 외부 양자효율을 계산하여 Figure 7

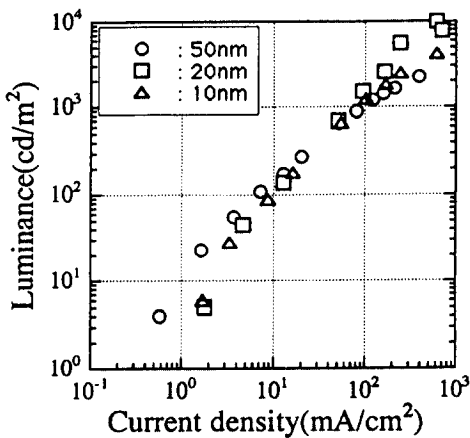


Fig. 6. Current-luminance characteristics according to emissive layer thickness in TL devices.

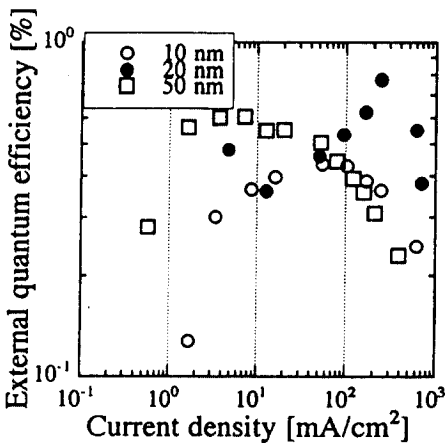


Fig. 7. Current density - external quantum efficiency according to emissive layer thickness in TL devices.

에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 낮은 전류밀도에서는 발광층의 두께가 50nm인 경우가 0.6 %로 가장 양호한 효율을 나타내었으나, 60mA/cm² 이상의 높은 전류밀도에서는 발광층의 두께가 20nm인 디바이스의 경우가 0.9 %의 최대 외부 양자효율을 보여주었다. 따라서 유기 EL 디바이스의 발광특성을 향상시키기 위해서는 발광층의 두께가 중요하게 고려되어야 한다는 것을 입증하고 있다. 따라서 본 연구에서는 TL device에서 발광층의 두께를 20nm로 한 경우가 가장 우수한 EL 특성을 보여 주었다.

N. 결론

본 실험에서는 α -naphthylethenyl 그룹이 anthracene에 치환된 9,10-bis(α -naphthylethenyl) anthracene (α -BNA)을 신규로 합성하고 3 종류(DLT, DLO, TL)의 디바이스 및 발광층의 두께를 10nm, 20nm 및 50nm로 변화시켜 제작한 각각의 EL 디바이스에 대한 EL 특성을 조사하였다. 그 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 신규로 합성한 α -BNA는 저분자로 치환된 BNA류 보다 높은 녹는점을 나타내었으며, 또한 캐리어 주입효율이 양호하고 대기중에서도 안정한 amorphous의 증착 film을 형성하였다

2. α -BNA는 TPD를 정공 전달물질로 이용한 경우(DLT)가 OXD를 전자 전달물질로 이용한 경우(DLO) 즉, 발광 물질을 정공 전달 물질로 이용한 device에서 보다 더 양호한 EL 특성을 나타내었으며, 특히 triple layer device의 경우 TPD에서는 정공, OXD층에서는 전자의 양호한 주입과 이들의 재결합 확률의 증가에 의해 가장 우수한 특성을 나타내었다.

3. 발광층의 두께만을 변화시킨 triple layer device의 경우 발광층의 두께를 20nm로 한 device의 EL 특성이 가장 우수하였으며, 전류밀도가 613 mA/cm² 일때 10,000 cd/m² 이상의 최대 휘도를 나타내었으며, 최대 외부 양자효율은 1.0%로 우수한 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과 α -BNA 발광물질은 hole blocking 물질로서 우수한 EL 특성을 나타냄을 확인하였다.

V. 참고 문헌

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269 (1988).
- 3) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
- 4) A. Higuchi, H. Inada, T. Kobada and Y. Shiota, *Adv. Mater.*, **3**, 549 (1991).
- 5) E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8808 (1996).
- 6) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
- 7) J. Kido and Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, **10**, 963 (1997).
- 8) S. Tokito, Y. Taga and T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **91**, 49 (1997).
- 9) D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
- 10) Y. Yang, Q. Pei and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **79**, 934 (1996).
- 11) D. U. Kim, T. Tsutsui and S. Saito, *Polymer*, **36**, 2481 (1995).
- 12) D. U. Kim and T. Tsutsui, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4785 (1996).
- 13) X. T. Tao, Y. D. Zhang, T. Wada and H. Sasabe, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1921 (1997).
- 14) Y. Kunugi, I. Tabakovic, A. Canavesi and L. L. Miller, *Synth. Met.*, **89**, 227 (1997).
- 15) J. Kido, M. Kimura and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
- 16) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993).
- 17) J. Kido, H. Shionoya and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
- 18) E. Aminaka, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1061 (1994).
- 19) E. Aminaka, T. Tsutsui and S. Saito, *Synth. Met.*, **71**, 2009 (1995).
- 20) E. Aminaka and T. Tsutsui, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **413**, 91 (1996).
- 21) D. Zou, M. Yahiro and T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **91**, 17 (1997).
- 22) H. S. Kim, M. Era and T. Tsutsui, *Korea Polymer Journal*, **6**, 231 (1998).
- 23) T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin and D. U. Kim, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **355**, 801 (1997).
- 24) T. Tsutsui, *MRS Bulletin/ June*, 39 (1997).