

광전도성 고분자와 안트라센 유도체를 이용한 백색 전계발광소자의 발광 특성

이정환 · 최희락* · 이 봉[†]

부경대학교 고분자공학과

*부경대학교 신소재공학과

Electroluminescent Properties of White Light-Emitting Device Using Photoconductive Polymer and Anthracene Derivatives

Jeong-Hwan Lee, Hee-Lack Choi* and Bong Lee[†]

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(2005년 7월 8일 받음, 2005년 8월 8일 최종수정본 받음)

Abstract Organic electroluminescence devices were made from 1,4-bis-(9-anthrylvinyl)benzene (AVB) and 1,4-bis-(9-aminoanthryl)benzene (AAB) anthracene derivatives. Device structure was ITO/AVB/PANI(EB)/Al (multi-layer device) and ITO/AAB:DCM/Al (single-layer device). In these devices, AVB, polyaniline(emeraldine base) (PANI(EB)) and AAB were used as the emitting material. 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-p-(dimethylamino)styryl-4H-pyran (DCM) was used as red fluorescent dopant. We studied change of fluorescence wavelength with concentration of DCM doped in AAB. The ionization potential (IP) and optical band gap (E_g) were measured by cyclic voltammetry and UV-visible spectrum. We compared with difference of emitting wavelength between photoluminescence and electroluminescence spectrum. In case of the multi-layer device, PANI and AVB EL spectra have similar wave pattern to each PL spectrum and when PANI and AVB were used at the same time, and multi-layer device showed that a balanced recombination and radiation from PANI and AVB. In case of the single-layer device, with the increase of DCM concentration, the blue emission decreases and red emission increases. This indicates that DCM was excited by the energy transfer from AAB to DCM or the direct recombination at the dopant sites due to carrier trapping, or both. The device with 1.0wt% DCM concentration gave white light.

Key words white OLED, polyaniline, anthracene, energy transfer.

1. 서 론

Tang 과 VanSlyke에 의해 녹색 organic light emitting diode (OLED)가 보고된 이후에, 다른 발광색을 얻기 위한 많은 연구가 행해졌으며,¹⁾ 오늘날 full color display에 적용할 수 있는 고휘도의 녹색, 청색 그리고 적색의 발광을 얻게 되었다.²⁾

현재 단일 색소로부터 백색 발광을 얻기 힘들기 때문에, 백색 OLED는 특별한 구조를 필요로 하고 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 백색 발광 device의 구조는 크게 두 가지로 분류되는데, multi-emitter layer형과 single-emitter layer형이 있다. 이와 같은 구조의 소자에서 백색광을 얻기 위한 방법에는 두 가지가 있다. 첫 번째 방법은 Tang에 의해 소개된 것으로

청색이나 적색을 도입하는 것이다.³⁾ 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) 발광층에 DCM과 같은 형광 염료를 도핑하면, 이 경우에 DCM은 Alq_3 로부터의 에너지 이동에 의해 여기가 되거나, 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어날 수 있다. 도핑의 장점은 주입된 전자와 정공의 발광 재결합을 촉진하고 그것에 의해 불안정한 여기 상태가 감소하여 소자의 안정성을 향상시키는 것이다. 두 번째 방법은 전하의 재결합 영역을 조절하여 두 발광층으로부터 동시에 빛을 얻어내는 것이다. 이 경우에, 두 발광층의 빛은 합쳐져 혼합된 색을 만들어 낸다. 두 종류의 색을 이용하여 백색광을 얻는 방식은 색 간섭이 적을 뿐만 아니라 색 조절이 용이하여 제조 공정에 있어서도 장점이 있다.

본 연구에서는 안트라센 유도체와 전도성 고분자 PANI를 이용한 백색 전계발광소자의 발광 특성을 연구하기 위해 두 가지 형태의 소자를 제작하였다. AVB와 PANI(EB)

[†]E-Mail : bong@pknu.ac.kr

두 발광층으로부터 동시에 빛을 얻어내기 위해 multi-emitter layer 형 소자를 제작하였고, 적층형 소자의 문제 점을 해소하고, 제작 공정을 단순화하기 위해 AAB에 DCM red dopant를 도핑한 단층형 소자를 제작하였다. 그리고 전류-전압-휘도(I-V-L) 특성 및 EL 스펙트럼을 통해 제작한 소자의 발광 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

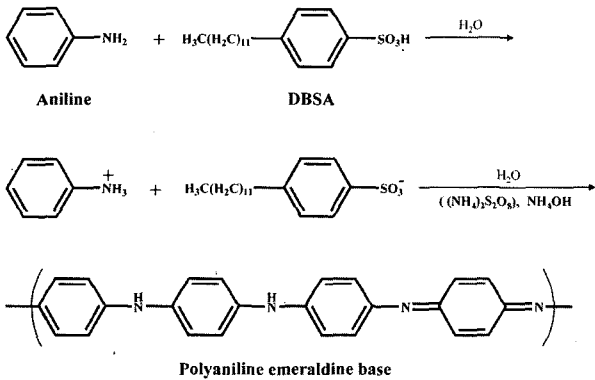
2.1 재료

PANI(EB)의 합성에 사용된 aniline, AVB와 AAB의 합성에 사용된 triphenylphosphine, α,α' -dichloro- p -xylene, 9-anthraldehyde, 1,4-phenylenediamine 그리고 DCM은 ALDRICH CHEMICAL사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다.

2.2 합성

(1) Polyaniline(emeraldine base)의 합성

증류수 200 ml에 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) 3.6 g(0.015 mol)과 aniline 1 g(0.01 mol)을 넣고 1시간 동안 교반 후, 0°C까지 냉각시켰다. Ammonium peroxydisulfate (APS) 3.1 g(0.013 mol) (in 100 ml water)용액을 30분에 걸쳐 주입하였다. 5시간 교반 후, 진한 초록색의 PANI(emeraldine salt)를 얻었다. 메탄올과 증류수를 이용하여 세척을 하고, 암모니아수용액(pH=9)으로 처리, 여과 후 건조시켜 분말 상태의 PANI(EB)를 얻었다.



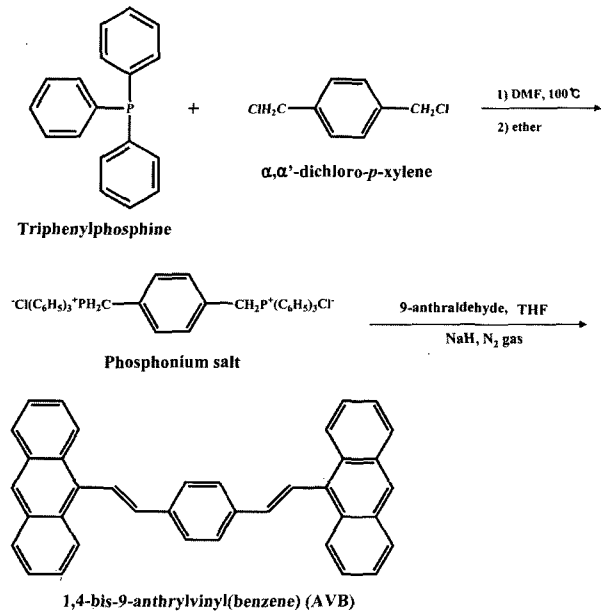
Scheme 1. Synthetic route of polyaniline(EB).

(2) Phosphonium salt의 합성

DMF 35 ml에 triphenylphosphine 12.6 g(0.048 mol)을 넣어 용해시킨 후, α,α' -dichloro- p -xylene 3.5 g(0.02 mol)을 가하였다. 100°C에서 20 h 동안 교반 한 후, 실온에서 냉각하였다. Ether를 가하여 흰색의 고체를 얻었으며, 감압 필터 후 ether로 세척하고 진공 건조시켰다.

(3) 1,4-bis-(9-anthrylvinyl)benzene (AVB)의 합성

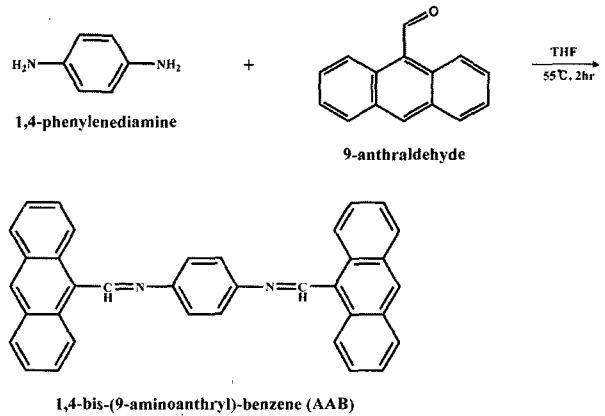
THF 용매에 phosphonium salt 10.5 g(0.024 mol)과 9-anthraldehyde 9.9 g(0.048 mol)를 용해 시킨 후, 질소 기류 하에서 THF/NaH 용액을 서서히 적하 한 후 실온에서 24 h 동안 교반 하였다. 반응 종료 후 THF를 제거하고, 증류수로 세척, 건조 후 노란색의 AVB를 얻었다.
mp : 307°C
IR (KBr, cm-1) : 3047, 1622, 1507, 1441, 980



Scheme 2. Synthetic route of AVB.

(4) 1,4-bis-(9-aminoanthryl)benzene (AAB)의 합성

1,4-phenylenediamine 0.88 g(0.005 mol)과 9-anthraldehyde 1.75 g(0.01 mol)을 에탄올 30 ml에 용해시켰다. 55에서 1.5 h 동안 교반 후, 에탄올을 제거하고 증류수로 세척한 뒤 dichloromethane으로 재결정하였다.
mp : 183°C
IR (KBr, cm-1) : 3039, 1665, 1614, 1590



Scheme 3. Synthetic route of AAB.

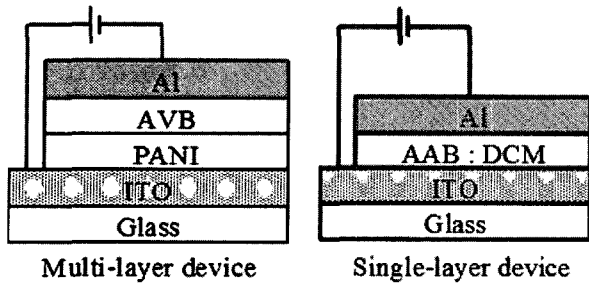


Fig. 1. The structure of devices in this work.

2.3 소자의 제작

10Ω/□의 면 저항 및 1.1 mm의 두께를 가진 ITO 유리 기판을 2.5 cm 2.5 cm의 크기로 자른 후, 5:5 비율의 염산과 질산 혼합용매를 사용하여 식각 공정을 거쳐 패터닝을 하였다. 패터닝된 ITO 유리 기판은 아세톤, 중성 세제 그리고 초순수를 이용하여 초음파 세척하였다. 세척된 ITO 유리 기판 위에 PANI(EB), AVB 그리고 AAB를 spin-coater(WON CORPORATION HANA 150D)를 이용하여 coating하였다. 이때 용매는 NMP와 THF를 사용하였다. 건조는 pinhole 방지를 위해 실온에서 60분간 건조 후 상온 상압 하에서 120분간 최종적으로 건조하였다. 음극층은 Al을 5×10⁻⁵ Torr에서 진공 증착 하였으며, 발광 면적은 2×2 mm²였다. Fig. 1은 제작된 소자의 구조를 나타낸 것이다.

2.4 측정

Varian Cary 100 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 각 물질의 UV-vis 스펙트럼을 측정하였다. Photoluminescence(PL)과 electroluminescence(EL)은 Hitachi F-4500 Fluorescence Spectrophotometer를 사용하였고, I-V-L 특성은 Keithley 2400 Source Meter와 Hamamatz PMT detector를 이용하여 측정하였다. 그리고 cyclic voltammetry (CV)는 WOONATECK WPG-100D를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 PANI(EB)와 AVB의 용액 상태에서의 흡수 스펙트럼과 필름 상태의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. AVB의 최대 흡수 peak는 π→π* 전이에 의한 430 nm에서 나타났다.⁴⁾ PANI(EB)의 경우에는 두 개의 흡수 peak가 320 nm와 640 nm에서 나타났다. 320 nm에서 나타난 흡수 peak는 benzenoid와 quinoid 고리에 해당하는 π→π* 전이의 band peak이고, 640 nm에서 나타난 흡수 peak는 molecular exciton으로 알려져 있는 흡수 peak이다.⁵⁾ Molecular exciton의 흡수 peak는 두 개의 benzenoid 고리로부터 전자가 결합된 quinoid 고리로의 부분적인 전

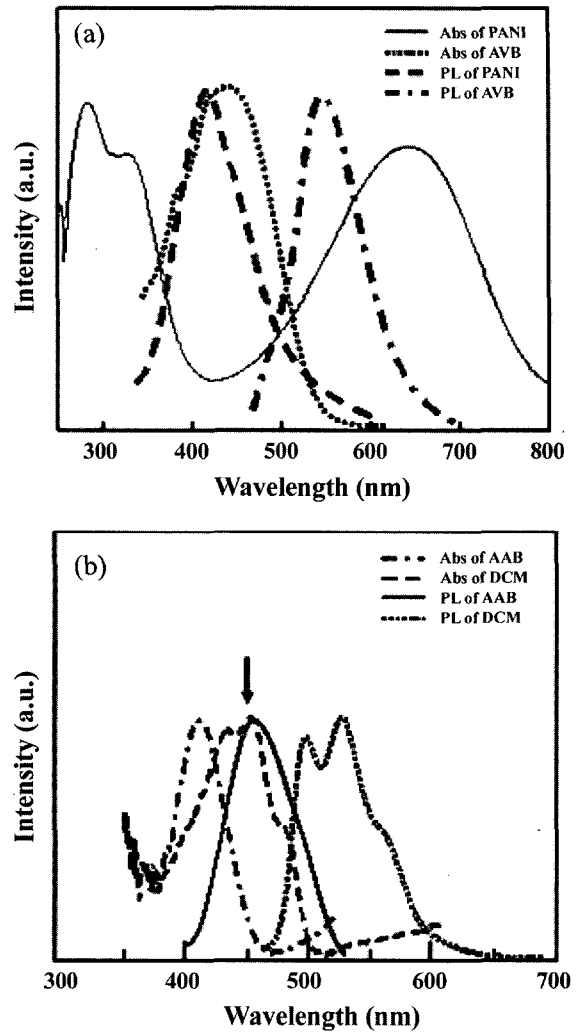


Fig. 2. (a) Absorption spectra of PANI(EB) (—) and AVB (···) in solution, PL spectra of PANI(EB) (--) and AVB (-·-) in solid film, (b) absorption spectra of AAB (-·-) and DCM (--) in solution, PL spectra of AAB (—) and DCM (···) in solid film.

자전달에 의해 음전하로 하전된 quinoid 고리가 생성되기 때문에 나타난다. AVB와 PANI(EB)의 PL peak는 intra-chain excitation에 의해 형성된 일중항 polaron-exciton의 발광 재결합으로부터 발생한 540 nm와 420 nm에서 각각 관찰되었다.^{6,7)}

Guest-host doped system은 EL 발광 향상을 위해 Tang에 의해 많이 보고 되어졌다.³⁾ Host 물질에 guest 형광 염료를 도핑하면 발광색의 변화와 휘도의 증가를 가져온다. 적색 형광 염료는 낮은 형광 효율 때문에, 이것을 개선하기 위해 많은 물질들이 합성되었다. 그러나 여전히 DCM과 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl) (DCJTb)가 가장 효과적인 물질로 사용되고 있다.⁸⁻¹³⁾ Fig. 2(b)는 host 물질인 AAB와 guest 물질인 DCM의 용액 상태에서의 흡수 스펙트럼과

필름 상태의 PL 스펙트럼을 보여준다. 발광층에 형광 염료를 도핑하면, 이 경우에 dopant는 발광 물질로부터 에너지 이동에 의해 여기가 되거나, 전하 trapping에 의해 dopant 내에서 직접적으로 재결합이 일어날 수 있다. 에너지 이동은 host의 형광 스펙트럼과 dopant의 흡수 스펙트럼의 겹침이 클수록 잘 일어난다. 그림에서 AAB의 최대 발광 peak는 450 nm이고 DCM의 최대 흡수 peak는 445 nm이다. 두 스펙트럼의 겹침이 대단히 크기 때문에, 두 물질 사이에서 에너지 이동이 잘 일어날 것으로 예상되고 EL 스펙트럼을 통해 이것을 확인하였다.

Fig. 3(a)는 PANI(EB)와 AVB 각각을 발광층으로 사용한 단층형 소자의 EL 스펙트럼과 두 물질을 적층한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각각의 EL 스펙트럼의 최대 발광파장은 PL 스펙트럼의 최대 발광파장과 같고, 적층형 소자의 EL 스펙트럼은 두 발광 영역을 포함하는 400-700 nm까지의 폭넓은 발광파장을 나타내었

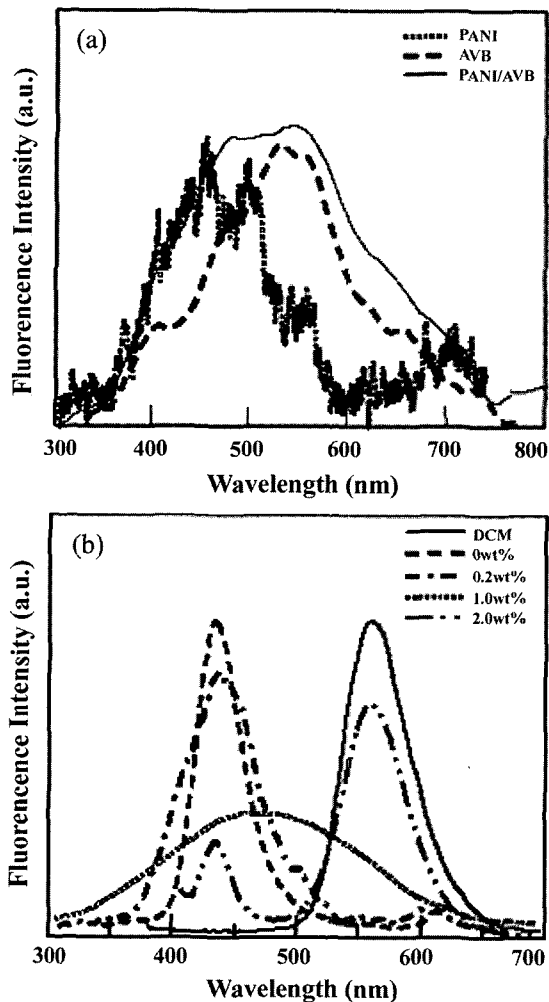


Fig. 3. (a) EL spectra of PANI(EB) (···), AVB (---) and PANI/AVB (—) in thin film, (b) EL spectra of DCM (—) and doped devices for different concentration of DCM. 0wt% (---), 0.2wt% (- · -), 1.0wt% (···), 2.0wt% (- - -).

다. 이것은 적층형 소자의 두 발광층에서 동시에 발광이 일어났다는 것을 나타낸다. Fig. 3(b)는 AAB와 DCM의 EL 스펙트럼과 host 물질인 AAB에 guest 물질인 DCM을 0.2 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 변화를 주어 도핑 하여 EL 스펙트럼의 변화를 측정된 것이다. DCM이 도핑되지 않은 AAB의 EL 스펙트럼의 최대발광 peak는 435 nm에서 나타났으며, 스펙트럼의 형태가 AAB의 PL 스펙트럼과 일치한다. DCM의 도핑 농도가 0.2 wt%에서 2.0 wt%로 증가할수록 AAB의 청색 발광은 감소하고 DCM의 적색 발광은 증가하였다. 도핑 농도가 0.2 wt%인 경우에는 여전히 AAB의 청색 발광이 강하지만, 2.0 wt%의 도핑 농도에서는 AAB의 청색 발광 보다 DCM의 적색 발광이 더 크다. 하지만 1.0 wt%의 도핑 농도에서는 청색과 적색의 균형 잡힌 발광을 관측할 수 있다. 이것은 AAB에서 DCM으로의 에너지 이동이 일어났거나 DCM의 농도가 증가하면서 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어났다는 것을 나타낸다. 그리고 DCM의 농도를 조절하면 균형 잡힌 백색광을 얻을 수 있다는 것을 나타낸다. DCM의 농도가 증가할수록 EL intensity가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 DCM의 농도 quenching 효과에 의한 것이라 사료된다.

Fig. 4는 제작된 소자의 전류-전압-휘도 특성을 보여준다. PANI(EB), AVB 단층형 소자와 두 물질을 적층한 소자를 비교해 보면, 적층형 소자의 최대 휘도와 구동전압이 두 단층형 소자에 비해 모두 증가하였다. 전류-전

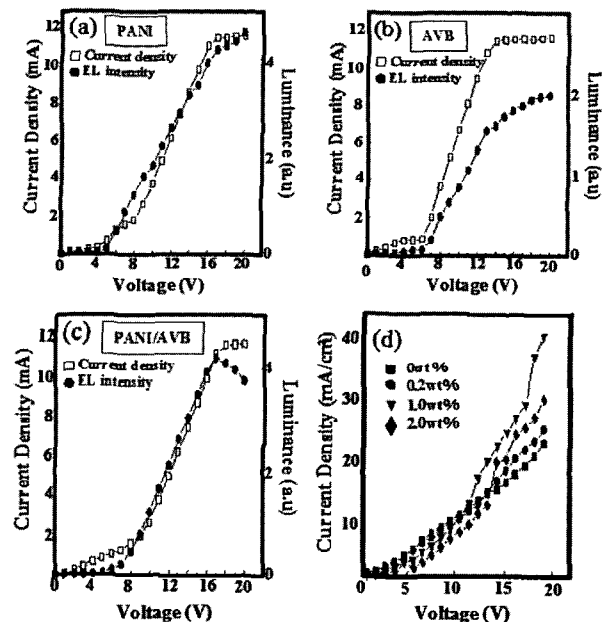


Fig. 4. The current density-voltage (\square) and luminance-voltage (\bullet) characteristics of (a) PANI(EB), (b) AVB and (c) PANI(EB)/AVB devices and (d) current-density characteristics of doped devices for different concentration of DCM. 0 wt% (\blacksquare), 0.2 wt% (\bullet), 1.0 wt% (\blacktriangledown), 2.0 wt% (\blacklozenge).

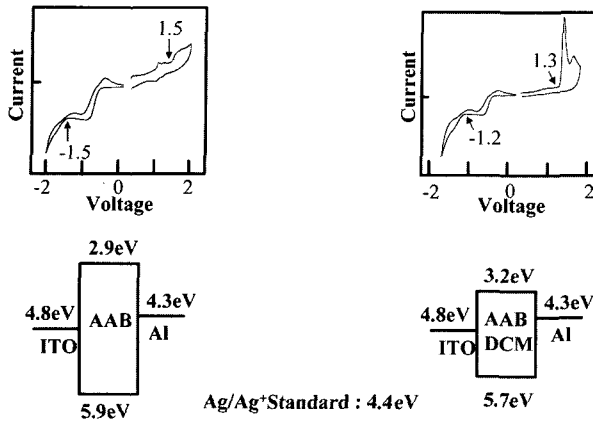


Fig. 5. The energy diagram of AAB and DCM in AAB.

압 특성 곡선은 시료의 두께에 의존성을 나타내기 때문에 필름의 두께가 감소할수록 발광 소자의 구동전압은 감소한다. 따라서 적층형 소자의 구동전압이 증가한 이유는 필름의 두께의 증가와 PANI(EB)와 AVB 계면에서 전하의 흐름이 원활하지 못하여 단층형 소자에 비해 구동전압이 증가한 것으로 사료된다. 두 층의 두께를 조절하거나 전자 혹은 정공 수송층을 도입한다면 이것을 개선시킬 수 있을 것이다.^{14,15)}

Fig. 4(d)는 DCM이 도핑된 소자의 전류-전압 특성만을 나타낸 것이다. DCM의 도핑 농도가 증가할수록 전류 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 전도성 고분자에 형광 염료를 도핑했을 경우, 도핑 level이 증가하거나, 전도성 고분자의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 bandgap이 낮다면 bipolaron band는 넓어져서 전도성 고분자의 bandgap은 낮아지게 된다.

Fig. 5에서 AAB와 AAB:DCM 혼합물의 energy diagram을 비교해서 보면 DCM의 도핑으로 인해 bandgap이 낮아진 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 각 구성 요소의 전기화학적 혹은 산화-환원 반응 특성에 크게 의존한다.¹⁶⁾ DCM의 도핑 농도가 1.0 wt%인 경우에 전류 밀도가 가장 크고, 2.0 wt%에서는 오히려 전류 밀도가 감소하였다. 도핑 level이 증가할수록 bandgap이 더욱더 낮아져 휘도와 전류 밀도의 증가를 가져와야 하겠지만, DCM의 농도가 증가하면서 농도 quenching에 의한 비발광 소멸이나 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어나 전류 밀도가 감소하게 된다.

4. 결 론

AVB와 PANI(EB)를 적층한 백색발광소자와 host 물질인 AAB에 guest 물질인 DCM을 도핑하여 단층형 백색 발광소자를 제작하였다. 그리고 제작한 소자의 발광 특성과 전류-전압-휘도 특성을 측정하였다. AVB와 PANI(EB) 단층형 소자의 EL 스펙트럼은 각각의 PL 스펙트럼의 발

광 파장과 일치하였다. AVB/PANI(EB) 적층형 소자에서는 400-700 nm까지의 폭넓은 발광 파장이 나타났고, 이것은 두 발광층에서 균형 있는 재결합과 발광이 일어났다는 것을 나타낸다. 단층형 소자에 비해 적층형 소자의 휘도와 구동전압이 증가하였는데, 구동전압의 증가는 필름 두께의 증가로 인한 결과이다. 전자 혹은 정공 수송층을 도입하면 이것은 충분히 개선될 것으로 사료된다. AAB 청색 발광 물질에 DCM 형광 염료를 도핑한 단층형 소자에서는 DCM의 도핑 농도가 증가할수록 AAB의 청색 발광은 감소하고 DCM의 적색 발광이 증가하였다. DCM의 농도가 1.0 wt%일 때 청색과 적색의 균형 있는 발광을 얻었다. DCM의 도핑으로 인해 bandgap이 낮아졌고, 도핑 농도가 1.0 wt%일 때 전류 밀도는 가장 높았다. 이러한 결과들은 AAB로부터 DCM으로 에너지 이동이 일어났거나, 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어났다는 것을 나타낸다.

참 고 문 헌

1. Tang, C.W. and VanSlyke and S.A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. Kido, J. Recent Advance in organic Electroluminescence Device. *Bulletin of Electrochemistry*, **10**, 1 (1994).
3. Tang, C. W, VanSlyke, S. A. and Chen, C. H. Electroluminescent of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
4. S. Romdhane, F. Marai, L. Hassine, J. L. Fave, J. Roussel, M. Majdoub and H. Bouchriha, *Synth. Met.*, **139**, 245 (2003).
5. M. G. Roc, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 789 (1988).
6. R. H. Friend, D. D. C. Bradley and P. D. Townsend, *J. Phys.*, **D20**, 1367 (1987).
7. D. D. C. Bradley and R. H. Friend, *J. Phys. Condensed Matter*, **1**, 3671 (1989).
8. P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2959 (1996).
9. Y. Hamada, *IEEE Trans. Electron Devices.*, **44**, 1209 (1997).
10. C. H. Chen, J. Shi and C. W. Tang, *Macromol. Symp.*, **125**, 1 (1997).
11. Z. Y. Xie, L. S. Hung and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1048 (2001).
12. X. H. Zhang, B. J. Chen, X. Q. Lin, O. Y. Wong, C. S. Lee, H. L. Kwong, S. T. Lee and S. K. Wu, *Chem. Mater.*, **13**, 1565 (2001).
13. B.-J. Jun, C.-B. Yoon, H.-K. Shim, L.-M. Do and T. Zyung, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 430 (2001).
14. Y. S. Park, H. L. Choi and B. Lee, *Kor. J Imaging Sci. and Tech.*, **10**(4), 32 (2004).
15. M. Kawamoto, H. Mochizuki, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Ikeda, B. Lee and Y. Shirota, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 4887 (2003).
16. M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, B. Lee and Y. Shirota, *J. Appl. Phys.*, **94**, 6442 (2003).