

색변환법 유기전계발광 소자용 유기 발광 재료의 합성 및 특성 분석

곽선엽[†], 류정이, 남장현, 이태훈*, 김태훈*, 손세모**

부산정보대학 산업디자인학부 시각디자인계열[†], 부경대학교 대학원 인쇄공학과,

(주)ICB*, 부경대학교 공과대학 화상정보공학부**

(2005년 1월 13일 접수, 2005년 2월 15일 채택)

Synthesis and Characteristics of Organic Emitting Materials for OLEDs using Color Conversion Method

*Seon-Yeop Kwak[†], Jung-Yi Ryu, Jang-Hyun Nam,
Tae-Hoon Lee*, Tae-Hoon Kim*, Se-Mo Son***

Department of Visual Design, Busan College of Information Technology[†],

Department of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University,

ICB., CO. LTD, Pukyong National University Technocomplex*,

Division of Image & Information Engineering, Pukyong National University**

[†]e-mail : sykwak@bit.ac.kr

(Received 13 January 2005, Accepted 15 February 2005)

Abstract

Organic light-emitting diodes(OLEDs) have received considerable attention since they were first reported by Tang. Novel organic fluorescent materials have been reported on synthesis and application of new organic light-emitting materials. Despite of much recent progress, fabrication of full-color OLEDs still remained to be done. Many methods have been proposed to full-color OLEDs displays such as using separate red, green and blue emitters, stacking separate red, green and blue emitter, using a white emitter with individually patterned color filters, microcavity

structures and using a blue emitter with individually patterned fluorescent materials. The last method has much attention because of easy fabrication of OLEDs and low-priced fabrication. This paper reports the optical and electrical characteristics of OLEDs using novel molecules containing biphenyl structure. Optical properties of biphenyl derivatives doped with poly(9-vinyl carbazole)(PVK) are measured and found Förster energy transfer process in the blends. And devices were fabricated as ITO/PEDOT/PVK doped with biphenyl derivatives/Alq₃/Li:Al and I-V-L characteristics and EL efficiency of devices were examined.

1. 서 론

유기 물질에 전압을 인가하면 발광하는 유기 전계 발광 소자는 새로운 디스플레이 소자이자 광원으로 많은 주목을 받고 있다. 특히 유기 전계 발광 소자는 자 발광 소자로 LCD에 비해 시야각이 넓고, 더 얇은 소자로의 제작이 가능하며, 응답속도와 제조 공정 면에서 많은 장점이 있기 때문에 앞으로의 디스플레이 시장에서 높은 점유율을 가질 것으로 예측된다.^[1-3]

1987년 Tang에 의해 Alq₃(tris(8-quinolinolato)aluminum))를 이용한 고효율의 유기 전계 발광 소자가 개발된 이후 급속한 발달을 거듭하여 1990년에는 Friend 그룹에 의해 PPV(poly (p-phenylenevinylene))고분자를 이용한 고분자형 유기 전계 발광 소자도 개발되었다. 이후 유기 전계 발광 소자는 Alq₃와 같은 단 분자를 이용한 유기 전계 발광 소자와 PPV와 같은 고분자를 이용한 유기 전계 발광 소자로 양분되어 개발되었다. 고분자형 유기 전계 발광 소자는 박막 제조가 간편하고, turn-on voltage가 낮다는 장점이 있으나 아직까지 단 분자 형 전계 발광 소자에 비해 효율이 떨어진다는 단점이 있다.

최근 단 분자 형 유기 전계 발광 소자의 장점과 고분자형 유기 전계 발광 소자의 장점을 이용한 새로운 방식의 소자로 color conversion material(CCM)을 이용한 유기 전계 발광 소자를 개발되어지고 있다.^[4-8] 이것은 R, G, B 삼원색을 재현하기 위해 패턴화된 적색 녹색 형광 물질과 청색 발광체를 이용한 소자로 적색, 녹색 형광체는 청색 발광체의 빛을 받아 여기 되고, 다시 바닥상태로 떨어지면서 각각 적색과 녹색 광을 나타내는 것이다. 이것은 청색 발광체로 고분자를 이용하였을 시, 막 제조가 간편하고, 적색과 녹색 형광체는 청색 발광체의 5% 이하로 도핑 되어도 청색과 비슷한 휘도로 발광하기 때문에 제조 단가가 매우 저렴해진다.

본 논문에서는 biphenyl을 기본 구조로 가지는 CCM용 형광체 3종을 합성하였고, 이것을 PVK에 도핑한 막의 흡수와 발광 스펙트럼을 통해 에너지 이동 현상에 대해 알아

보았다. PEDOT(poly(3,4-ethylene dioxythiophene))를 버퍼층(Buffer Layer)으로 이용하고, Alq₃를 전자 수송층으로 이용하여 합성한 형광체 3층을 도핑한 PVK를 발광층으로 사용한 유기 전계 발광 소자를 제작하여 EL(electroluminescence) 효율에 대해 알아보았으며, 또한 Time-Of-Flight(TOF)법^[9-13]을 이용하여 각 소자 재료의 valence mobility 값을 구하여 EL효율과의 상관관계에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 측정기기

본 연구에 도핑 물질 및 유기 전계 발광 물질로 사용한 biphenyl기를 기본 구조를 가진 저분자 3종은 실험실에서 직접 합성하여 사용 하였다.

발광 및 고분자 매트릭스(matrix) 재료로 사용한 분자량 1,000,000이상의 PVK와 전자 수송 재료 및 발광 재료로 쓰인 Alq₃는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 정공 주입 재료로는 PEDOT;PSS (Baytron P, Al 4083, Starck GmbH, Leverkusen, Germany)를 사용하였다.

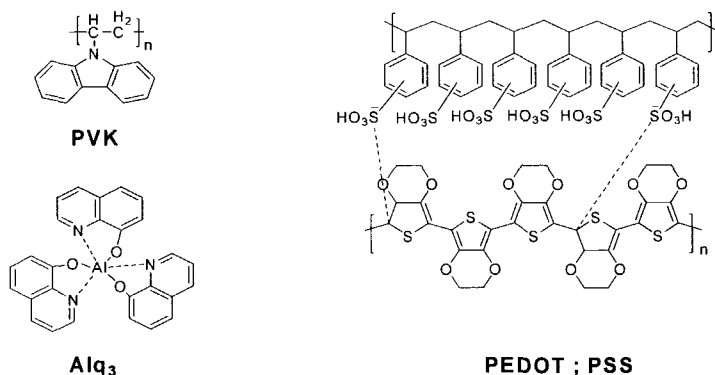


Fig. 1. Chemical structure of materials in study.

본 연구에 사용한 합성시약은 Aldrich Chemical사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 용매로 사용한 chloroform, benzene, Dichlorobenzene, Dichloromethane은 Junsei chemical사의 특급시약을 사용하였다.

시료의 측정 기기로는 400MHz ¹HNMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL社(Japan)), UV 분광 광도계 (M-3150, Shimadzu, Co. Ltd), Fluorescence Spectrophotometer (F-4500 Hitachi, Co. Ltd), cyclic voltammogram (WPG-200 WonA-tech Co., Ltd.), Electroluminescence: current/voltage source (Keithley-238), optical power meter

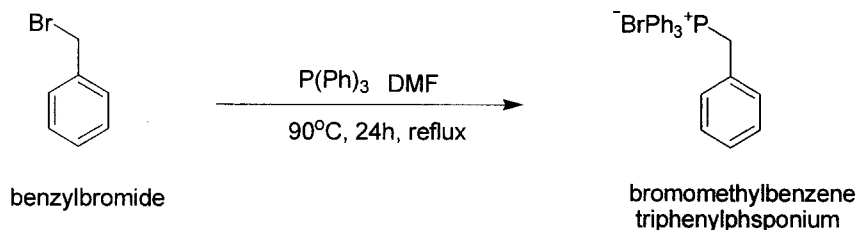
(Newport 818 -SL), optical detector (Topcon BM-7), Time-of-flight: nitrogen gas laser (337nm, 3-ns duration, 0.1 mJ/pulse), DC Power supply (Unicorn, VP300), Digital oscilloscopes (Lec roy Co., Waverunner LT 322)를 사용하여 측정 하였다.

2-2. Color conversion material(CCM)용 형광체 중간체 합성

2-2-1. Bromomethylbenzene triphenylphosphonium (1)

Benzylbromide(6.91g, 0.04mol)와 DMF의 혼합물에 triphenylphosphine(10.5g, 0.04mol)를 천천히 넣고, 90°C에서 5시간 동안 교반한다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시키고, 350ml의 차가운 ether에 반응물을 천천히 넣으면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 1시간 동안 0°C이하에 방치한 후, 감압 필터하고, ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정을 98%의 수율로 얻었다.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO, ppm) : 5.25-5.28(d, 2H, J= 0.03), 7.00-7.02(d, 2H), 7.20-7.24(m, 2H), 7.29-7.30(d, 1H), 7.69-7.75(m, 15H)



Monomer 1 - Intermediate (1)

Scheme 1. Synthetic scheme of monomer 1 intermediate.

2-2-2. 5-p-Tolyl-2H-tetrazole (2)

4-Methylcyanobenzene(12.1g, 0.1mol)을 DMF에 넣고 질소 가스 하에서 교반한다. sodiumazide와 ammoniumchloride를 천천히 넣고, 100°C까지 승온한다. 100°C에서 12시간 동안 교반한 후, 실온까지 냉각시킨다. 얼음물에 천천히 반응물을 넣고, 묽은 HCl 수용액으로 중화시키면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압필터하고, 물로 여러 번 세척한다. 물을 건조한 후, ethylacetate와 hexane으로 재결정 하여 흰색 결정의 결과물을 85% 수율로 얻었다.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO, ppm) : 2.32(s, 3H), 7.39-7.4101(d, 2H, J=0.0201), 7.9200-7.9401(d, 2H, J=0.0211)

2-2-3. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-p-tolyl-1,3,4-oxadiazole (3)

5-*p*-Tolyl-2H-tetrazole(6)(6.4g, 0.04mol)을 dry pyridine에 넣고 교반한다. argon 가스를 주입하면서, tert-butylbenzoylchloride(7.9g, 0.04mol)를 천천히 주입한다. 4시간 동안 reflux하고, 실온까지 냉각시킨다. 감압 하에서 pyridine을 제거하고, 묽은 HCl 수용액과 물로 세척한 후 ethanol로 재결정을 잡으면 흰색 결정의 결과물을 80%의 수율로 얻을 수 있었다.

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.3720(s, 9H), 2.4419(s, 3H), 7.3226-7.3437(d, 2H, J=0.0211), 7.5346-7.5553(d, 2H, J=0.0207), 8.0148-8.0687(m, 4H)

2-2-4. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole (4)

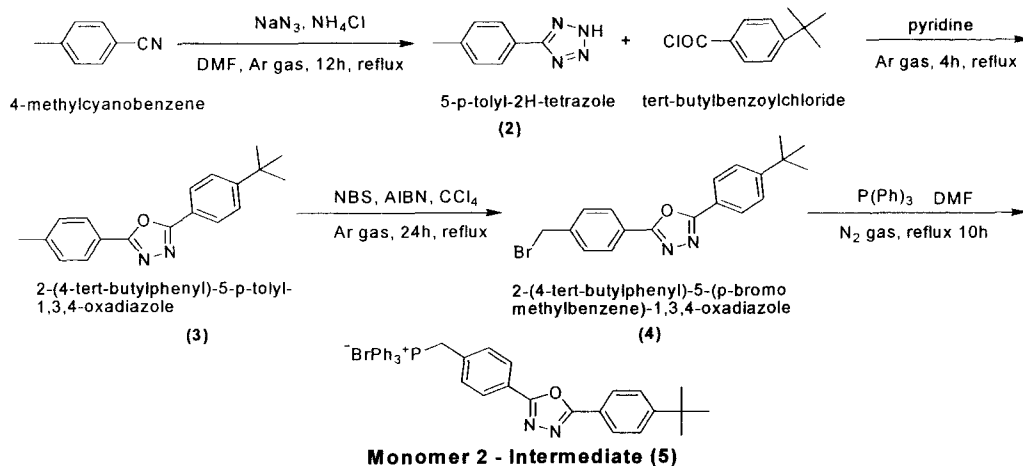
2-(4-tert-Butylphenyl)-5-*p*-tolyl-1,3,4-oxadiazole(3)(5.9g, 0.02mol)을 carbontetrachloride에 넣고 교반한다. argon 분위기 하에서 N-bromosuccinimide(NBS)와 azobis(isobutyronitrile)(AIBN)을 넣고 24시간 동안 reflux한다. 반응 종료 후 냉각시키고, 감압 하에서 용매를 제거한다. 실리카겔로 충전된 컬럼에 반응물을 용해시켜 넣고, ethylacetate : hexane=1:5, 1:2의 용매로 분리하고, 감압 증류법을 이용하여 용매를 제거하면 5%의 수율로 흰색의 결과물을 얻을 수 있었다.

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.3621(s, 9H), 4.6842(s, 2H), 7.2826-7.3037(d, 2H, J=0.0211), 7.6021-7.6228(d, 2H, J=0.0207), 8.0284-8.1001(m, 4H)

2-2-5. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole triphenyl phosphoniumsalt (5)

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(*p*-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole(4)(7.6g, 0.02mol)를 DMF에 완전히 녹이고, triphenylphosphine(5.31g, 0.02mol)을 천천히 넣어 100℃에서 5시간 동안 교반한다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시키고, 500ml의 차가운 ether에 반응물을 천천히 넣으면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 1시간 동안 0℃이하에 방치한 후, 감압 필터하고, ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정을 92%의 수율로 얻었다.

¹HNMR(DMSO, ppm) : 1.3854(s, 9H), 5.2471(s, 2H), 7.4517-7.4728(d, 2H, J=0.0211), 7.6873-8.2579(m, 21H)



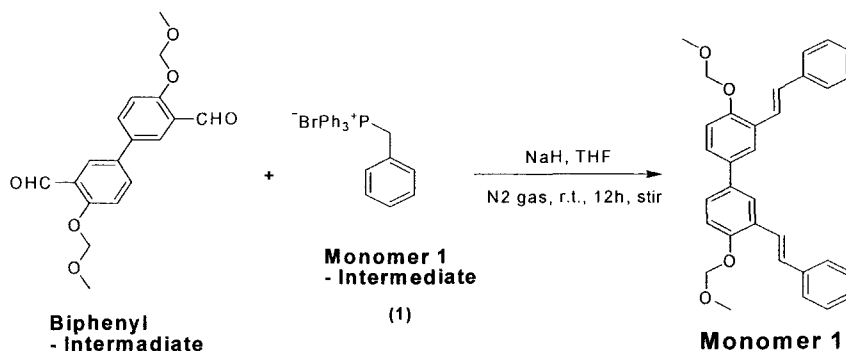
Scheme 2. Synthetic scheme of monomer 2 intermediate.

2-3. Color conversion material(CCM)형광체 합성 (M1, M2, M3)

2-3-1. 3,3'-Diphenylethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M1)

Biphenyl-monomer(6.6g, 0.02mol)를 THF에 넣고, 질소분위기에서 교반한다. NaH를 넣고, bromomethylbenzene triphenylphosphonium(1)(17.2g, 0.04mol)을 THF와 섞은 용액을 천천히 넣어 준다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 필터하고 여액의 용매를 감압 하에서 제거하면 끈적한 반응물이 남는다. 이것을 실리카겔로 충전된 컬럼관에 용해시켜 넣고, hexane : ethylacetate = 15:1~8:1의 용매로 분리하여 용매를 제거하면 끈적하고 투명한 결과물을 65%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 3.50(s, 6H), 5.23(s, 4H), 6.65-6.66(d, 2H, $J=0.01$), 7.03-7.04(d, 2H, $J=0.01$), 7.14-7.17(m, 4H), 7.20-7.24(m, 4H), 7.33-7.34(m, 2H), 7.42-7.43(m, 2H), 7.51-7.53(m, 2H), 7.54-7.56(m, 2H)

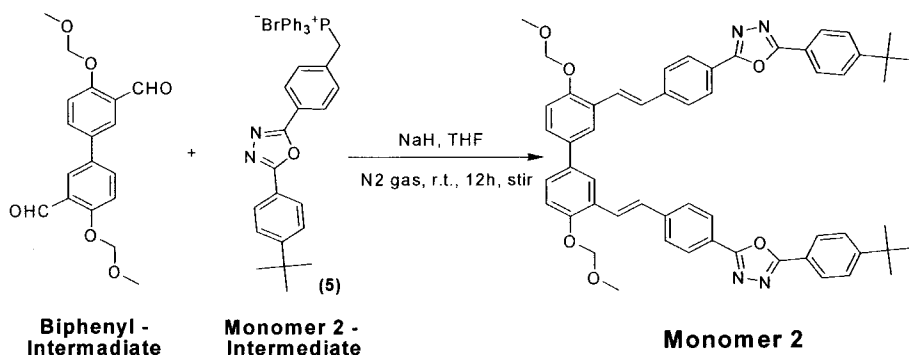


Scheme 3. Synthetic scheme of monomer 1.

2-3-2. 3,3'-Bis[p-[2(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]-benzenethenyl]-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M2)

Biphenyl-monomer(3.3g, 0.01mol)을 THF에 넣고, 질소분위기에서 교반한다. NaH를 넣고, 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole triphenylphosphonium salt(5)(12.7g, 0.02mol)를 THF와 섞은 용액을 천천히 넣어 준다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 필터하고 여액의 용매를 감압 하에서 제거하면 연한 갈색의 고상 반응물이 플라스크에 남는다. 이것을 실리카겔로 충전된 컬럼관에 용해시켜 넣은 후, hexane : ethylacetate = 15:1~5:1의 용매로 분리하고, 용매를 제거하여 연한 노란색의 결정을 53%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 1.3572(s, 18H), 3.3946(s, 6H), 5.1188(s, 4H), 6.54-6.58(d, 2H, $J=0.03$), 6.71-6.74(d, 2H, $J=0.03$), 7.06-7.12(m, 4H), 7.15-7.18(m, 2H), 7.32-7.34(m, 4H), 7.52-7.54(m, 4H), 7.90-7.93(m, 4H), 8.03-8.05(m, 4H)

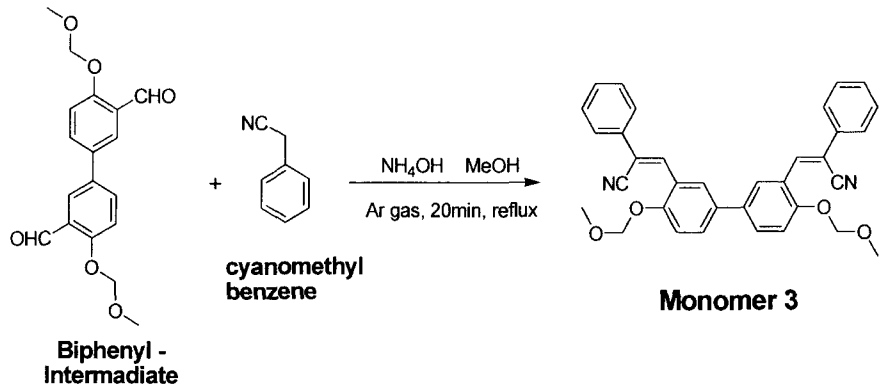


Scheme 4. Synthetic scheme of monomer 2.

2-3-3. 3,3'-Diphenylcyanoethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl

Biphenyl-monomer(6.6g, 0.02mol)와 cyanomethylbenzene(4.8g, 0.04mol)을 질소 분위기 하에서 메탄올에 용해시킨다. 이것을 20분간 reflux한 후, ammonium-hydroxide(1M solution in MeOH)을 천천히 주입한다. 5시간동안 reflux한 후, 실온까지 냉각시키면 흰색 결정이 생기는데, 이것을 감압필터하고 메탄올로 재결정 하여 일부 결과물을 얻을 수 있었고, 필터 한 여액은 감압 하에서 용매를 제거한 후 메탄올로 재결정을 하여 95% 수율의 흰색의 고상 결과물을 얻었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 3.52(s, 6H), 5.29(s, 4H), 7.28-7.30(d, 2H, $J=0.02$), 7.40-7.41(m, 2H), 7.44-7.48(m, 4H), 7.68-7.70(m, 2H), 7.71-7.73(m, 4H), 7.99(s, 2H), 8.36-8.37(s, 2H)



Scheme 5. Synthetic scheme of monomer 3.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유기 합성물의 광학적 특성 분석

물질의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-visible 흡광도와 형광 스펙트럼을 측정 하였다. UV-visible 흡광도의 결과는 광 흡수가 일어나기 시작하는 부분에서 그래프의 기울기가 급격하게 변함을 알 수 있는데, 이는 물질내의 전자가 외부로부터 빛을 흡수하여 바닥상태에서 들뜬 상태로 전하가 이동함을 의미하며 전하가 흡수한 에너지의 크기는 폴라론(polaron)의 에너지 밴드 갭에 해당한다. 각 합성물의 형광스펙트럼은 UV-visible 흡광도에서의 최대 흡수 파장을 조사하여 측정 하였다.

3-2. PVK의 광학적 특성

Fig. 2는 PVK의 UV-visible 흡광도와 형광스펙트럼을 나타낸 것으로 340nm, 290nm, 224nm 파장영역에서 흡수가 일어났으며, 200~360nm의 넓은 흡수 파장 영역을 가지고 있었다. 발광 파장 영역은 최대 파장 420nm의 청색 발광을 나타내었다.

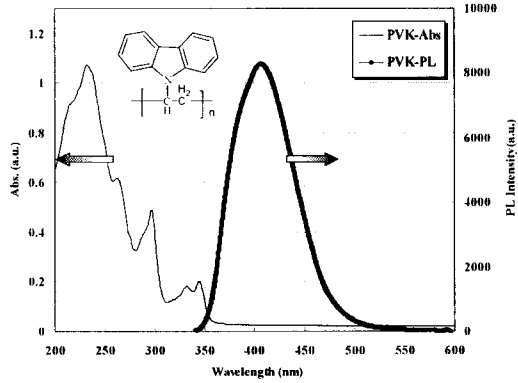
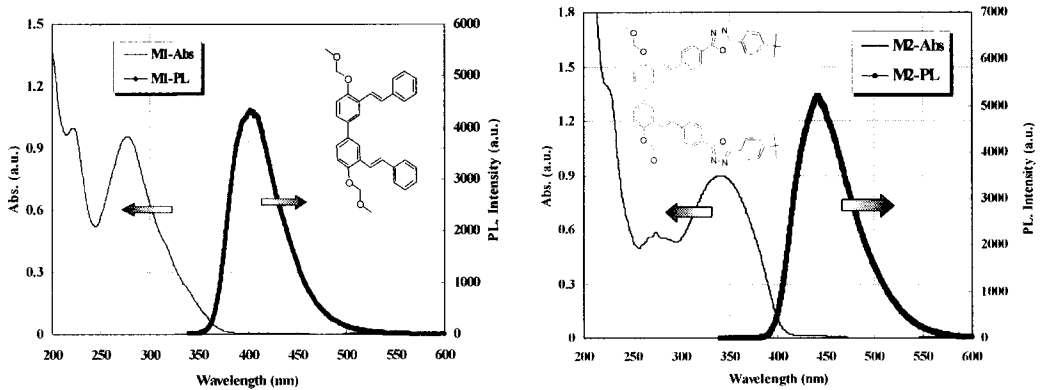


Fig. 2. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK thin films.

3-3. Color conversion material(CCM) 형광체의 광학적 특성

Fig. 3은 합성한 저분자들의 UV-Visible, PL스펙트럼 측정 결과를 나타내었다. M1의 흡수 및 발광 파장은 200~380nm에서 흡수 파장 영역을 나타내었으며, 최대 발광 파장은 PVK의 발광 파장과 같은 420nm 정도에서 청색 발광 영역을 나타내었다. M2의 흡수 및 발광 파장 스펙트럼을 나타낸 것으로 200~410nm의 흡수 영역을 가지고 있으며, 340nm에서 최대 흡수 파장이 나타났다. 최대 발광 파장은 484nm 영역에서 청색 발광을 나타내었다. M3의 흡수 및 발광 스펙트럼은 다음에 나타내었으며, M2와 같이 200~410nm의 영역에서 흡수를 나타내었으며, 최대 발광 파장은 460nm에서 나타났다. 3종 모두 청색 영역의 광학적 특성을 나타내었으며, PVK와 비슷한 영역의 흡수 영역 대를 가지고 있었다.



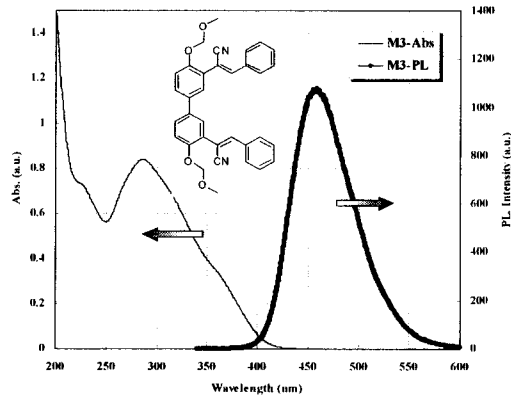


Fig. 3. UV/vis. absorption and PL spectra of M1, M2, M3 thin films.

3-4. Color conversion material(CCM) 도핑시의 광학적 특성

M1을 1, 3, 5wt%로 혼합하여 광학적 특성인 UV/visible 흡광도 및 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 흡수 스펙트럼 분석 결과 400nm 부근에서 새로운 흡수 파장이 나타났으며 발광 파장 역시 새로운 파장이 아닌 M1과 PVK의 발광 파장 모두 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 M1의 biphenyl기에 치환된 공액 결합의 엑시플렉스(exiplex)에 의해 흡수 영역 및 발광 영역의 변화를 일으키지 않았다, 또한 M1의 흡수 영역과 PVK의 발광 영역이 교차 하지 않으므로 에너지 이동의 효과를 볼 수 없기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

Fig. 5는 M2를 도핑 한 시료의 UV/visible 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로 이 스펙트럼은 M1과는 350~410nm부근에서 오버랩을 하였으며, 430nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났다. Fig. 6에 나타낸 M3의 스펙트럼은 M2와 마찬가지로 350~400nm 부근에서 오버랩이 나타났으며, 1wt% 첨가 시 450nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났으며, 3, 5wt% 도핑 시에는 완전하게 M3 발광 파장과 같은 파장을 나타내었다. 이는 Förster energy transfer 이론에 가장 적합 한 결과 이며 M3이 가장 에너지 전달이 잘되는 유기물임을 알 수 있었다.

이와 같이 합성한 유기물의 광학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

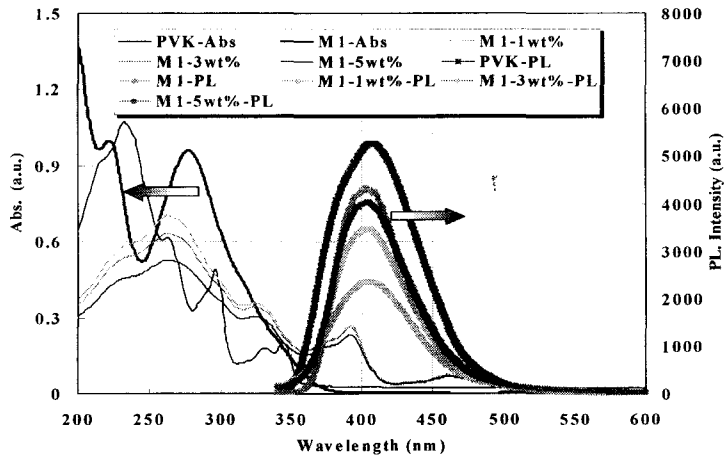


Fig. 4. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : monomer 1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

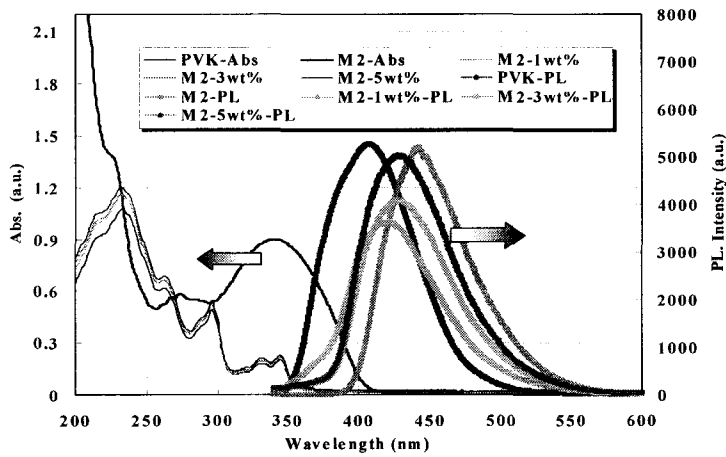


Fig. 5. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : monomer 2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

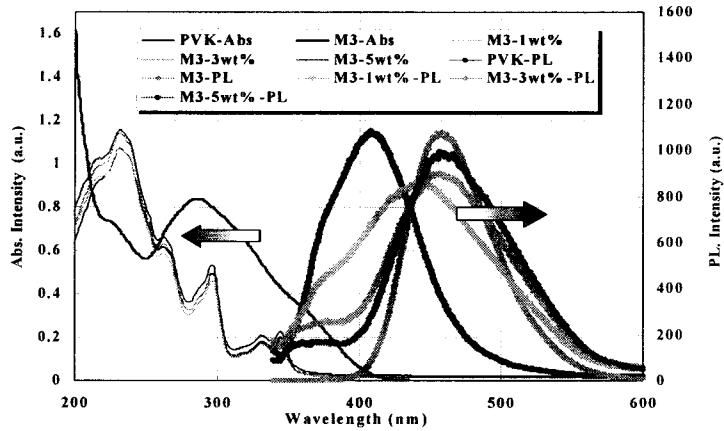


Fig. 6. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : monomer 3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

Table 1. UV/vis. abs., PL, and Band Gap Data of Each Material & Doping Sample

	M1	PVK + M1	M2	PVK + M2	M3	PVK + M3
Max _{abs} (nm)	280	265	343	235	290	235
Max _{PL} (nm)	406	405	443	432	460	460
Band gap(eV)	3.3	3.3	3.07	3.07	3.06	3.06

3-5. 순환 전압-전류 측정 결과

순환 전압-전류 법을 이용하여 물질의 에너지 밴드 갭을 알아보고 UV/Vis 흡광도 측정 결과와 비교하여 밴드 갭을 다음과 같이 나타내었다. 이 밴드 갭을 얇으로써 보다 효과적으로 발광 효율을 높일 수 있으므로 물질의 에너지 갭을 측정 하는 것이 중요하다.

Fig. 7에 합성 유기물의 에너지 밴드 갭을 나타내었다. 측정 결과를 분석 한 결과 단 monomer 1, 2, 3 중에 전자 주입이 원활히 이루어지기위해 서는 Alq₃의 LUMO준위인 2.84eV보다 낮으면서 가장 근접한 준위를 가지는 물질일수록 전자의 주입이 원활한데 M3 > M2순으로 근접 했으며 M1의 경우는 Alq₃의 LUMO준위 보다 높아 전자 주입 시 장벽의 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다. 정공 주입을 살펴보면 PEDOT의 HOMO 준위 값 5.0eV에 근접하면서 높을수록 정공의 주입이 원활히 이루어진다. M2 > M3 > M1의 순으로 근접한 수치가 나왔으며, 이러한 결과로 OLED 소자 구성할 때 각각의 재료 선택 시 중요한 요소인 HOMO, LUMO 준위 값을 알 수 있었으며, 이를 통

해 M2와 M3가 OLED 특성에서 우수한 효율을 나타낼 것으로 간접적으로 예상할 수 있었다.

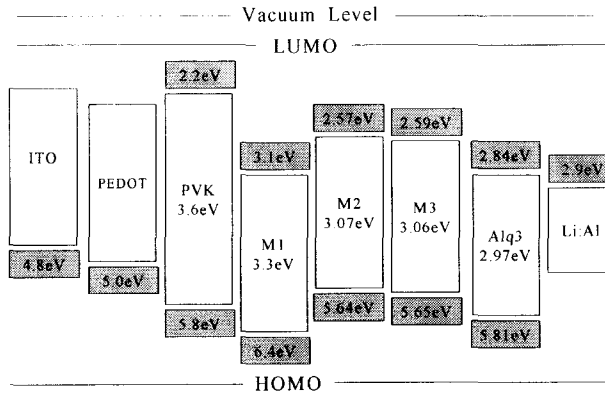


Fig. 7. Energy band diagram of materials.

3-6. 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성 분석

3-6-1. PVK + Monomer 1 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Monomer 1(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al:Li)의 특성 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 92, 3wt% : 296, 5wt% : 682 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 52, 3wt% : 298, 5wt%: 595 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 595cd/m²를 나타내었다.

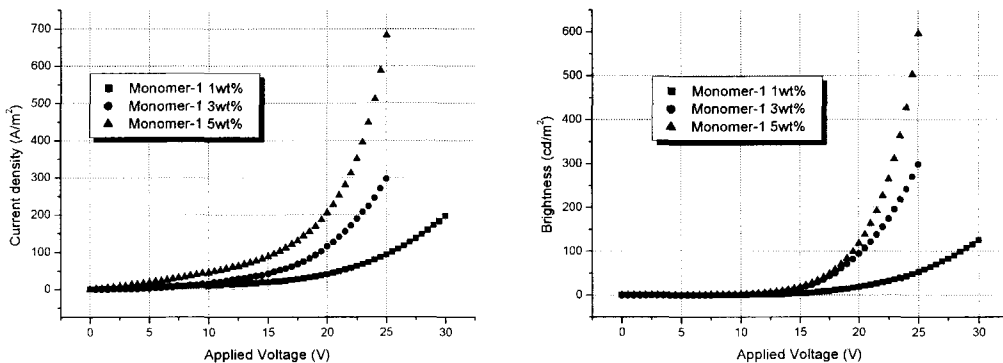


Fig. 8. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq₃/Al:Li.

3-6-2. PVK + Monomer 2 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Monomer 2(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 92, 3wt% : 296, 5wt% : 749 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 215, 3wt% : 320, 5wt% : 724 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 724cd/m²를 나타내었다.

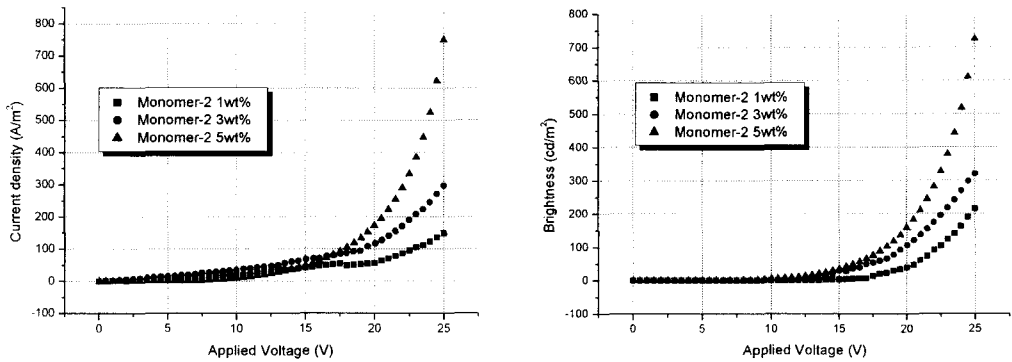


Fig. 9. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq₃/Al;Li.

3-6-3. PVK + Monomer 3 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Monomer 3(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 219, 3wt% : 176, 5wt% : 249 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 145, 3wt% : 132, 5wt% : 132 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 132cd/m²를 나타내었다.

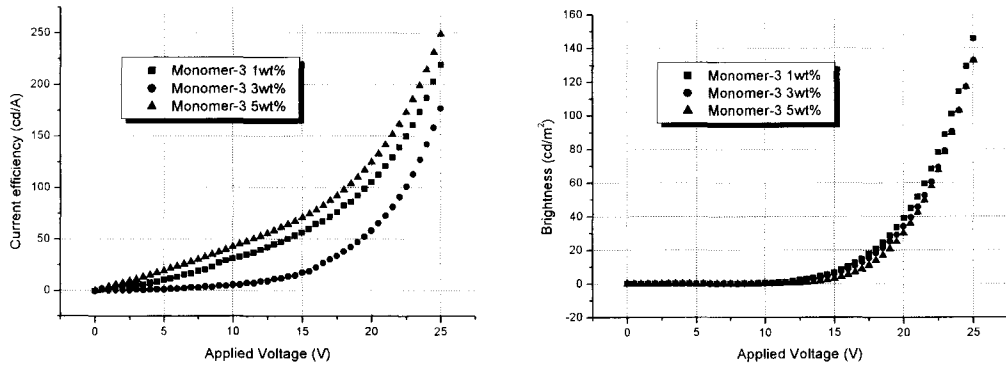
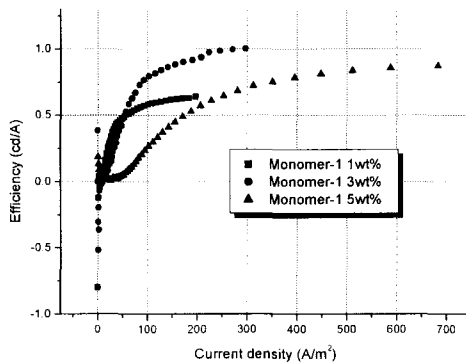


Fig. 10. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq3/Al;Li.

3-7. 저분자를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율

각각의 저분자를 도핑시의 J-V-L 측정 데이터를 이용하여 광소자의 발광 효율을 나타내는 cd/A의 효율을 구하였다.

저분자를 도핑한 물질의 발광 효율 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 분석 결과 PVK에 M2를 도핑 했을 시 가장 우수한 발광 효율을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 결과는 밴드 다이어그램에서 확인 했듯이 HOMO, LUMO준위 값이 소자 구성에서 정공 주입 재료로 쓰인 PEDOT와 전자 수송재료로 쓰인 Alq₃ 와의 가장 적합한 값을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어져 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.



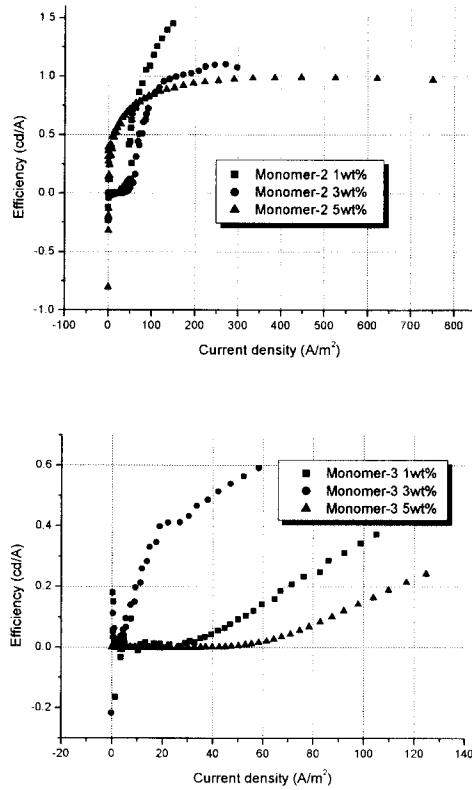


Fig. 11. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+Monomer Group/Alq3/Al;Li.

3-8. Time-Of-Flight 법을 이용한 drift mobility 측정

3-8-1. PVK와 Alq₃의 이동도(mobility)

TOF 방법을 이용하여 Fig. 12에 나타낸 것 과 같이 PVK와 Alq₃ 의 정공과 전자의 이동도를 나타내었다. 이들 물질의 이동도를 측정 한 이유는 본 연구에서 제작된 소자에서 전자 수송 재료 및 발광층 및 정공 수송 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자로서의 발광 효율을 알아보고자 이와 같은 물질을 도입 하였으며 또한 합성한 유기물을 PVK에 도핑하여 발광 효율의 변화 및 효율 향상을 가져오게 하는 것이 목표였다. 그러므로 이 두 가지 물질의 이동도를 측정하여 문헌에 나와 있는 이동도 값과 비교한 결과 거의 일치함을 알 수 있었으며, 또한 이들 물질의 정확한 이동도를 이용하여 합성한 유기물 도핑시의 이동도 변화를 유추하여 balance mobility 효과와 효율과의 관계를 알아보고자 하였다. PVK의 정공 이동도는 전계에 대해 $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$ 정도의 값을 가지고 있으며, Alq₃ 의 전자 이동도 값은 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ 의 값을 나타내었다. 이 결과는

Baijun Chen etc. 의 보고서에서 확인할 수 있었다. [16,17]

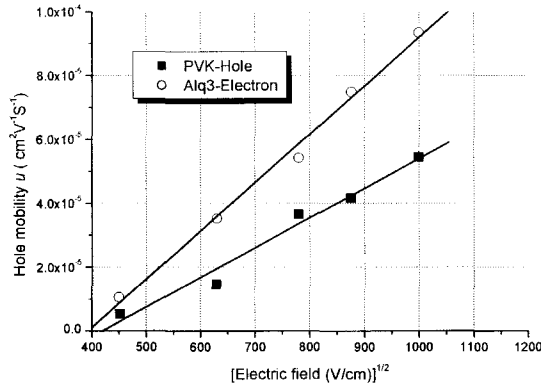


Fig. 12. Drift mobility of electrons in Alq3 and holes in PVK.

3-8-2. 저분자 (M1, M2, M3)의 이동도 측정

3-8-2-1. Monomer 1의 이동도

PVK에 M1을 도핑 했을 시 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 14(좌)에 나타난 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \sim 8 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가 할수록 약간의 이동도 증가를 확인 할 수 있었다.

Fig. 13(우)에 나타난 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 9×10^{-6} 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였다. 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

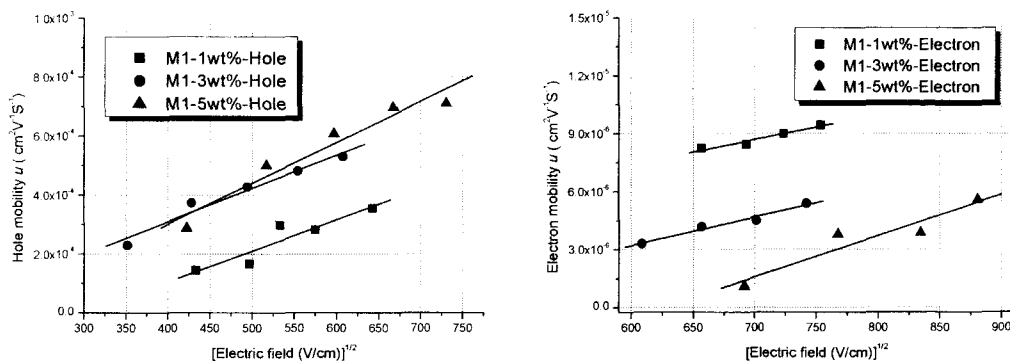


Fig. 13. Hole & Electron mobility of M1 as a function of electric field.

3-8-2-2. Monomer 2의 이동도

PVK에 M2를 도핑 했을 시 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 14(좌)에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $3 \sim 8 \times 10^5$ 의 값이 나타났으며, 도핑 농도가 증가 할수록 약간의 이동도 증가를 볼 수 있었다.

Fig. 14(우)에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 $3 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^4$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 1order 정도의 차이를 나타내었다.

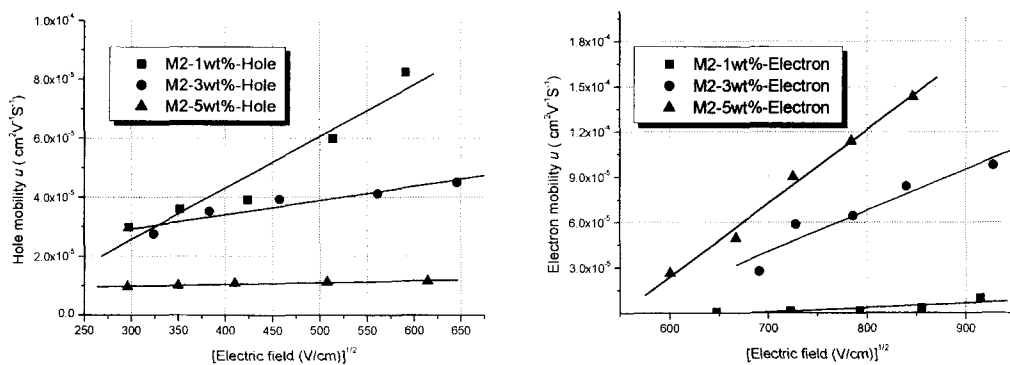


Fig. 14. Hole & Electron mobility of M2 as a function of electric field.

3-8-2-3. Monomer 3의 이동도

PVK에 M3을 도핑 했을 시 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 15(좌)에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \sim 7 \times 10^6$ 의 값이 나타났으며, 도핑 농도가 증가 할수록 약간의 이동도 증가를 볼 수 있었다.

Fig. 15(우)에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 1.2×10^4 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

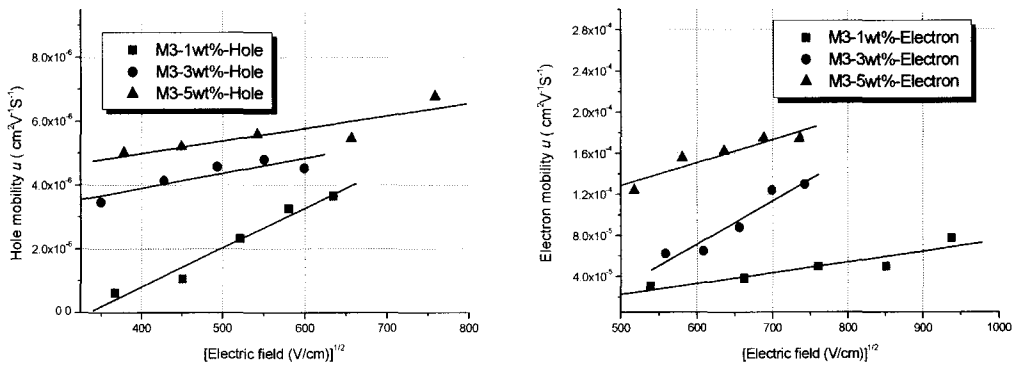


Fig. 15. Hole & Electron mobility of M3 as a function of electric field.

3-9. EL 효율과 이동도 균형과의 상관 관계

위에 나타낸 결과를 바탕으로 EL 효율과 이동도와의 상관관계를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. EL Efficiency and Balance of Mobilities of Monomer Group

Materials	M1			M2			M3		
	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
Doping concentration									
EL efficiency (cd/A)	0.13	0.1	0.09	0.2	0.5	0.92	0.38	0.6	0.25
Mobility balance (μ_h)/(μ_e)	1.96	3.35	3.64	1.94	1.82	1.52	0.35	0.73	0.18

* μ_h : Hole mobilities of PVK films doped with polymer group

* μ_e : Electron mobilities of Alq₃

5. 결 론

유기 전계 발광 소자용 청색 발광 물질을 합성하기 위해 biphenyl기를 도입하여 저분자 3종을 합성하였다. 주쇄에 전자와 정공의 이동도를 향상 시킬 수 있도록 분자 설계를 하였으며, 또한 Methoxy 기를 결사슬에 도입하여 용해도를 높이는 결과를 얻어 낼 수 있었다.

합성된 물질의 광학적 특성을 보기 위해 각 물질의 흡광도 및 발광 파장을 측정한 결과 450~500nm사이의 청색 발광 영역을 확인 할 수 있었다. 또한 유기 전계 발광 소자에서 발광 효율을 높이기 위해 많이 연구되어지는 방법인 고분자 매트릭스에 도판트(dopant) 재료를 농도 별로 색소 도핑하여 에너지 전달 효과를 나타내는 것으로 본 연구에서도 Host 재료로 PVK를 도입하였으며, 도판트 재료로 본 연구에서 합성한 저분자를 이용하여 에너지 전달 효과에 대해 알아보았다. 농도별로 혼합하여 측정한 결과 1wt, 3wt, 5wt%의 소량 첨가를 하여도 에너지 이동이 원활히 일어남을 광학적 특성 분석 결과로 확인할 수 있었다. 이는 Förster energy transfer 이론에 부합됨을 알 수 있었다.

유기 전계 발광 소자용 재료로서 발광 효율 및 전기적 특성을 알기 위해 적층형 소자를 제작하여 측정한 결과 인가 전압에 대한 전류 밀도의 크기는 약 $300\sim 800\text{A/m}^2$ 의 전류 값이 나타났으며, 휘도-전압 특성 분석 결과 합성물을 도핑함으로써 인가전압 25V에서 최고 800cd/m^2 이상의 휘도를 나타내었다. EL효율로 나타낸 결과 전체적으로 약 $0.8\sim 1.5\text{ cd/A}$ 의 효율을 나타내었다. 또한 turn on 전압은 약 10~15V으로 알려진 PVK 소자의 turn on 전압(15~20V)보다 저전압(12V)에서 발광이 나타남을 확인할 수 있었다.

마지막으로 TOF 방법을 이용하여 정공 및 전자의 이동도의 balance mobility 값을 EL 효율 효율과 비교해 볼 때 table 2에 나타낸 것과 같이 EL 효율이 가장 높은 M2가 balance mobility 값 또한 1에 가깝게 나왔다. 이와 같은 연구 결과를 통하여 Host 물질로 사용된 PVK에 도판트 색소로 biphenyl 유도체를 극미량 도핑 함으로써 에너지 이동기구로서의 발광 효율의 증대를 가져올 수 있었으며 이러한 결과로 요즘 각광 받고 있는 색변환 방식을 이용한 유기EL용 발광재료로서 적용 가능성을 볼 수 있었다.

또한 전자와 정공의 이동도 제어 및 EL 효율의 향상을 가능하게 할 수 있었다. 그러므로 유기 전계 발광 소자 재료의 선택 시 물질 간의 균형 있는 이동도는 EL 발광 시 전자와 정공의 원활한 재결합을 가능케 하여 EL효율이 향상됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987).
- 2) C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, p. 3610 (1987).
- 3) P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Förrest , and M. E.,T hompson, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol.44, No. 8, p. 1188 (1997).
- 4) Nakayama, T. *Opt. Rev.*, 2, 39 (1995).
- 5) Tokailin, H.; Hosokawa, C.; Kusomoto, T. *U.S. Patent* 5, 126~214 (1992).
- 6) Tang, C. W.; Williams, D. J.; Chang, J. C. *U.S. Patent* 5, 294~870 (1994).
- 7) Tasch, S.; Brandstaˆtter, C.; Meghdadi, F.; Leising, G.; Froyer,G.; Athouel, L. *Adv. Mater.*, 9, 33 (1997).
- 8) Johnson, G. E.; McGrane, K. M.; Stolka, M. *Pure Appl. Chem.*, 67, 761 (1995).
- 9) Koji Itano, T oshimit su T suzuki, Hiromit su Ogawa, Susan Appleyard, Martin R. Wills, and Yasuhiko Shirota, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol. 44, p. 1218 (1997).
- 10) V. Bulovic, P. E. Burrows, and S .R. Forrest, *Semiconductor and Semimetals*, Vol.64, p. 255~257 (1999).
- 11) Junji Kido, Chikau Ohtaki, Kenichi Hongawa, Kat suro Okuyama and Kat-sutoshi Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.32, p. 917~920 (1993).
- 12) T etsuo, T sutsui, *月刊ディスプレイ別冊*, Vol. 10, p. 16~19 (1999).
- 13) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. R3308 (1997).
- 14) P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, p. 3227 (1997).
- 15) G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott, *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. R13411 (1998).
- 16) Szymanski, A., and Labes, M. M., *J. Chem. Phys.*, Vol. 50, p. 3568 (1969).
- 17) Baijun Chen, Shiyong Liu, *Synth. Mat.*, Vol. 91, p. 169~171 (1997).