

인광을 이용한 유기 EL 소자 특성 연구

김영관 · 손병청 · 김준호*

홍익대학교 화학공학과, 홍익대학교 전기정보제어공학과
(2001년 5월 30일 접수 ; 2001년 8월 20일 채택)

Study on the Characteristics of Organic EL Device Using Phosphorescence

Young-Kwan Kim · Byoung-Chung Sohn · Jun-ho Kim*

Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ. 121-791 Korea

*Dept. of Electrical, Information and Control Eng., Hongik Univ. 121-791 Korea

(Received May 30, 2001 ; Accepted August 20, 2001)

Abstract : By fabricating the organic light-emitting devices (OLEDs) based on 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, we fabricated several devices and investigated the device characteristics. OLEDs doped into BCP by 10% showed the best characteristics. For 10% doped OLEDs, the maximum luminance of was over 10000 cd/m², and the maximum power efficiency was 7.14 lm/W.

Keywords : OLEDs, phosphorescence, Förster transfer, Dexter transfer.

1. 서 론

최근까지 정보 표시용 디스플레이 소자는 CRT (Cathode Ray Tube)가 주도하여 왔으나 점차 기존의 CRT 보다 얇고 가벼우며 대면적, 고휘도, 고해상도, 낮은 소비전력의 디스플레이 개발이 절실히 요구되고 있다. 정보 표시용 디스플레이에는 여러 가지 종류가 있지만 유기전

기발광소자는 액정 디스플레이와 같은 비발광형의 디스플레이와는 달리 자체 발광을 하고 응답 속도가 빠르다는 장점 때문에 최근 들어 많은 연구가 진행되고 있다. 저분자 또는 고분자와 같은 유기 재료를 이용한 유기 전기발광소자는 저전압 구동, 박막 형성의 용이성, 발광하는 빛의 균일성 등의 장점으로 인해 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 유기전기발광소자의 발광원리는 소자에 전압을 가하여주면 양극과 음극으로

부터 각각 정공과 전자가 유기물질 안으로 주입되고, 이렇게 주입된 캐리어들은 유기물질 내부의 한 지점에서 서로 결합하여 들뜬 상태를 만든 후 바닥 상태로 발광 천이하게 된다. 이때 들뜬 상태의 여기자를 exciton 이라고 하는데 spin-symmetric한 일중항과, spin-anti-symmetric한 삼중항이 1 : 3의 비율로 생성되어진다. 바닥상태가 일중항 상태이므로 일중항의 exciton은 발광천이를 하게되는데 이를 형광이라고 한다. 한편 삼중항 상태의 exciton은 그 spin 방향을 바꾸는데 많은 에너지가 필요하기 때문에 대부분 비발광소멸을 하게된다. 하지만 이러한 스핀에 어떠한 섭동이 가해지면 삼중항 상태에서도 발광이 일어나게 되는데 이를 인광이라고 한다[2]. 이러한 개념을 이용하여, 미국 Princeton 대학의 Forrest등은 이러한 인광 물질인 platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP)과 tris(2-phenylpyridine) iridium(Ir(ppy)₃)등을 발광 물질로 사용하여 각각 적색과 녹색 발광소자를 제작하여 그 특성을 분석하였다[3,4]. 이러한 인광색소를 이용한 소자의 발광 원리는 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 전달과정으로 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 분자궤도간에 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 주는쪽과 받는쪽의 spin상태에 구애받지 않는다[3]. 이러한 이유로 인해 인광색소의 도핑농도는 형광색소의 경우에 비하여 높은 것을 알 수 있다[6].

본 연구에서는, 이러한 인광색소중의 하나인 Ir(ppy)₃를 도핑하여 소자를 제작한 후 그 전기적 · 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는, 본고에서 직접 합성한 녹색 인광색소인 Ir(ppy)₃를 발광층으로 사용하고 BCP를 host물질로 사용하여 소자를 제작하였다. 아래의 그림에 본 연구에서 사용된 유기물질의 구조와 제작된 소자의 구조를 나타내었다.

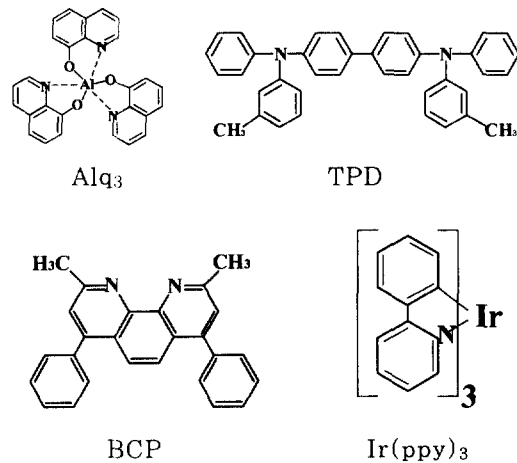


Fig. 1. The molecular structures of the materials.

소자의 제작 과정은, 하부전극인 ITO (indium-tin-oxide : sheet resistance:30.Ω/□)를 chloroform, acetone, methanol, isopropyl alcohol, 그리고 증류수에 차례로 세척하여 불순물을 제거한 후, 진공증착법에 의해 5×10⁻⁶ Torr이하의 진공에서 유기물질과 금속을 증착하였고 유기물과 금속을 각각 0.5 ~ 1 Å/sec와 6 ~ 10 Å/sec의 속도로 증착하였다. 증착순서는 ITO위에 정공수송층으로 TPD를 증착하였으며, 발광층으로는 BCP와 Ir(ppy)₃를 그 농도를 달리하여 같이 증착하였으며, BCP를 정공블록층으로, 그리고 Alq₃를 전자수송층으로 증착한 후 Li:Al, Al의 순서로 금속을 증착하였다[7]. 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 석영기판위에 유기물질을 증착하여 UV/vis 흡광도와 광발광(photoluminescence : PL)특성을 조사하였다.

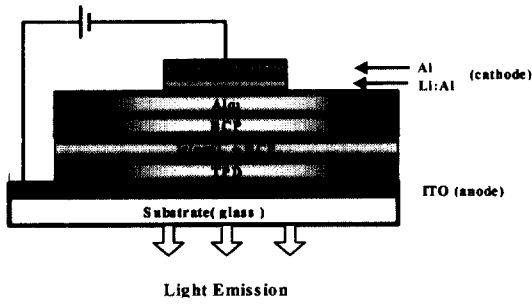
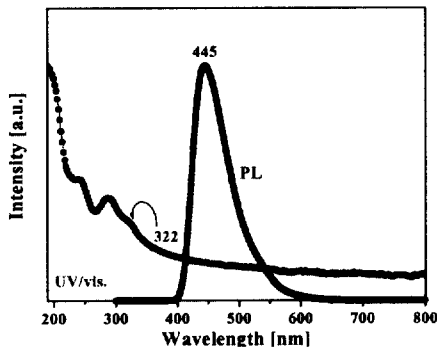


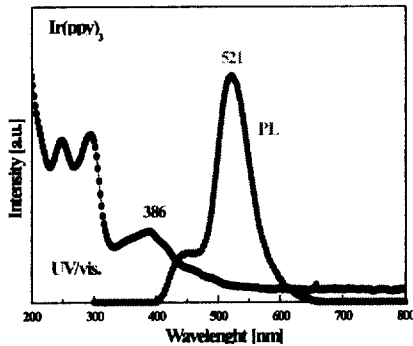
Fig. 2. The configuration of the OLEDs.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3의 (a)와 (b)는 본 연구에서 host물질과 발광색소로 사용된 BCP와 Ir(ppy)₃를 석영기판에 증착하여 측정된 UV/vis 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타내었다.



(a)

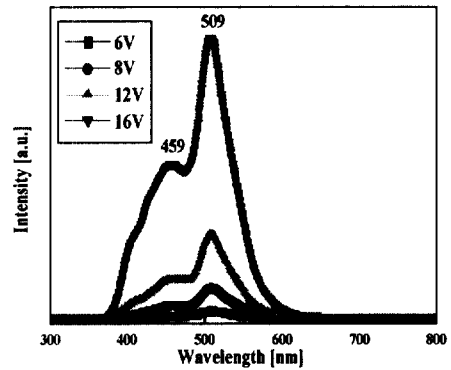


(b)

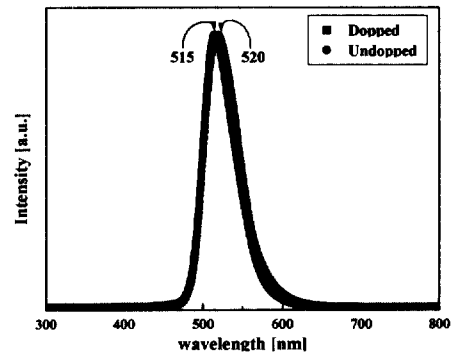
Fig. 3. UV/vis absorption and PL characteristics. (a) BCP, (b) Ir(ppy)₃.

Fig. 3의 (a)와 (b)에서 UV/vis 흡수 스펙트럼을 보면 BCP와 Ir(ppy)₃의 λ_{max} 가 각각 322 nm와 386 nm임을 알 수 있으며 또한 PL 스펙트럼을 보면 λ_{max} 가 각각 445 nm, 그리고 521 nm임을 알 수 있고, Ir(ppy)₃가 녹색 발광물질임을 확인할 수 있다. 또한 BCP의 PL 스펙트럼과 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼을 보면 어느 정도 중첩이 일어남을 볼 수 있으므로, BCP로부터 Ir(ppy)₃로의 에너지의 전달이 잘 일어날 수 있을 것이라고 예측할 수 있다.

Fig. 4에서는 도핑된 소자의 발광이 과연 Ir(ppy)₃에서 효과적으로 일어나는지를 알아보기 위하여 발광층인 Ir(ppy)₃를 증착하지 않은 소자를 만든 후 그 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 측정하여 기존의 소자의 EL 스펙트럼과 비교하여 보았다. 그림 (a)에서 알 수 있듯이 발광층을 생략한 소자는 EL peak가 두 곳에서 나타남을 볼 수 있는데 이는 발광이 두 가지의 물질에서 일어난다는 것을 의미한다.



(a)



(b)

Fig. 4. EL characteristics of the devices. (a)without Ir(ppy)₃, (b)with Ir(ppy)₃.

Fig. 3의 (a)그림과 비교해 볼 때 459 nm에서의 발광은 BCP에 의한 발광이며, 509 nm에서의 발광은 전형적인 Alq₃에 의한 발광 peak임을 알 수 있다. 그러나 Ir(ppy)₃를 도핑한 소자의 EL 스펙트럼을 살펴보면, Ir(ppy)₃를 발광층 전체로 사용한 소자의 경우와 마찬가지로 515 nm에서 Full width at half maximum이 작은 단일 peak가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Ir(ppy)₃를 도핑하면 BCP나 Alq₃에서는 발광이 일어나지 않고 소자의 발광이 모두 Ir(ppy)₃에서만 일어난다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 곧 BCP에서 Ir(ppy)₃로의 에너지의 전달이 효과적으로 잘 일어난다는 것을 의미한다.

도핑효과에 의한 효율의 개선에 대하여 연구하기 위하여, 도핑농도를 달리하여 여러 가지의 소자를 제작하여 그 특성을 분석하여보았다. 그 결과 Ir(ppy)₃를 10%로 도핑한 소자의 특성이 가장 좋게 나타났다.

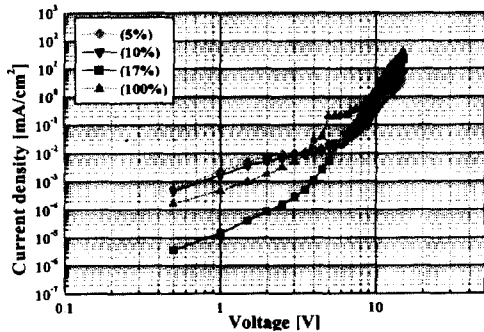
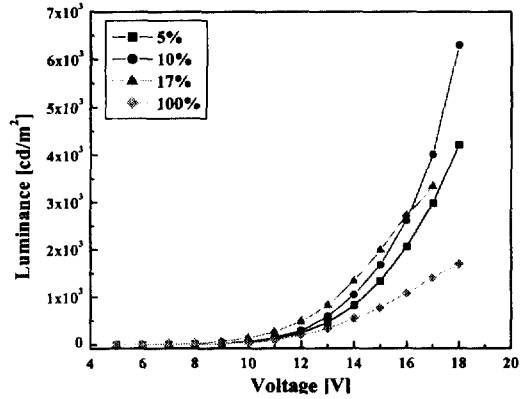


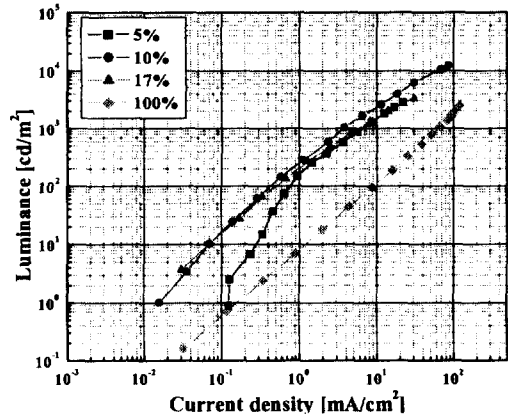
Fig. 5. J-V characteristics of OLEDs depending on the doping concentration.

전압(V)에 따른 전류밀도(J)의 변화를 살펴보면, Fig. 5에서 보여주듯이 모든 소자는 그 도핑 농도에 관계없이 약 5 V에서 turn-on 되는 것을 알 수 있다. 또한 Ir(ppy)₃의 도핑 농도가 작아질수록 turn-on 된 후의 전류밀도도 작아짐을 알 수 있다. 이는 도핑된 소수의 Ir(ppy)₃가 BCP 안에서 trap의 역할을 하여, 저전압 영역에서는 캐리어들이 Ir(ppy)₃에 갇혀 있다가 전압이 증가함에 따라 갇혀있던 캐리어들이 전계에 의하여 이동하게 되어 전류에 기여하게 된다. 그러므로 도핑농도가 작을수록 상대적으로 trap에 갇혔다가 풀려나는 캐리어들의 수가 적기 때문에 전류밀도도 작아지는 것으로 해석할 수 있다.

본 연구에서는 Minolta chromameter를 이용하여 도핑농도에 따른 소자의 휘도(L)의 변화를 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 6. Luminous characteristics of OLEDs. (a) voltage vs. luminance and (b) current density vs. luminance.

Fig. 6에 전압(V)과 전류밀도(J)에 따른 휘도(L)의 변화를 각각 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Ir(ppy)₃의 도핑농도가 낮아질수록 전압·전류밀도에 따른 휘도값이 커지다가 도핑농도가 5%인 소자에서는 다시 그 값이 낮아짐을 알 수 있다. 도핑을 하지 않은 경우(Ir(ppy)₃ 100%)에는 삼중항-삼중항 소멸에 의한 캐리어들의 소모가 많아 그 효율이 현저히 떨어진다. 점차 도핑농도를 낮출수록 삼중항-삼중항 소멸이 적어지고, BCP에 비하여 Ir(ppy)₃의 밀도가 작기 때문에 BCP로부터의 에너지의 전달이 효

과적으로 일어나 점차 휘도가 증가한다. 5% 도핑의 경우 도핑농도가 너무 낮아 오히려 다시 휘도값이 감소함을 보여준다. 따라서 BCP 에 도핑하는 Ir(ppy)₃의 농도는 10% 안팎이 적정하다고 판단된다.

위에서 측정된 전류·전압·휘도 값으로부터 전력효율을 계산하였다. 계산식은 아래와 같다.

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

Fig 7은 계산된 효율을 나타내었다.

Fig 5와 Fig. 6에서 알 수 있듯이, 10% 도핑한 소자가 다른 소자에 비하여 전류밀도는 낮으면서도 휘도는 좋기 때문에 효율이 가장 좋게 나타났다. 도핑하지 않은 소자와 비교하였을 때 10% 도핑한 소자의 효율은 7배 이상 증가하였다. 한 편 모든 소자에서 전압이 증가함에 따라 효율이 급격히 감소하는 현상이 나타났는데, 이는 전압이 증가함에 따라 삼중항-삼중항 소멸이 증가하기 때문이다. 10% 도핑한 소자의 최대효율은 7.14 lm/W이며 이때의 전압과 전류밀도는 각각 11 V와 0.6 mA/cm²이었으며, 이때의 휘도는 145 cd/m²이었다.

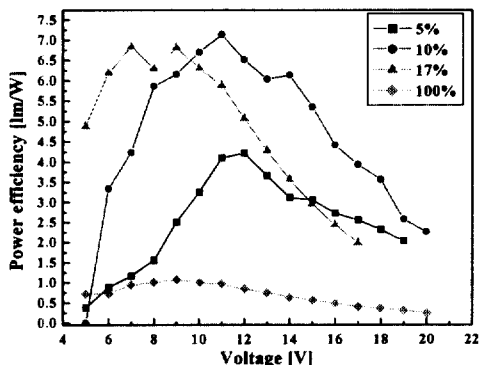


Fig. 7. Power efficiencies of OLEDs fabricated in this work.

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 그만큼 효율이 향상된다. 본 연구에서는 인광색소인 Ir(ppy)₃를 BCP에 도핑하여 소자를 제작하였으며, 그 도핑농도에 따른 전기적·광학적 특성을 조사하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 여러 도핑농도를 갖는 소자를 제작·관측한 결과 Ir(ppy)₃를 10% 도핑한 소자가 가장 우수한 특성을 나타내었다.
2. 10% 도핑한 소자의 최대효율은 7.14 lm/W이었고, 이때의 전압·전류밀도 및 휘도는 각각 11 V, 0.6 mA/cm², 그리고 145 cd/m²이었으며, 소자의 최대휘도는 10000 cd 이상이었다.
3. 100 cd/m²에서의 특성은 6.93 lm/W의 효율과 0.42 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었으며 이때의 전압은 10.5 V이었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 홍익대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and 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, and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
4. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
5. M. E. Thompson, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 369 (1999).
6. J. H. Kim, S. P. Lee, S. H. Lee, Y. K. Kim, and J. S. Kim, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, in press.