

인광특성이 있는 금속 착물의 합성과 그 물질을 이용한 소자 제작 및 소자 특성 평가

김영관 · 손병청 · 김준호*

홍익대학교 화학공학과 · *홍익대학교 전기정보제어공학과
(2002년 2월 8일 접수 ; 2002년 3월 22일 채택)

Study on the Characteristics and Fabrication of Organic Light Emitting Devices Using the Synthesised Phosphorescent Metal Complexes

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

*Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu,
Seoul 121-791, Korea.*

**Dept. of Electrical Information & Control Engineering, Hongik University, 72-1,
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea.*

(Received February 8, 2002 ; Accepted March 22, 2002)

Abstract : Recently, the phosphorescent organic light-emitting devices (OLEDs) have been extensively studied for their high internal quantum efficiency. In this study, we synthesised several phosphorescent metal complexes, and certified their composition using NMR. We also investigated the characteristics of the phosphorescent OLEDs with the green emitting phosphor, Ir(ppy)₃. The devices with a structure of indium-tin-oxide(ITO)/N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)/metal complex doped in host materials/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)/tris(8-hydroxyquinolato) Aluminum(Alq₃)/Li:Al/Al was fabricated, and its electrical and optical characteristics were studied. By changing the doping concentration of tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)₃), we fabricated several devices and investigated their characteristics.

Keywords : OLEDs, phosphorescent metal complex, singlet, triplet, doping.

1. 서 론

현재 풀컬러 유기 발광 소자를 상용화하기 위하여 해결하여야 할 과제 중에서 가장 중요한 것 중의 하나가 고효율 발광재료이다[1]. 풀컬러용 평판 디스플레이에서 요구되는 청색, 녹색, 그리고 적색의 발광효율은 1, 6, 그리고 3 lm/W이며, 현재 녹색 및 청색 발광재료의 효

율은 거의 목표치에 도달하였으나, 적색의 경우에는 약 0.6 lm/W 정도밖에 되지 않는 실정이다. 특히 적색 소자의 경우에는 효율의 증대는 물론 소자의 안정성 향상 측면에서도 적색 발광보다는 적색 도판트를 이용하는 경우가 일반적이다. 따라서 이러한 적색 도판트를 개발하는 것은 풀컬러용 유기 발광 디스플레이를 상용화하는 데 매우 필수적인 과제라 할 수 있다. 특

히, 최근에 Forrest등은 인광 물질(phosphorescent materials)을 이용하여 소자구조를 최적화함으로써 적색 발광효율을 3 lm/W까지 이룰 수 있었다는 연구결과를 발표하였다[2]. 즉 기존에는 삼중항 상태에서 형성된 여기자는 기저상태의 일중항 상태로 전이를 할 수 없는 것으로 알려져 있어 일중항 상태에서 형성된 여기자만이 발광 소멸이 가능하여 최대 외부양자효율이 25%밖에 안된다고 생각되었으나, 중금속 원자가 포함된 금속착물의 경우에 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling)에 의하여 삼중항 상태의 여기자가 기저 상태의 일중항으로의 전이가 가능하며, 이 성질을 이용하여 기존의 효율의 4배에 달하는 높은 적색 발광효율을 나타내었다[3,4].

본 논문에서는 전기발광 재료의 합성 및 특성 평가에 관한 연구로서 새로 합성되는 발광재료를 이용한 소자를 제작하여 그 특성을 평가하고자 녹색 인광 물질인 Ir(ppy)₃를 이용하여 유기 발광소자를 제작하여 그 전기적·광학적 특성을 연구·분석하였고, 이를 바탕으로 새로이 합성된 물질의 특성을 비교·분석하였다.

2. 실험

그림 1에 본 연구에서 사용된 유기물질들의 구조식을 나타내었다.

Alq₃, TPD, 그리고 BCP는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였으며, Ir(ppy)₃, bis(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolato)beryllium(Be(BTZ)₂), 그리고 bis(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolato)Zinc(II)(Zn(BTZ)₂)는 본고에서 합성하여 사용하였다. 발광층으로 인광물질인 Ir(ppy)₃를 부재료로 사용하여 주재료인 BCP와 동시에 증착하는 방법으로 도핑을 하였다. 또한 전자와 정공의 주입을 원활하게 하여주기 위하여 Alq₃와 TPD를 전자 및 정공 수송층으로 사용하였으며, BCP를 정공 블록층으로 사용하였다[5]. 각 물질의 두께는 발광층을 30 nm, 전자 및 정공 수송층을 40 nm, 그리고 정공 블록층을 10 nm로 진공 증착하였다. 음극으로 Li:Al을 100 nm 진공 증착하였으며, Li의 산화를 막기위하여 Al을 100nm 증착하였다. 하부전극은 ITO(indium-tin-oxide : sheet resistance :30Ω/sq) 기판을 사용하였고 모든

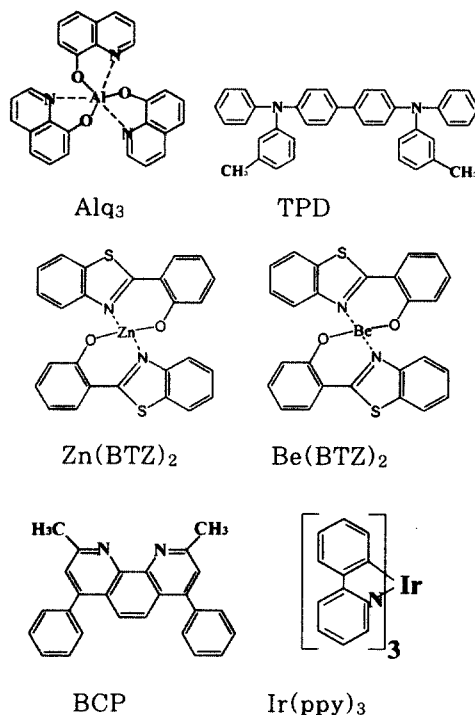


Fig. 1. The molecular structures of the materials.

유기물과 상부전극은 동일한 조건에서 5×10⁻⁶ Torr의 진공도에서 진공 증착을 하였으며 소자의 면적은 5×5 mm² 이었다. 증착 속도는 유기물을 0.6 ~ 1.2 A/sec 로 증착하였으며, 상부전극은 7.0 ~ 10.0 A/sec 로 증착하였다. 모든 측정은 DC전압 조건하에서 상온에서 측정하였다. 그림 2에 이와 같은 방법을 사용하여 만든 소자의 구조를 나타내었다.

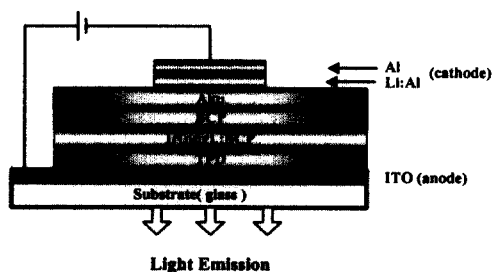


Fig. 2. The configuration of the OLEDs.

3. 결과 및 고찰

발광물질인 Ir(ppy)₃를 석영 기판에 진공 증착한 후 UV/vis. 흡광도와 PL 스펙트럼을 측정하였고 순환 전압 전류법에 의해 구한 HOMO(highest occupied molecular orbit)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbit)의 값을 이용하여 Ir(ppy)₃의 에너지 갭을 추정하여 보았으며, 그 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. 이 스펙트럼을 통하여 Ir(ppy)₃의 흡수 과정은 386 nm에서 일어나고, PL 발광은 521 nm에서 일어남을 알 수 있었으며 FWHM(full width at half maximum)은 62 nm이었다.

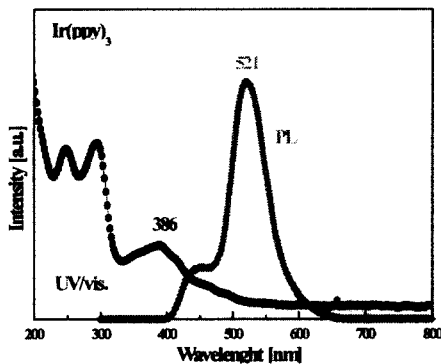


Fig. 3. UV/vis absorption and PL characteristics.

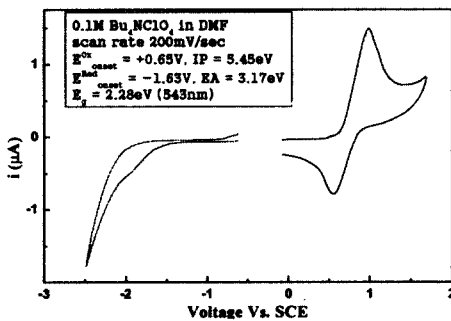


Fig. 4. The cyclic voltammogram of Ir(ppy)₃.

또한 그림 4는 Ir(ppy)₃의 Cyclic Voltammetry(CV)로서, 이와 같은 CV법에 의해 구한 에너지 밴드 갭은 2.28 eV이었다. 한편 이와 같이 CV법에 의하여 구한 이온화 에너지 준위(IP), 전자친화도(EA)값을 이용하여 본 연구에서 제작한 유기 발광 소자의 에너지 밴드 다

이아그램을 그림 5에 나타내었다.

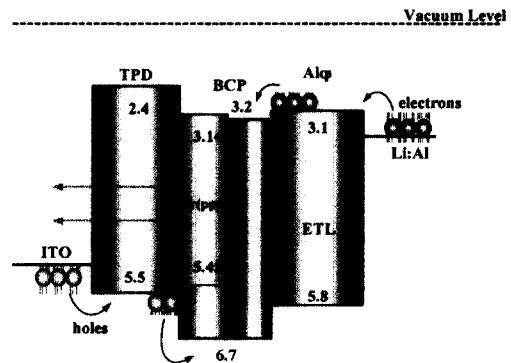


Fig. 5. The energy band diagram of a green OLEDs fabricated in this work.

Table 1. The characteristics of OLEDs with various doping concentration

	Efficiency at 100cd/m ² [lm/W]	Driving voltage [V]	Current density [mA/cm ²]
100%	1.05	9.5	2.80
17%	6.56	9.5	0.65
10%	6.93	10.5	0.42

제작된 소자에 대하여 그 도핑 농도를 각각 100%, 33%, 17%, 10%로 한 것을 중심으로 특성을 관측하여 본 결과, 17% 보다 높은 도핑 농도의 소자들은 위의 낮은 도핑 농도의 소자들에 비하여 현저히 그 특성이 떨어졌으므로 여기에서는 나타내지 않았다. 제작된 소자들은 Keithley 238과 MINOLTA CHROMA-METER를 이용하여 J-V특성과 L-V특성을 측정하였다[6]. 모든 소자들의 작동 전압은 대략 5V이었고, 최대 휘도와 100 cd/m²에서의 특성을 표 1에 나타내었다.

그림 6에 Ir(ppy)₃의 도핑 농도에 따른 유기 발광 소자의 전류-전압 특성을 나타내었으며, 도핑 농도를 낮출수록 전압에 따른 전류의 증가가 급격히 감소함을 관측할 수 있었으며, 그것은 일반적인 형광물질에서는 전압이 증가할수록 전류밀도가 비선형적으로 증가하나, Ir(ppy)₃의 경우 낮은 전류밀도에서도 발광이 충분히 일어

나므로 그 효율이 증가됨을 알 수 있었다. 그림 7은 Ir(ppy)₃의 도핑 농도에 따른 유기 발광 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸 것으로서, Ir(ppy)₃의 도핑 농도의 변화에 따라 전류밀도-전압 특성은 별다른 차이 없이 전형적인 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

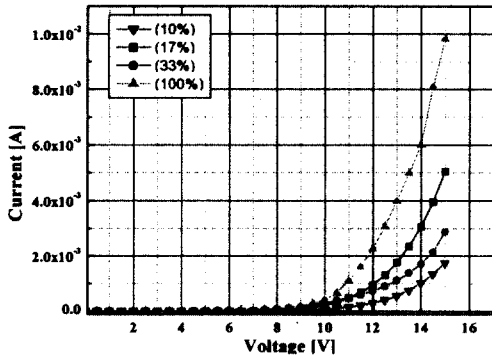


Fig. 6. I-V characteristics of OLEDs depending on doping concentration.

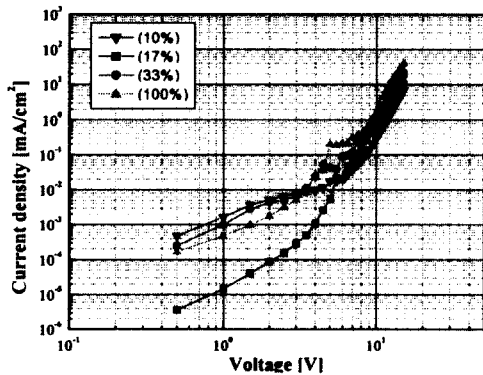
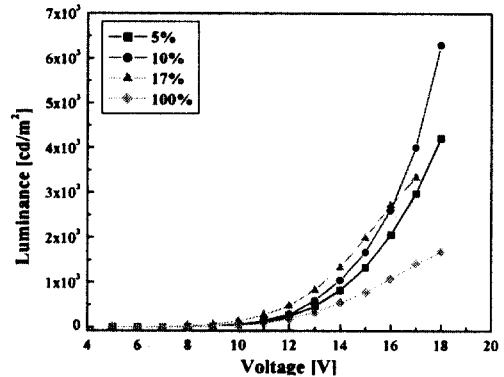


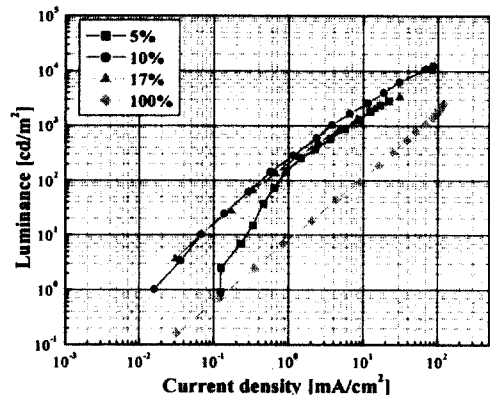
Fig. 7. J-V characteristics of OLEDs depending on doping concentration.

그림 8의 (a), (b)는 각각 Ir(ppy)₃의 농도변화에 따른 유기 발광 소자의 휘도-전압과 휘도-전류밀도 특성을 나타낸 것이다. 위의 그림에서 알 수 있듯이 두 소자간의 커다란 특성의 차이는 없지만 도핑 농도에 반비례하여 발광 휘도가 좋아짐을 알 수 있었다. 전압에 따른 발광의 차

이는 크지 않지만, 이에 비하여 전류 밀도의 변화에 따른 발광은 10% 도핑한 유기 EL 소자의 휘도가 더욱 큼을 알 수 있었다. 그림 9에 Ir(ppy)₃를 도핑했을 때와 하지 않았을 때의 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타내었는데, 도핑을 하지 않은 경우에는 EL 피크가 PL 피크와 유사한 520 nm에서 나타나지만, 도핑을 하면, 그 농도와 관계없이 단파장쪽으로 약간 이동함을 발견할 수 있었으며 그림 3의 PL에서 나타난 shoulder가 EL에서는 나타나지 않음도 알 수 있었다.



(a) L-V characteristics



(b) L-I characteristics

Fig. 8. Luminance characteristics of the devices with various doping concentration.

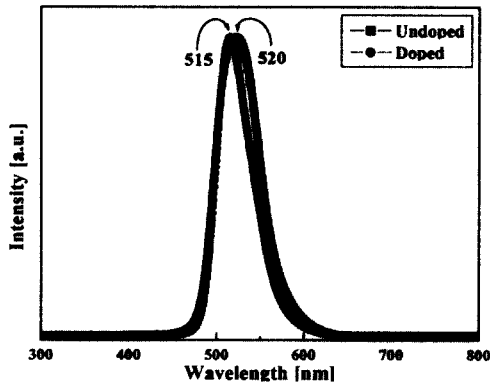


Fig. 9. EL spectra of the devices doped and undoped with a host.

그림 10은 Ir(ppy)₃의 도핑농도 변화에 따른 유기 EL 소자의 power efficiency 변화를 나타내 준 것으로, 도핑하지 않은 소자의 경우보다 도핑을 한 경우가 그 효율이 7배 이상 증가하였다. 일반적으로 형광물질의 최적 도핑 농도는 1 ~ 2 %로, 그리고 인광물질의 도핑농도는 6 ~ 8 %가 최적인 것으로 알려져 있으므로 Ir(ppy)₃의 도핑농도를 10 % 미만으로 낮추면 그 효율 등의 특성도 더욱 좋아질 것으로 기대된다[7].

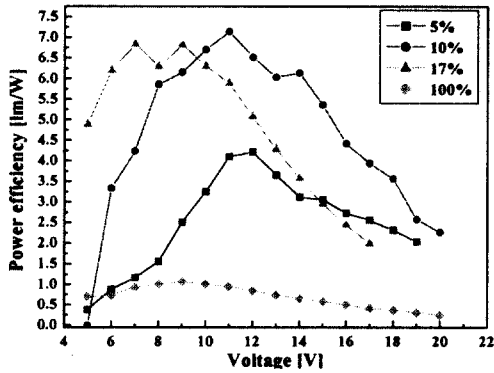


Fig. 10. Power efficiency of the devices with various doping concentration.

지금까지 Ir(ppy)₃의 특성을 평가하였고, 동시에 이와 유사한 유도체의 합성을 시도하였으며 그에 대한 분자구조를 그림 11에 나타내었다. 또한 합성한 물질들의 NMR 분석 결과가 그림 12에 나타내었으며, 이 결과로부터 원하는 물질들이 합성되었음을 확인할 수가 있었다.

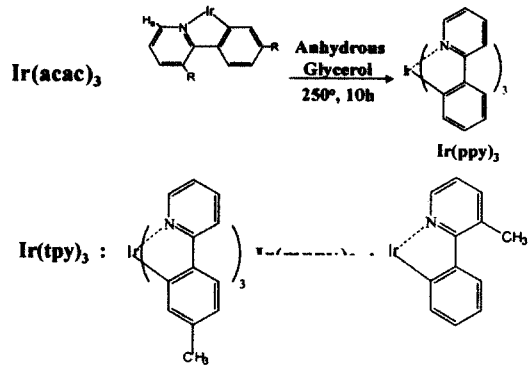
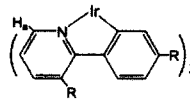


Fig. 11. The synthesis and molecular structure of two derivatives, Ir(tpy)₃ and Ir(mppy)₃, of Ir(ppy)₃.



	NMR(ppm)		
	H _a	H _{aromatic}	Ar-CH ₃
Ir(ppy) ₃	7.8(d)	7.7-6.7(m)	-
Ir(tpy) ₃	7.8(d)	7.8-6.2(m), 7.8-6.6(m)	1.9
Ir(mppy) ₃	8.1(d)	7.8-7.3(m), 6.5-6.7(s)	2.9

*MS/FAB of Ir(mppy)₃:645(found):
646(calculated)

Fig. 12. The NMR results of Ir(ppy)₃, Ir(tpy)₃, and Ir(mppy)₃.

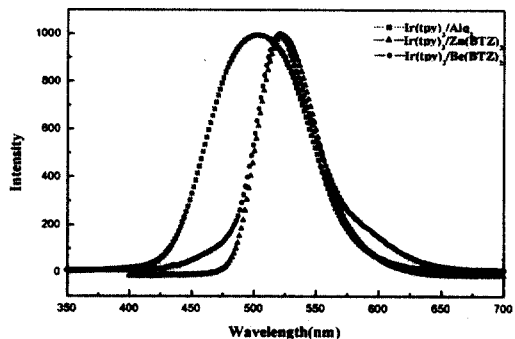


Fig. 13. The EL spectrum of Ir(tpy)₃ doped in various host materials.

새로이 합성된 인광 물질을 가지고 기초적인 실험을 진행하였다. 그 중 $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ 를 이용하여 Alq_3 , $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 그리고 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 에 도핑을 하여 소자를 제작하고 그 EL 특성을 관측하여 그 결과를 그림 13에 나타내었다. 즉 Alq_3 를 주재료로 한 경우에 그 EL 스펙트럼이 넓게 나타나며 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 나 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 에 도핑을 한 경우에는 그 EL 피크가 장파장쪽으로 이동하는 것을 관측할 수 있었다. 그림 14에 제작한 소자의 발광 특성을 나타내었는데, $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ 를 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 에 도핑한 소자가 저전압 영역에서의 발광 특성이 가장 좋으나 소자가 빨리 열화되어 안정성이 좋지 않았으며, $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 에 도핑한 소자가 가장 안정적인 발광 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

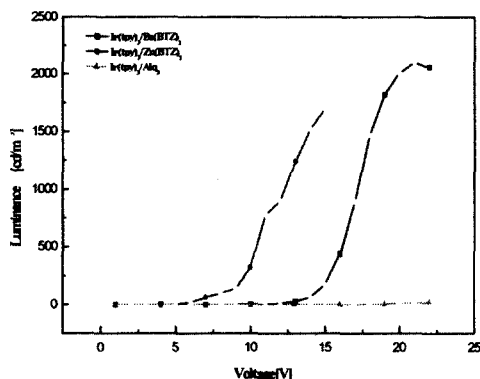


Fig. 14. The luminance characteristics of $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ doped in various host materials.

4. 결론

유기 전기 발광 소자가 디스플레이 응용에 폭 넓게 사용되어지기 위해서 고효율에 대한 연구는 필수적이다. 삼중항 exciton을 낭비하지 않고 발광소멸 하게 하는 인광을 이용한 소자는 유기 전기발광소자의 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 그 만큼 효율이 향상된다. 본 연구에서는 인광색소인 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 를 BCP에 도핑하여 그 도핑농도에 따른 전기적·광학적 특성을

조사하였다. BCP에 10% 도핑한 소자의 최대 효율은 7.14 lm/W이었고, 이때의 전압·전류밀도 및 휘도는 각각 11 V, 0.58 mA/cm², 그리고 145 cd/m²이었다. 최대휘도는 10000 cd 이상이었고, 100 cd/m²에서는 6.93 lm/W의 효율과 0.42 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었으며 이때의 전압은 10.5 V이었다. 또한 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 유도체인 $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ 와 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 를 합성하여 NMR로 그 합성을 확인하였으며, $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ 를 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 와 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 에 도핑하여 기초적인 전기 발광 특성을 관측하였다. 아직은 합성된 인광 물질과 호스트 물질 및 소자 구조의 최적화가 이루어지지 않아 기존에 보고된 결과에 비하여 향상되지 않았지만 향후 적절한 호스트 물질의 합성과 구조에 대한 연구가 진행되면, 고효율의 유기 발광 소자를 제작할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 연구년 기간동안에 수행된 연구결과임

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. R. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
3. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev.*, **B60**, 1442 (1999).
4. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
5. J. H. Kim, S. P. Lee, S. H. Lee, Y. K. Kim, and J. S. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 455 (2001).
6. M. A. Lambert and P. Mark, "Current Injection in Solids", p.207, Academic Press, New York and London (1970).
7. Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, *Nature*, **397**, 414 (1999).