

Exciplex를 이용한 백색 유기 전계발광소자의 발광특성

Emission Properties of White Light Emission Organic Electroluminescent Device using Exciplex Emission

김주승*, 김종욱**, 구할본*

(Ju-Seung Kim*, Jong-Uk Kim**, Hal-Bon Gu*)

Abstract

We report the white light emission from the multilayer organic electroluminescent(EL) device using exciplex emission. The exciplex at 500nm originated between poly(N-vinylcarbazole)(PVK) and 2,5-bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene(BBOT) and exciplex of 550nm originated from N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methoxyphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD) and BBOT were observed. Also, the energy transfer from PVK to BBOT and poly(3-hexylthiophene)(P3HT) in mixed emitting materials was occurred. The electroluminescence(EL) spectra of organic EL device which have a device structure of ITO/CuPc(5nm)/emitting layer(100nm)/BBOT(30nm)/LiF(1.4nm)/Al(200nm) were slightly changed as a function of the applied voltage. The luminance of $12.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ was achieved at 20V and EL spectrum measured at 20V corresponds to Commission Internationale de L'Eclairage(CIE) coordinates of $x=0.29$ and $y=0.353$.

Key Words : Exciplex, Spin-coating, Time-Resolved PL, White light emission

1. 서론

유기 전계발광소자를 이용한 고휘도의 녹색발광이 1987년 C. W. Tang[1]등에 의해 최초로 보고된 이후, 저분자와 고분자 등 다양한 발광재료의 개발과 이를 이용한 소자들의 전기적, 광학적 특성에 대한 연구가 활발히 행해졌으며, 현재는 풀칼라 디스플레이에 꼭 필요한 청색, 녹색 및 적색을 비롯한 여러 종류의 발광색을 발하는 발광재료와 소자들이 보고되고 있다[2,3].

유기 전계발광소자를 풀칼라 디스플레이에 응용하

는 방법에는 몇가지가 있다. 먼저, 청색, 녹색 및 적색의 발광층을 차례로 적층하여 다층구조의 소자를 제작하고 각각의 발광색을 제어하는 방법과 고휘도의 청색발광 소자에 칼라필터를 부착하여 녹색과 적색을 얻는 방법, 그리고 백색광을 발광하는 소자에 칼라필터를 이용하여 세가지 색을 만들어 내는 방법 등이 있다. 이들중 백색광을 이용한 방법은 고휘도의 백색발광소자가 개발되면 기존의 LCD(liquid crystal display)에서 사용하는 칼라필터 기술의 적용이 가능하여 실용화 가능성이 높다. 또한, 백색 발광소자는 풀칼라 디스플레이 뿐만 아니라 LCD 백라이트, 백색광원 등 응용분야도 다양하다. 따라서, 고휘도의 백색발광소자를 구현하기 위한 발광재료와 소자구조에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. R. H. Jordan[4]등은 유기물을 적층하여 백색 전계발광소자를 제작하였고, Z. Y. Xie[5]등은 양자우물효과를 이용한 백색발광소자를 보고하였다. 하지만 이러

* : 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300,
Fax : 062-530-0077
E-mail : lightfinder@hosanna.net)

** : 전북대학교 전자정보사업단
2001년 4월 30일 접수, 2001년 6월 16일 1차심사완료,
2001년 7월 9일 2차심사완료

한 다층 구조의 소자는 소자제작시 다수의 증착원이 필요하고, 제작과정이 복잡하다는 문제점이 있기 때문에, 최근에는 발광 고분자를 블렌딩하거나 고분자 매트릭스에 발광재료를 혼합하여 스펀코팅법등을 이용하여 간단하게 소자를 제작하는 방법이 사용되고 있다[6].

본 실험에서는 유기 발광재료인 poly(N-vinylcarbazole)(PVK), 2,5-bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene(BBOT), N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4, 4'-diamine(TPD), poly(3-hexylthiophene)(P3HT)을 이용하여 혼합발광층을 제작하고, 발광층내에서 발생하는 exciplex 형성과 에너지 전달현상을 관찰하였다. 또한, exciplex 발광을 이용한 백색 전계발광소자를 제작하고, 소자의 발광 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 혼합발광층

발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD(Aldrich co.)는 정제하여 사용하였고, poly(3-hexylthiophene)(P3HT)은 산화제로 FeCl₃를 사용하여 단량체로부터 합성하였다[7]. 그림 1에 실험에서 사용한 발광재료의 분자구조를 나타낸다. 발광재료와 혼합발광층의 photoluminescence(PL) 스펙트럼과 시간분해 PL을 측정하기 위하여 발광재료를 클로로포름에 각각 녹인 용액과 PVK와 BBOT, PVK와 TPD, TPD와 BBOT의 물비가 1:1이 되도록 혼합한 용액을 석영기판에 스펀코팅법으로 박막을 제작하였다. 또한, PVK, BBOT, TPD, P3HT를 각각 10mg/ml, 4.3mg/ml, 0.5mg/ml, 0.005mg/ml의 비율로 녹여 혼합발광층에 사용된 박막을 제작하였다.

박막의 PL 스펙트럼은 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 사용하여 진공중에서 측정하였다. 발광재료간에 발생하는 에너지 전달 현상을 규명하기 위한 시간분해 PL은 발광파장이 532nm인 5W의 Nd:YVO₄ 레이저로 펄핑한 Ti:Sapphire 레이저를 사용하여 여기파장 273nm를 인가하여 측정하였다. 실험중 시료는 cryostat에서 진공을 유지하였으며, 광 다이오드와 광 증폭기(R3809LI-SQ)를 이용하여 데이터를 수집하여 분석하였다.

2.2 발광소자 제작 및 측정

백색 전계발광소자는 ITO(indium-tin-oxide) 유리

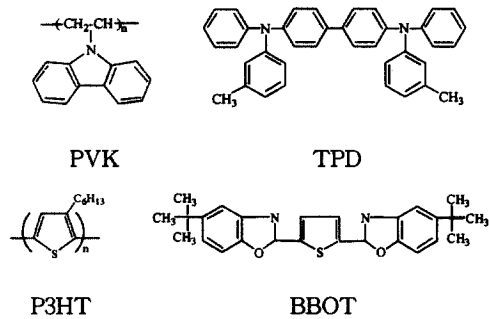


그림 1. 발광재료의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structures of emitting materials.

기판(50Ω/□)위에 버퍼층으로 사용된 copper phthalocyanine(CuPc)을 5nm 진공증착한 후, 클로로포름에 PVK, BBOT, TPD, P3HT를 각각 10mg/ml, 4.3mg/ml, 0.5mg/ml, 0.005mg/ml 녹인 혼합발광층을 약 100nm 두께로 스펀코팅하였다. 금속전극으로부터 전자를 주입하기 위한 전자수송층으로는 BBOT를 30nm 진공증착하였다. 상부전극으로 사용한 Al의 일함수를 낮추기 위해 lithium fluoride(LiF)를 1.4nm 증착한 후에 Al을 10Å/s의 속도로 200nm 진공증착하였다. 유기물과 금속전극의 진공증착시 진공도는 1×10⁻⁶ Torr였으며, 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

소자의 전압-전류와 전압-휘도 특성은 소스미터(Keithly 2400)와 와트미터(Newport 1830-c)로 전압-전류-휘도 측정장치를 구성하여 상온, 공기중에서 측정하였다. 전압원(Keithly 230)과 복사계(Princeton instrument)를 이용하여 인가전압에 대한 소자의 electroluminescence(EL) 스펙트럼을 측정하면서, 휘도계(LS-100)를 사용하여 인가전압에 따른 발광의 색좌표를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 혼합 발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD, P3HT의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼에서 PVK는 420nm, BBOT는 450, 480nm, TPD는 400, 420, 450nm, P3HT는 620nm에서 발광 피크를 나타낸다. 발광재료의 HOMO(highest occupied molecular orbital)과 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 값은 PVK(-5.8eV, -2.3eV)[6], BBOT(-6.29eV, -3.16eV)[6], TPD(-5.5eV, -2.4eV)

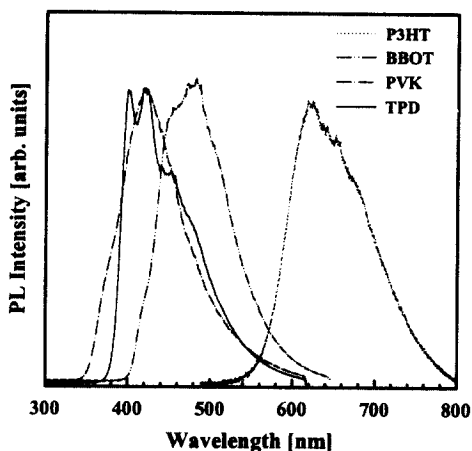


그림 2. 발광재료의 형광 스펙트럼.
Fig. 2. PL spectra of emitting materials.

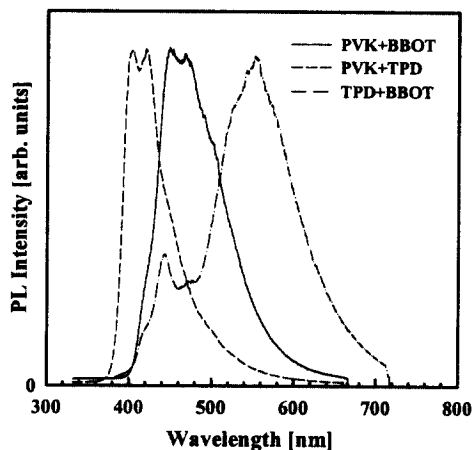


그림 3. 혼합발광재료의 형광 스펙트럼 및 exciplex 형성.
Fig. 3. PL spectra of mixed emitting materials and exciplex formation.

[8], P3HT(-4.9eV, -2.8eV)[7]이다.

그림 3은 발광재료사이에 발생하는 exciplex를 확인하기 위해서 각각 1:1의 물비로 혼합한 PVK+BBOT, PVK+TPD, TPD+BBOT 박막의 PL 스펙트럼을 측정 한 결과를 나타낸다. PVK와 BBOT를 혼합한 경우, 피크가 450, 470, 500nm에서 관찰되었다. 450과 470nm의 피크는 BBOT에서 발생하는

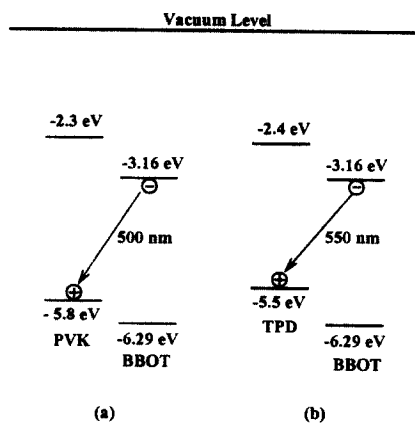
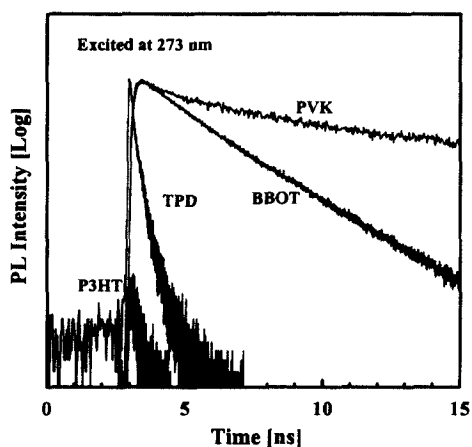


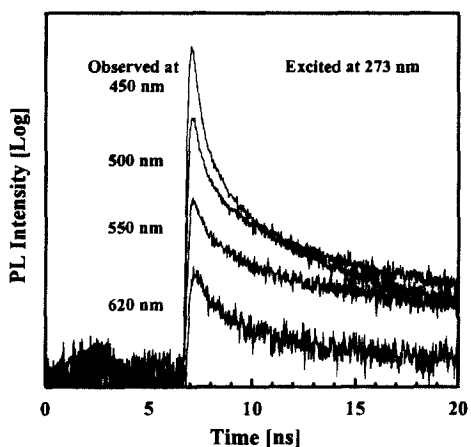
그림 4. 혼합 발광재료 내에서 발생하는 exciplex 형성에 대한 밴드 다이어그램 (a) 500nm (b) 550nm.

Fig. 4. Energy band diagram of exciplex formation (a) 500nm between PVK and BBOT and (b) 550nm between TPD and BBOT.

것이고 500nm의 피크는 PVK와 BBOT 사이에 형성된 exciplex로 인한 것이다. 형성된 exciplex는 BBOT에 의한 450과 470nm의 주피크보다 작은 것을 알 수 있고, 이것은 PVK와 BBOT간에 발생하는 exciplex가 BBOT의 청색발광에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. PVK에 의한 420nm에서의 피크는 나타나지 않았는데, 이것은 박막내에서 에너지 밴드 갭이 큰 PVK에서 밴드갭이 작은 BBOT로 에너지 전달 현상이 발생하기 때문으로 생각된다. PVK와 TPD를 혼합한 박막은 400, 420nm에서 피크를 나타냈으며 스펙트럼의 형태가 TPD의 PL 스펙트럼과 일치함을 알 수 있다. 따라서, 발광은 TPD에서 발생하는 것으로 생각되며 PVK에서의 발광은 나타나지 않았다. TPD와 BBOT를 혼합한 박막의 경우, BBOT에 의한 청색발광인 450nm와 두 물질간에 형성된 exciplex로 인한 550nm에서 피크를 나타낸다. PVK와 BBOT의 혼합물에서 형성된 500nm에서의 exciplex와는 달리 BBOT의 주 발광피크인 450과 470nm의 강도보다 exciplex에 의한 550nm에서의 피크가 더 크게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 혼합발광층에 첨가하는 TPD 함량을 조절함으로써 BBOT에서의 청색발광과 exciplex로 인한 녹색 발광을 동시에 조절할 수 있다는 것을 의미한다.



(a)



(b)

그림 5. 시간분해 PL decay (a) 발광재료 (b) 백색 발광에 사용된 혼합 발광재료.

Fig. 5. Time-resolved PL decay dynamics of (a)emitting materials and (b) mixed emitting material for white light emission.

그림 4는 발광재료간에 exciplex의 형성과정을 밴드 다이어그램으로 나타낸다. PVK와 BBOT에서는 PVK의 HOMO준위의 정공과 BBOT의 LUMO준위로 여기된 전자가 500nm에 해당하는 exciplex를 형성하고, TPD와 BBOT의 혼합발광재료에서는 BBOT의 LUMO 준위로 여기된 전자와 TPD의 HOMO 준위의 정공이 결합하여 550nm에 해당하는 exciplex를

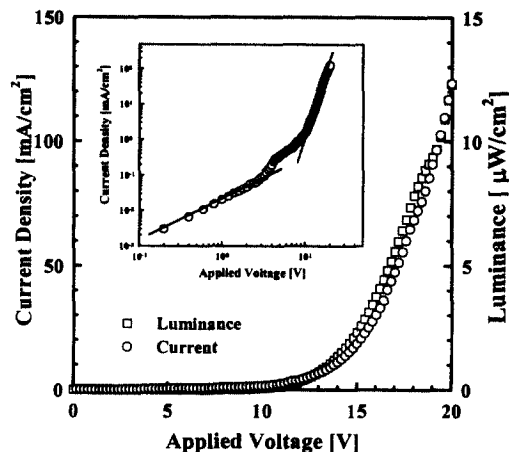


그림 6. 백색발광소자의 전압-전류-휘도 특성.

Fig. 6. Voltage-current-luminance characteristics of white light EL device.

형성하는 것으로 생각된다.

그림 5(a)와 (b)는 박막의 PL 스펙트럼에서 나타난 에너지 전달 현상을 규명하기 위해 발광재료와 백색 발광소자의 발광층으로 사용된 혼합발광재료의 시간분해 PL을 측정된 결과를 나타낸다. 여기광원 Ti:Sapphire 레이저의 출력 펄스 파장인 819nm의 주파수를 비선형 크리스탈을 이용하여 3배 증폭시켜 273nm의 여기파장을 사용하였다. 그림 5(a)에서 측정된 발광재료의 PL decay 시간은 PVK가 130ns 이상, BBOT 35ns, TPD가 420nm에서 4.1ns, P3HT이 1.5ns였다. 발광재료 각각의 PL decay는 하나의 기울기를 가지며 지수함수적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그림5(b)는 혼합발광재료를 여기시켜 450, 500, 550, 620nm의 위치에서 각각 측정된 PL decay 시간을 나타낸다. BBOT에 의한 450nm는 68ns, exciplex 발광피크인 500nm와 550nm에서 각각 83ns, 62ns를 나타내고, P3HT에 의한 620nm에서의 decay 시간은 19ns 였다. 혼합발광재료의 PL decay의 형태는 발광재료 각각의 PL decay와는 다르게 초기에 급격히 감소하는 부분과 이곳을 지나 서서히 감소하는 두 개의 기울기를 나타낸다. BBOT와 P3HT의 PL decay 시간은 35ns에서 68ns로, 1.5ns에서 19ns로 각각 증가했음을 알 수 있었으며, 이 결과를 통해 PVK로부터 발생하는 에너지 전달현상을 확인하였다.

백색 전계발광소자는 Al의 일함수를 낮춰 전자 주

입을 용이하게 하기 위해 LiF을 삽입하고, 전자수송층으로 BBOT층을 증착하였다. 또한 ITO 전극에서 정공주입을 증가시키기 위해 CuPc 버퍼층을 진공

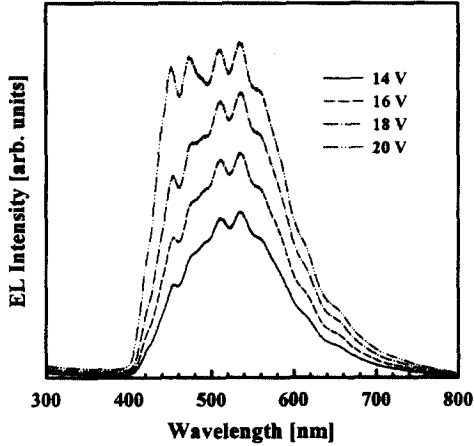


그림 7. 전압에 따른 백색 발광소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 7. EL spectra of white light EL device according to the applied voltage.

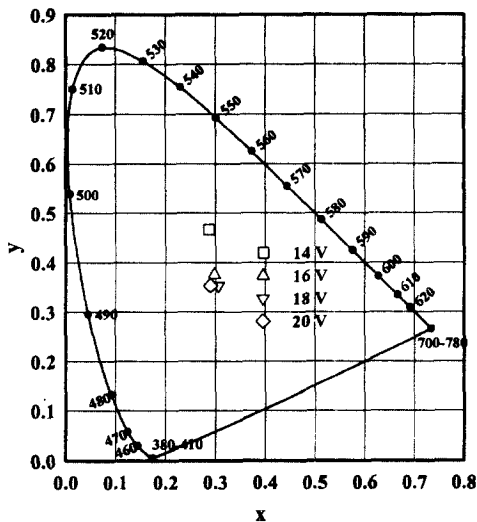


그림 8. 인가전압에 따른 백색 발광소자의 색좌표.

Fig. 8. CIE(1931) chromaticity diagram with coordinates corresponding to white light emission according to various applied voltage.

증착한 ITO/CuPc/혼합발광층/BBOT/LiF/Al 형태의 다층 구조로 제작하였다. 그림 6은 소자의 전압-전류-휘도특성을 나타낸다. 인가전압이 증가하면서 전류와 휘도는 지수함수적으로 증가하였다. 소자내 전자의 이동을 알아보기 위해 $\log V - \log J$ 의 관계를 함께 나타냈다. 전압을 인가하면 전류는 음의 법칙에 의해 $J \propto V^{1.1}$ 의 관계를 보이다가, 유기물등의 불순물과 트랩에 의해 캐리어가 포획된다. 고전압 영역에서는 트랩의 영향을 벗어나 전류가 기하급수적으로 흐르기 시작하여 $J \propto V^7$ 의 관계를 갖는 trapped-carrier-limited space-charge current(TCLC) 영역이 나타난다[9]. 소자는 10V에서 turn-on되고 20V에서 $12.3 \mu W/cm^2$ 의 발광강도를 나타낸다. 이 값은 CuPc 버퍼층을 사용하지 않은 소자의 발광강도가 20V에서 $0.65 \mu W/cm^2$ 인 것에 비해 약 20배 향상된 것이다.

그림 7은 인가 전압을 변화시키면서 측정된 백색 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 450, 480, 510, 540, 650nm에서 피크를 보이며, 인가 전압을 증가시키에 따라 BBOT에서 발생하는 450과 480nm 부근의 피크가 점차 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 낮은 구동전압에서는 ITO 전극에서 정공주입에 대한 에너지 장벽이 작은 PVK, TPD, P3HT으로의 전공주입이 원활하게 이루어져 exciplex에 의한 녹색발광과 P3HT에 의한 적색발광이 발생하다가, 구동전압이 상승하면 양자효율이 높은 BBOT로부터 발광이 상대적으로 증가하기 때문이다[10]. 또한, 버퍼층으로 사용하는 CuPc의 흡수영

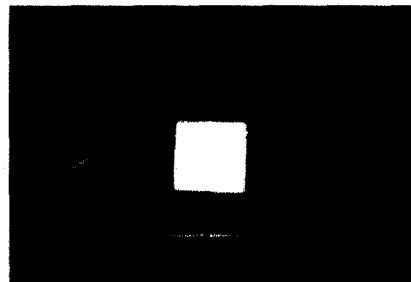


그림 9. 20V에서 측정된 백색발광소자의 발광사진.

Fig. 9. Photograph of white light emission from ITO/CuPc/emitting layer/BBOT/LiF/Al device at 20V.

역이 500~800nm에 분포하고 있어 빛을 흡수하기 때문에 이 파장영역에 해당하는 발광의 증가가 상대적으로 작아지는 이유도 있는 것으로 생각된다.

그림 8은 인가전압을 변화시키면서 측정된 백색발광소자의 EL 스펙트럼의 CIE(1931) 색좌표를 나타낸다. 14V에서 색좌표는 녹색-노란색 영역에 해당하는 $x=0.287$, $y=0.467$ 을 나타냈다. 인가전압을 상승시키면 발광이 백색으로 변하면서 색좌표는 16V에서 $x=0.298$, $y=0.376$, 18V에서 $x=0.306$, $y=0.353$ 으로 이동하고 20V에서는 $x=0.29$, $y=0.353$ 을 나타냈다. 그림 9는 20V에서 측정된 백색발광소자의 발광사진을 나타낸다.

4. 결론

본 논문에서는 혼합발광재료에서 발생하는 exciplex를 이용하여 백색 전계발광소자를 제작하고 발광특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 발광재료로 사용한 PVK, BBOT, TPD, P3HT의 혼합박막에서는 PVK와 BBOT에서 500nm, TPD와 BBOT 사이에서 550nm의 exciplex가 형성되었다. 500nm의 exciplex는 PVK의 LUMO의 정공과 BBOT의 HOMO로 여기된 전자, 550nm의 exciplex는 BBOT의 HOMO로 여기된 전자와 TPD의 LUMO의 정공이 결합하여 형성하는 것으로 생각된다.
2. 혼합발광층의 시간분해 PL의 측정결과 BBOT와 P3HT의 PL decay 시간이 증가함을 알 수 있었다. 이를 통해 밴드갭이 큰 PVK로부터 밴드갭이 작은 BBOT와 P3HT으로 에너지 전달 현상을 확인하였다.
3. ITO/CuPc/혼합발광층/BBOT/LiF/Al 소자의 $\log V - \log J$ 특성에서 저전압에서 옴의 법칙의 지배를 받아 $J \propto V^{1.1}$ 의 관계를 나타내는 영역과 고전압 영역에서는 트랩의 영향을 벗어나 $J \propto V^7$ 의 관계를 갖는 영역이 나타났다. 소자는 10V에서 turn-on 되었으며, 20V에서 $12.3 \mu W/cm^2$ 의 발광강도를 나타냈다.
4. 백색발광을 얻기 위해 녹색발광 영역의 exciplex를 사용하여 제작한 발광소자의 EL 스펙트럼의 색좌표는 20V에서 $x=0.29$, $y=0.353$ 을 나타냈다. 따라서, 발광소자의 효율을 상승시켜 발광 휘도를 증가시키는 연구가 진행된다면 exciplex의 이용은 백색발광소자를 제작하는 새로운 효과적인 방법이 될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, pp.913-914, 1987.
- [2] 구할본, 김주승, 서부완, 吉野勝美, "Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광소자 개발에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 12권 10호, pp. 915-919, 1999.
- [3] 이경민, 최병수, "청색발광 가용성 PPV 공중합체의 합성 및 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권 2호, pp. 145-151, 2001.
- [4] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, and T. M. Miller, "White organic electroluminescence devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 9, pp.1192-1194, 1996.
- [5] Z. Y. Xie, J. Feng, J. S. Huang, S. Y. Liu, Y. Wang, and J. C. Shen, "Tuning of chromaticity in organic multiple-quantum well white light emitting devices", Synth. Met., Vol.108, pp.81-84, 2000.
- [6] H. Zheng, R. Zang, F. Wu, W. Tian, and J. Shen, "Photoluminescence and electroluminescence properties of comarin-urea/poly(N-vinylcarbazole) blends", Synth. Met., Vol.100, pp.291-295, 1999.
- [7] 김주승, 서부완, 구할본, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메커니즘에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권 2호, pp. 133-138, 2001.
- [8] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, and T. Yang, "Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes", Synth. Met., Vol. 114, pp. 251-254, 2000.
- [9] V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Semiconductors and Semimetals, Vol. 64, Academic Press, pp. 269, 2000.
- [10] G. Tury, R. Vabrik, I. Kasa, K. Papp, I. Ruzsnsk, G. T. Szabo, A. Vig, and E. Kalman, "Enhancement of fluorescent stability of 2,5-bis-2-(5-tert-butyl)-bensoxazolyl-thiophene(BBOT) containing LDPE films", J. Photoch. Photobio. A, Vol. 114, pp.51-58, 1998.