

에너지전달을 이용한 가시광 Light Source의 발광특성에 관한 연구

Study on the Emission Properties of Visible Light Source using Energy Transfer

구할본^{1,a}, 김주승², 김종욱³
(Hal-Bon Gu^{1,a}, Ju-Seung Kim², and Jong-Uk Kim³)

Abstract

Red organic electroluminescent (EL) devices based on tris(8-hydroxyquinorine aluminum) (Alq₃) doped with red emissive materials, 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)4H-pyran (DCJTb), poly(3-hexylthiophene) (P3HT), rubrene and 4-dicyanomethylene-2-methyl-6[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo-[i,j]quinolizin-8yl)vinyl]-4H-pyran (DCM2) were fabricated for applying to the red light source. The photoluminescence (PL) intensities of red emissive materials doped in Alq₃ are limited by the concentration quenching with increasing the doping ratio and the doping concentration of DCJTb, DCM2, P3HT and rubrene measured at the maximum intensity showed 5, 1, 0.5 and 2 wt%, respectively. Time-resolved PL dynamic results showed that the PL lifetime of red emissive materials doped in Alq₃ were increased more than the value of material itself. It means that the efficient energy transfer occurred in the mixed state and Alq₃ is a suitable host materials for red emissive materials. The device which was used DCJTb as a dopant achieved the best result of the maximum luminance of 594 cd/m² at 15 V and showed the chromaticity coordinates of x=0.624, y=0.371.

Key Words : Energy transfer, Visible light source, Organic EL, Time-resolved PL

1. 서론

최근 유기 EL 소자는 고휘도, 고효율, 저전압 구동 등의 장점 때문에 액정 디스플레이를 대체할 차세대 평판 디스플레이로 대표되고 있고, 액정의 후면광원이나 조명용 광원으로 사용하기 위한 청색, 녹색 및 적색 발광 소자의 개발과 더불어 백색발광

소자에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다[1-3].

유기 EL 소자는 1987년 Tang[4] 등이 발광층으로 사용한 diamine 유도체에 정공을 주입하는 정공운송층을 도입하여, 낮은 전압에서 고휘도의 발광을 얻을 수 있다고 보고되면서 활발한 연구가 시작되었다. 각각의 유기물 층에 정공운송, 발광 및 전자운송 등의 기능을 부여한 다층구조는 유기 EL 소자의 구동전압을 낮추고 휘도를 향상시키기 위한 소자구조의 일반적인 형태로 적용되고 있다.

소자의 휘도와 효율을 향상시키기 위한 또 다른 방법은 발광층내에 전하의 전달에 의한 에너지전달 현상을 이용하는 것이다. Ohmori[5] 등은 Alq₃에 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine(TPP) 및 4-(dicyano methylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)을 공중착한 소자

1. 전남대학교 전기공학과
(광주시 북구 용봉동 300)
2. Center for Advanced Science and Innovation,
Osaka University
3. 경상대학교, IT용 에너지저장 및 변환센터
a. Corresponding Author : hbgu@chonnam.ac.kr
접수일자 : 2004. 3. 8
1차 심사 : 2004. 5. 8
심사완료 : 2004. 6. 4

를 제작하여 에너지전달을 이용한 소자의 효율 향상에 대한 연구결과를 보고하였고, 청색 발광재료를 호스트 재료로 사용하여 에너지전달 현상을 이용한 소자들도 연구되고 있다[6].

본 연구에서는 저분자 및 고분자의 적색 발광재료인 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb), rubrene, 4-dicyanomethylene-2-methyl-6[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo-[i,j]quinolizin-8yl)vinyl]-4H-pyran(DCM2) 및 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)을 사용하여 적색 광원으로 응용하기 위하여 유기 EL 소자를 제작 하였다. 또한, 발광휘도와 효율 향상을 위한 발광층의 에너지전달을 목적으로 Alq₃를 호스트 재료로 사용하고, 시간분해 PL을 측정하여 발광층에서 발생하는 연속적인 에너지전달 현상을 규명하였다.

2. 실험

본 연구에서는 ITO (indium-tin-oxide)가 코팅된 유리 기판(Samsung Corning, 7 Ω/□)에 HCl을 이용한 습식 식각방법으로 전극을 패터닝하여, 클로로포름, 에탄올, 아세톤의 순서로 초음파 세척기에서 세척하여 준비하였다.

준비된 ITO 유리기판위에 정공 주입 층으로 copper phthalocyanine (CuPc)를 0.5 Å/s의 비율로 5 nm 증착 하였다. 발광층은 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 10 mg/ml와 Alq₃ 10 mg/ml를 혼합한 클로로포름 용액에 DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene을 각각 5, 1, 0.5 및 2 wt% 비율로 도핑하여 CuPc 박막위에 5000 rpm 속도에서 약 100 nm 두께를 스핀 코팅하여 제작하였다. 금속전극으로 사용한 Al의 일함수를 낮춰 효율적인 전자주입을 위해 lithium fluoride(LiF)를 1 Å/s의 증착속도로 1.4 nm 증착후, Al을 10 Å/s의 증착속도로 200 nm 증착하였다. 유기물과 금속전극의 진공증착시 진공도는 1×10⁻⁶ Torr를 유지하였다.

분광광도계(U-3000, Hitach)를 이용하여 용액상태(용매:클로로포름)의 발광재료 흡광도를 측정하였으며, PL 스펙트럼은 적색 발광재료가 도핑된 Alq₃ 용액에 Xe 램프(500 W)의 300 nm 여기파장을 조사하여 측정하였다. 발광층에서 발생하는 에너지전달 현상을 규명하기 위해 Nd:YVO₄ 레이저로 펌핑한 Ti:Sapphire 레이저(76 MHz, 펄스 폭 3 ps)를 여기광원으로 사용하여 시간분해 PL을 측정

하고 PL decay 평균시간을 계산하였다.

발광소자의 전압-전류와 전압-휘도 특성은 전압-전류-휘도 측정장치(Keithely 2400, Newport 1830-c)를 이용하여 상온, 공기 중에서 측정하였으며, 전압원(Keithely 230)과 복사계(Princeton instrument)를 사용하여 인가전압에 대한 소자의 EL 스펙트럼과 색좌표 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

분광광도계를 이용하여 상온에서 측정한 발광재료의 UV/Vis 흡수스펙트럼과 에너지전달을 위한 호스트 물질로 사용된 Alq₃의 PL 스펙트럼을 그림 1에 나타낸다. 발광재료로 사용된 DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene의 최대 흡수피크는 각각 약 500, 500, 450 및 530 nm 파장에서 나타났으며, 이들 발광재료가 직접전이 형태를 나타내므로 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 의 관계에서 구한 광학적 에너지 밴드 갭은 각각 2.22, 2.22, 2.42 및 2.26 eV로 계산되었다. 520 nm에서 최대 피크를 가지는 Alq₃의 PL 스펙트럼이 DCJTb, DCM2 및 rubrene의 흡수 스펙트럼과 중첩되는 면적이 넓어 효율적인 에너지전달이 발생할 수 있을 것으로 예상되어지지만, P3HT의 경우는 다른 발광재료들에 비해 상대적으로 중첩되는 면적이 적어 에너지전달 효율이 감소할 것으로 판단된다[7].

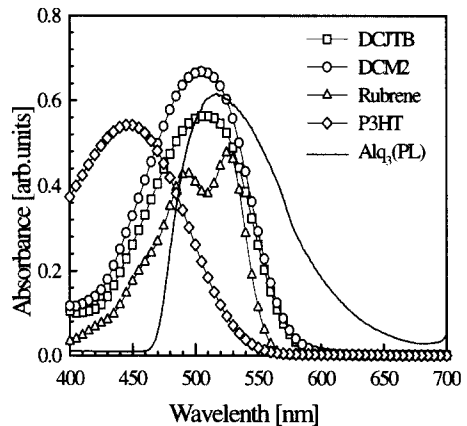


그림 1. 적색 발광재료의 흡수 스펙트럼 및 Alq₃의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. Absorption spectrum of red emissive materials and PL spectra of Alq₃.

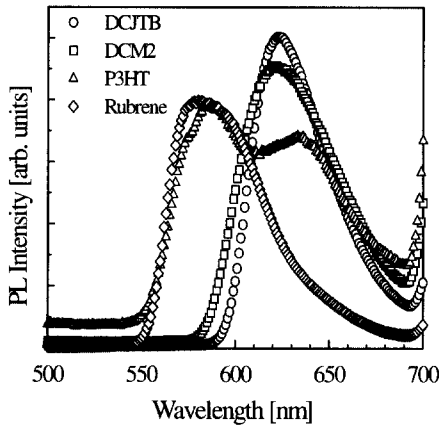


그림 2. 발광재료의 PL 발광 스펙트럼.
Fig. 2. PL spectrum of emissive materials. PL.

그림 2는 호스트로 사용된 Alq₃에 적색발광 재료인 DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene을 각각 도핑하여 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸다. DCJTb, DCM2 및 rubrene은 각각 625, 620 및 585 nm에서 최대피크 광장을 나타낸 반면, P3HT은 전자-포논 결합에 의한 진동준위의 영향으로 585 nm에서 최대피크인 주피크가 나타나고, 635 nm 부근에서 부피크가 나타났다. 모든 재료의 PL 스펙트럼에서 Alq₃의 발광에 해당하는 520 nm에서의 스펙트럼은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 호스트로 사용된 Alq₃로부터 도핑된 적색 발광재료로 에너지전달이 효과적으로 발생하였음을 의미한다[7].

스펙트럼에서 나타난 에너지전달 현상을 규명하기 위하여 발광층으로 사용한 발광재료의 시간분

해 PL을 측정된 결과를 그림 3(a)와 (b)에 나타낸다. 측정된 PL decay 곡선으로부터 식(1)과 (2)를 이용하여 PL decay 평균시간을 계산하였다.

여기서 I_{PL} 은 PL 강도, a_i 는 빈도인자, τ_i 는 PL decay 시간 및 τ' 는 PL decay의 평균시간을 의미한다.

$$I_{PL}(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_i}\right) \quad (1)$$

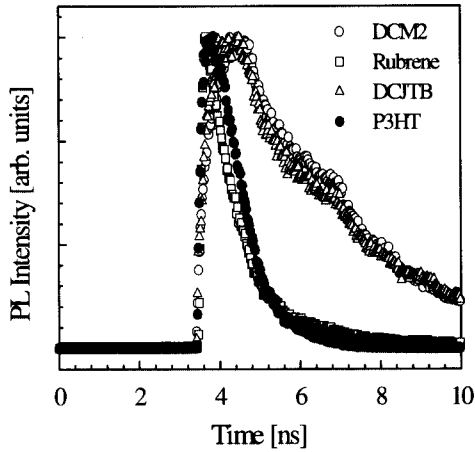
$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^n a_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2)$$

520 nm 파장에서 관찰한 Alq₃의 PL decay 평균시간은 11.84 ns를 나타내었다. 그림 3(a)에서 적색 발광재료 각각의 PL decay는 하나의 기울기를 가지며, Alq₃에 도핑된 그림 3(b)의 경우에는 두개의 기울기를 가지며 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 적색 발광재료 각각의 PL decay 시간은 하나의 지수함수를 포함하는 수식을 사용하고, Alq₃에 도핑된 적색 발광재료의 PL decay 시간은 두개의 지수함수를 포함하는 수식을 이용하여 계산하였다. 계산된 PL decay 시간의 결과를 표 1에 나타낸다. 적색 발광재료의 PL decay 평균시간은 DCJTb이 625 nm에서 3 ns, rubrene은 585 nm에서 0.6 ns, P3HT는 585 nm에서 0.6 ns 및 DCM2가 620 nm에서 2.6 ns를 각각 나타내었다. 적색 발광재료를 도핑하여 제작한 모든 시료에서 Alq₃로부터 발생하는 520 nm 파장대의 발광은 관찰되지 않았으며, Alq₃에 도핑된 적색 발광재료의 PL decay 시간은 DCJTb 5.8 ns, rubrene 9.1 ns, P3HT 0.7 ns 및 DCM2 5.2 ns를 각각 나타내었다.

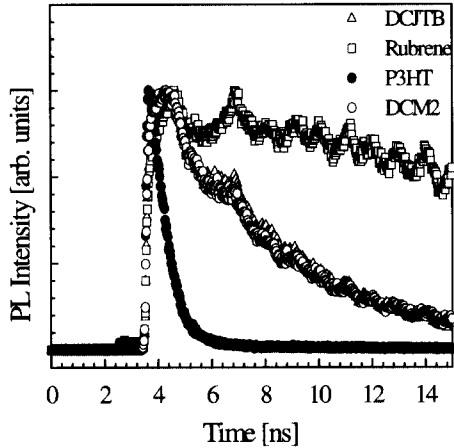
표 1. 시간분해 PL로 측정된 발광재료의 PL lifetime.

Table 1. PL lifetime values of emissive materials fitted from time-resolved PL.

	Wavelength (nm)	Emissive materials		Emissive materials doped in Alq ₃		
		$\tau_1(a_1)$ (ns)	τ (ns)	$\tau_1(a_1)$ (ns)	$\tau_2(a_2)$ (ns)	τ' (ns)
Alq ₃	520	11.8(100 %)	11.8	-	-	-
DCJTb	625	3(100 %)	3	4.8(70 %)	11.1(30 %)	5.8
Rubrene	585	0.6(100 %)	0.6	6.2(3 %)	15.5(97 %)	9.1
P3HT	585	0.6(100 %)	0.6	0.6(85 %)	7.9(15 %)	0.7
DCM2	620	2.6(100 %)	2.6	3.9(64 %)	11.9(33 %)	5.2



(a)



(b)

그림 3. (a) 적색 발광재료 및 (b) Alq₃에 도핑된 발광재료의 시간분해 PL decay 특성.

Fig. 3. Time-resolved PL decay dynamics of (a) red emissive materials and (b) red emissive materials doped in Alq₃.

적색 발광재료의 PL decay 평균시간은 호스트로 사용된 Alq₃에 도핑된 경우가 도핑하지 않은 상태보다 증가함을 알 수 있었다. 그러나, DCJTb, rubrene 및 DCM2와 같은 저분자 색소와는 달리 고분자 발광 재료인 P3HT의 PL decay 평균시간은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 앞부분에서 언급한바와 같이 P3HT의 흡수 스펙트럼과 Alq₃의 PL 스펙트럼의 중첩면적이 저분자 색소에 비해 상대적으로 중첩면적이 적으므로 에너지전달이 효과적으로 발생하지 않았기 때문이라고 판단이다.

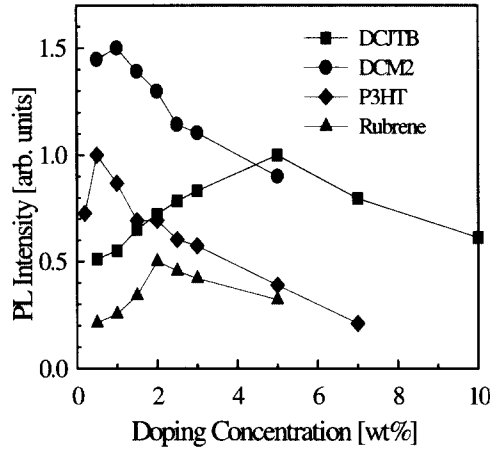


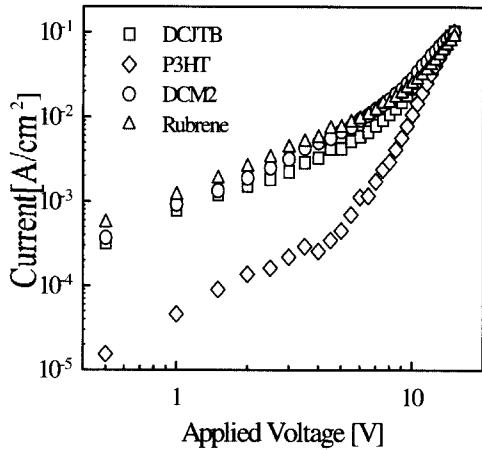
그림 4. 적색 발광재료의 도핑비율에 따른 PL 발광강도.

Fig. 4. PL intensity of the emissive materials according to the doping ratio.

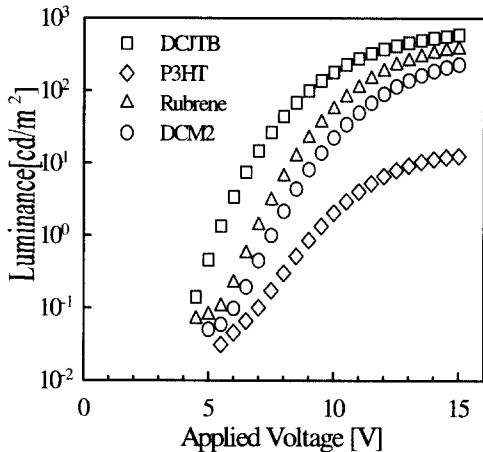
그림 4는 Alq₃에 도핑한 적색 발광재료들의 질량비 변화에 따른 PL 강도를 나타낸다. PL 강도는 초기에 도핑량이 증가할수록 증가하여 DCJTb 5 wt %, DCM2 1 wt%, P3HT 0.5 wt% 및 rubrene 2 wt%에서 각각 최대를 나타내었고, 그 후 도핑량이 증가하여도 PL 강도는 감소하였다. 따라서 최대강도를 나타내는 도핑비율보다 도핑량이 증가하면 도핑재료의 농도소광(concentration quenching)[8] 때문에 PL의 강도가 감소하는 경향을 알 수 있었다. 이러한 결과는 도핑재료의 도핑량이 증가하면 에너지전달 현상은 증가하지만 발광효율이 감소하는 농도소광이 발생하기 때문이라 생각되어진다. 농도소광이 발생하는 원인은 도핑한 분자간의 상호작용에 의한 이분자(dimer)의 형성에 의해 비발광 천이의 확률이 높아지기 때문이라 생각이 된다.

그림 5(a)와 (b)는 ITO/CuPc/발광층/LiF/Al 소자의 전압-전류 특성과 전압-휘도 특성을 각각 나타낸다. 그림 5(a)의 전압-전류 관계에서 모든 소자는 5 V부근에서 턴온하는 것을 알 수 있다. 그림 5(b)의 전압-휘도 특성에서 전압이 증가하면서 소자의 발광도 증가함을 알 수 있었으며, DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene을 발광재료로 사용한 소자의 발광은 15 V 에서 각각 최고 594, 229, 12.6 및 379 cd/m²를 나타내었다. 발광휘도는 DCJTb를 사용한 소자에서 가장 높게 나타났으며, 호스트 재료로부터의 에너지전달이 소자의 휘도향상에 기여한다는 점을 감안하면 DCJTb가 Alq₃를 호스트 재

료 사용할 때 가장 효과적인 에너지전달이 발생하는 도핑재료임을 의미한다. 한편 P3HT를 사용한 소자의 휘도가 다른 소자에 비해 현저하게 낮게 나타난 것은 고분자 재료의 PL 양자효율이 낮고[10], Alq₃로부터 효과적인 에너지전달이 발생하지 않은 것이 그 원인이라 생각이 된다.



(a)



(b)

그림 5. ITO/CuPc/발광층/LiF/Al 소자의 (a) 전압-전류 특성 과 (b) 전압-휘도 특성.

Fig. 5. (a) Voltage-current and (b) Voltage-luminance characteristics of ITO/CuPc/emissive layer/LiF/Al devices.

ITO/CuPc/발광층/LiF/Al 소자에 15 V의 전압을 인가하여 측정된 EL 발광 스펙트럼을 그림 6에 나타낸다. DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene을 발

광재료로 사용한 소자의 최대 피크파장은 각각 620, 640, 630 및 595 nm를 나타내었으며, 색좌표는 DCJTb가 x=0.624, y=0.371, DCM2는 x=0.621, y=0.368, P3HT는 x=0.557, y=0.362, rubrene은 x=0.512, y=0.483로 측정되었다.

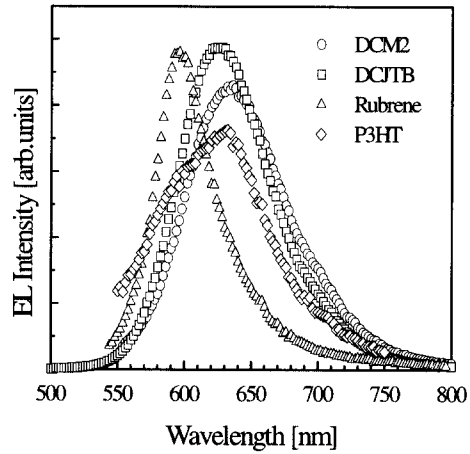


그림 6. ITO/CuPc/발광층/LiF/Al 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 6. EL spectrum of ITO/CuPc/emissive layer/LiF/Al devices.

P3HT의 경우 PL 스펙트럼에서 주피크로 나타났던 585 nm에서의 피크가 사라지고 부피크인 630 nm의 파장이 최대피크 파장으로 나타났다. 이 결과는 585 nm의 진동준위에서 630 nm에 해당하는 준위로 비발광 천이가 일어나고 630 nm 준위에서 EL 발광이 발생하기 때문으로 판단된다[11,12]. 도핑물질별 소자의 발광특성을 표2에 나타내었다.

표 2. 제작한 유기 EL 소자의 광학적 특성.

Table 2. Optical properties of organic light-emitting diode.

Emissive material	PL spectrum (nm)	EL spectrum (nm)	Lumina nce at 15 V (cd/m ²)	Chromaticity coordinate	
				x	y
DCJTb	625	628	594	0.624	0.371
DCM2	620	640	229	0.621	0.368
P3HT	585	630	12.6	0.557	0.362
Rubrene	585	595	379	0.512	0.483

4. 결론

본 연구에서는 유기EL 소자를 적색 광원으로 응용하기 위해, Alq₃로 부터 도핑된 적색 발광재료로 에너지전달이 발생하도록 소자를 제작하여 발광특성에 대하여 연구하였다. 그 결과, Alq₃에 DCJTb, DCM2, P3HT 및 rubrene을 각각 도핑하여 측정된 PL 스펙트럼에서 Alq₃의 PL 스펙트럼에 해당하는 520 nm에서의 파장이 관측되지 않아 에너지전달이 발생함을 확인할 수 있었으며, 도핑재료의 농도소광에 의해 DCJTb 5 wt%, DCM2 1 wt%, P3HT 0.5 wt% 및 rubrene 2 wt%의 도핑비율에서 PL 발광효율이 각각 최대를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, Alq₃에 도핑된 적색 발광재료들의 시간분해 PL 측정결과 Alq₃가 DCJTb, rubrene 및 DCM2의 저분자 색소 재료에는 양호한 에너지 전달 특성을 가지는 호스트 재료로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

Alq₃에 DCJTb를 도핑하여 발광층으로 사용한 소자가 15V에서 최대 594 cd/m²의 발광휘도를 나타내고, NTSC(National Television System Committee)에서 채택한 표준적색의 색좌표 $x=0.64$, $y=0.33$ 에 근접하는 $x=0.624$, $y=0.371$ 의 색좌표 결과를 얻었다. 따라서 Alq₃를 호스트로 사용하고 DCJTb를 도핑물질로 사용하여 제작한 ITO/CuPc/발광층/LiF/Al 구조의 적색 유기EL 소자는 적색광원으로 적용이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-041-D00234).

참고 문헌

[1] X. Y. Zheng, W. Q. Zhu, Y. Z. Wu, X. Y. Jiang, R. G. Sun, Z. L. Zhang, and S. H. Xu, "A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTb red dopant", *Displays*, Vol. 24, p. 121, 2003.

[2] 김주승, 김종욱, 구할본, "Exciplex를 이용한 백색 전계발광소자의 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 762, 2001.

[3] 오환술, 조재영, 최성진, 강명구, 윤석범, "DPVBi/Rubrene 구조를 사용한 2-파장 방식의 백색

유기 발광소자의 광학적, 전기적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 2호, p. 217, 2004.

- [4] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [5] Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Takumi Sawatani, Hiroshi Ueta, and Katsumi Yoshino, "Enhancement of electroluminescence utilizing confined energy transfer for red emission", *Thin Solid Films*, Vol. 399, p. 407, 2001.
- [6] T. Virgili, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, "Red-light-emitting diodes via efficient energy transfer from poly(9,9-dioctylfluorene) to tetraphenylporphyrin", *Synth. Met.*, Vol. 111-112, p. 203, 2000.
- [7] Andrei Shoustikov, Yujian You, Paul E. Burrows, Mark E. Thompson, and Stephene R. Forrest, "Orange and red organic light-emitting devices using aluminum tris(5-hydroxyquinoxaline)", *Synth. Met.*, Vol. 91, p. 217, 1997.
- [8] J. Morgado, F. Cacialli, R. H. Friend, R. Iqbal, G. Yahioglu, L. R. Milgrom, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Tuning the red emission of a soluble poly(p-phenylene vinylene) upon grafting of porphyrin side groups", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 325, p. 552, 2000.
- [9] W. Brutting, S. Berleb, and A. G. Muckl, "Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in Alq light-emitting devices", *Synth. Met.*, Vol. 122, p. 99, 2001.
- [10] 김주승, 구할본, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메카니즘에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 133, 2001.
- [11] H. Nishino, G. Yu, A. J. Heeger, T. A. Chen, and R. D. Rieke, "Electroluminescence from blend films of poly(3-hexylthiophene) and poly(N-vinylcarbazole)", *Synth. Met.*, Vol. 68, p. 243, 1995.
- [12] T. Kobayashi, J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, T. Endo, M. Rikukawa, and K. Sanui, "Coexistence of photoluminescence from two intrachain states in polythiophene films", *Phys. Rev. B* 67, p. 205, 2003.