

초청 논문

고분자 전기인광소자에서의 에너지 전이, 소자 특성 및 인광염료의 리간드 변화에 따른 광학적, 전기적 특성 변화

이창렬 · R. R. Das* · 노용영** · 김장주†

서울대학교 재료공학부, *삼성 SDI, **광주과학기술원 신소재공학과

Energy Transfer and Device Performance in Polymer Based Electrophosphorescent Light Emitting Diodes and Effect of Ligand Modification in the Optical and Electrical Properties of Phosphorescent Dyes

Chang-Lyoul Lee, R. R. Das*, Young-Yong Noh**, and Jang-Joo Kim†

School of Materials Science and Engineering, Center for Organic Light Emitting Diodes, Seoul National University, San 56-1, Shillim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-744, Korea

*Samsung Advanced Institute of Technology,

San 14-1, Nongseo-ri, Giheung-eup, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju, Korea

초록: 전기인광소자(electrophosphorescent light emitting diodes)의 경우 인광염료내에 있는 중금속에 의해 효과적인 전자 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling)이 가능하며, 이로 인해 일중항 여기자뿐만 아니라 삼중항 여기자로부터 발광이 가능하므로 이론적으로 100% 내부발광효율을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 지난 몇 년 동안 본 연구실에서 진행한 고분자 호스트를 사용한 고분자 전기인광소자의 특성 및 에너지 전이 메커니즘에 대하여 기술하였다. 또한 고분자 전기인광소자에서의 상분리 및 응집현상이 고분자 호스트와 게스트인 인광염료간의 에너지 전이와 소자 특성에 미치는 영향을 규명하였다. 마지막으로 인광염료의 리간드에 치환체 도입 및 리간드 변화에 따른 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성 변화에 대하여 연구하였다.

Abstract: Electrophosphorescent light emitting diodes (LEDs) using phosphorescent dyes as triplet emitter, which incorporate a heavy metal atom to mix singlet and triplet states by the strong spin-orbit coupling, can achieve the theoretically 100% internal quantum efficiency. In this paper, we report on the performance and the energy transfer mechanism of polymer based highly efficient electrophosphorescent LEDs. The effect of phase separation and aggregation to the energy transfer between polymer hosts and phosphorescent guests and performance of polymer electrophosphorescent LEDs were investigated. Finally, the effect of introducing substitute group and ligand modification of phosphorescent dyes on optical and electrical properties are reported.

Keywords: energy transfer, aggregation, polymer electrophosphorescent LEDs, ligand modification.

목차

1. 서론	107	3. 리간드 변화에 따른 Ir(III) 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성	
2. 고분자 전기인광소자에서의 에너지 전달 및 소자 특성		3.1 Tris-orthometalated Ir(III) 전이금속화합물에서의 리간드 변화에 따른 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성	114
2.1 에너지 전이 메커니즘(Energy Transfer Mechanism)	108	3.2 고분자 호스트를 이용한 파란색 전기인광소자의 제조 및 광학적, 전기적 특성	116
2.2 인광염료가 도핑된 고분자 전기인광소자의 특성	109	4. 높은 발광효율을 얻기 위해 전기인광소자에서 고려해야 할 사항	119
2.3 고분자 전기인광소자에서의 고분자 호스트 효과	110	5. 요약	120
2.4 인광염료가 결합된 고분자 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성	113	6. 참고문헌	120

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jjkim@snu.ac.kr

1. 서론

유기물(고분자) 전기발광소자는 구동전압이 낮고, 휘도가 높으며, 응답속도가 빠르고, 시야각이 넓은 장점으로 인해 LCD 기반의 풀컬러 평판 디스플레이를 대신하기 위해 활발히 연구되어 왔으며, 그 결과 이미 몇몇 회사에 의해 소형 평판 디스플레이나 휴대폰 등에 적용되고 있다. 최근에는 그 동안 문제되어 왔던 소자의 안정성과 수명도 크게 향상되어 소형 디스플레이뿐만 아니라 대형 디스플레이로서의 가능성도 높아지고 있다.

유기물(고분자) 전기발광소자는 음극에서 주입된 전자와 양극에서 주입된 정공이 발광층에서 만나 여기자를 형성하고, 생성된 여기자들이 재결합한 후 기저상태로 전이하면서 빛을 내는 소자이다. 이때 생성되는 여기자는 스핀상태에 따라 비대칭적인 일중항(singlet excitons)과 대칭적인 삼중항(triplet excitons)으로 구분되며, 일중항 여기자가 기저상태로 전이하면서 빛을 내는 것을 형광(fluorescent), 삼중항 여기자가 기저상태로 전이하면서 빛을 내는 것을 인광(phosphorescent)이라 한다. 분자 내 기저상태에서의 스핀상태가 비대칭적이고, 여기상태로부터 기저상태로 소멸하는 과정에서 스핀이 보존되어야 하기 때문에 형광은 효율적으로 매우 잘 일어나는 반면, 인광은 스핀상태가 서로 달라 전이가 잘 일어나지 않을 뿐만 아니라 발광도 매우 비효율적이다.

유기물(고분자) 전기발광소자의 경우 주입된 전자와 정공의 스핀상태가 무작위적으로 주어지기 때문에 이들이 만나서 생성되는 여기자의 일중항과 삼중항의 비는 이들을 형성하는 단면적의 비로 결정된다. 만약 이들이 서로 같다면 일중항과 삼중항 생성 비율은 통계적으로 1:3으로 주어지며 따라서 형광을 이용하는 유기물(고분자) 전기발광소자의 최대내부발광효율은 25%로 한계 지어진다. 일반적으로 유기물(작은 분자)의 경우 일중항 비율이 25%라는 것을 실험을 통하여 검증되고 받아들여지고 있는 반면¹, π -공액 고분자에서는 통계적인 비율보다 높은 50% 또는 그 이상이라는 결과와^{2,6} 25% 미만이라는 연구결과가⁷ 발표되었다. 따라서 고분자 전기발광소자에서의 일중항 비율을 결정하는 것은 현재 중요한 연구주제로 남아 있다. 그러나 어느 경우든지, 전기발광소자에서 비발광소멸을 하는 삼중항 여기자를 발광에 이용하는 것은 전기발광효율을 높이는 데 매우 중요하다.

일중항 여기자만을 발광에 이용하는 한계를 극복하는 방법으로 제안된 것이 인광염료를 발광체로 이용하는 전기인광소자(electrophosphorescent light emitting diodes)이다.^{8,15} 전기인광소자에서 삼중항 발광체로 사용되는 인광염료는 원자번호가 큰 원소를 함유한 금속착화합물이며, 인광염료에 있는 중금속으로 인해 전자의 스핀-궤도 결합(spín-orbit coupling)이 일어남으로 인해 삼중항 여기자로부터 효과적인 전기발광이 가능하다. 이러한 전이금속화합물을 발광층으로 사용할 경우 일중항 여기자뿐만 아니라 삼중항 여기자로부터 발광이 가능하므로 이론적으로 100% 내부발광효율이 가능하며, 따라서 단순히 일중항 여기자만을 이용하는 형광물질에 비하여 높은 발광효율을 얻을 수 있다.

본 논문에서는 고분자를 호스트로 사용한 고효율의 고분자 전기인광소자의 특성 및 전기인광소자에서의 에너지 전이 메커니즘에 대하여 본 연구실에서 진행해온 연구를 중심으로 기술하였다. 또한 고분자 전기인광소자에서의 상분리 및 응집현상이 고분자 호스트와 게스트인 인광염료 간의 에너지 전이와 소자 특성에 미치는 영향을

조사하였다. 마지막으로 인광염료의 리간드로의 치환체 도입 및 리간드 변화에 따른 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성 변화에 대하여 연구하였다.

2. 고분자 전기인광소자에서의 에너지 전달 및 소자 특성

2.1 에너지 전이 메커니즘(Energy Transfer Mechanism)

대부분의 전기인광소자는 인광염료를 전하이동물질(charge transfer host)에 도핑하는 방법으로 제작하며, 이 경우 인광염료의 삼중항 여기자 형성 과정은 크게 3가지 과정을 통하여 이루어 진다.

1) 호스트(host) 물질에서 형성된 일중항이 Förster 에너지 전이(Förster energy transfer)에 의하여 인광염료의 일중항을 여기시킨 후

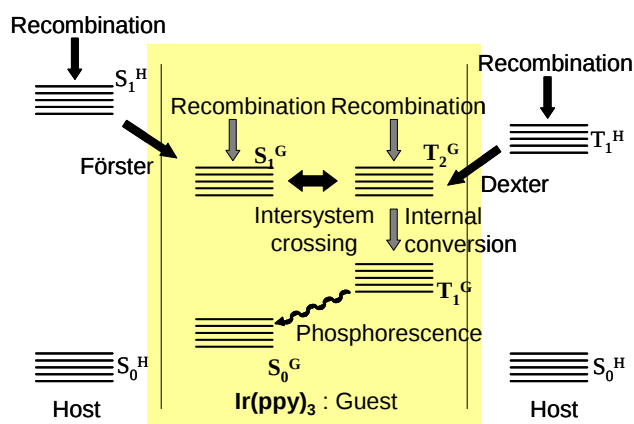


Figure 1. Possible paths of the emission from phosphorescent dye doped light emitting diodes by the electrical excitation.

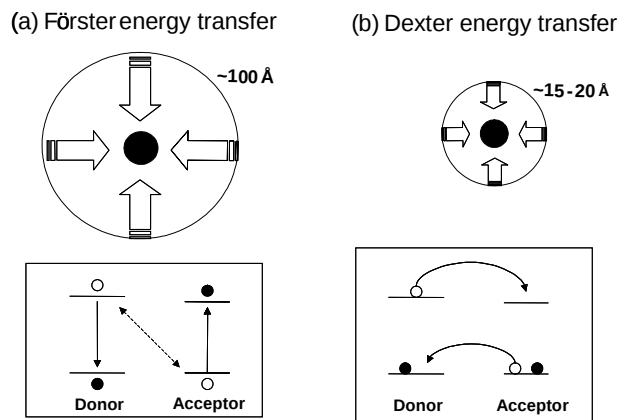


Figure 2. Schematic representation of Förster and Dexter energy transfer mechanism. The upper two figures showed the effective radius of Förster and Dexter energy transfer. The lower two figures showed the Förster and Dexter energy transfer process. Förster energy transfer mechanism implies the induced dipole-dipole interaction between donor and acceptor, singlet-singlet energy transfer and low doping concentration (1~2 wt%) and Dexter energy transfer mechanism implies electron exchange between donor and acceptor, triplet-triplet energy transfer and high doping concentration (6~10 wt%).

intersystem crossing 과정을 통하여 형성되는 것.

2) 호스트의 삼중항에서 인광염료의 삼중항으로 Dexter 에너지 전이(Dexter energy transfer)에 의해 형성되는 것.

3) 인광염료 자체에서의 charge trapping에 의해 일중항과 삼중항이 형성되는 과정.

Figure 1과 2는 인광염료의 삼중항 여기자 형성 과정과 에너지 전달 메커니즘을 그림으로 나타낸 것이다. 전기인광소자의 경우 호스트에서 형성된 삼중항을 이용할 필요성이 있고, Dexter 에너지 전이의 유효 전이 거리가 짧기 때문에 형광염료를 사용할 경우에 비하여 상대적으로 높은 도핑 농도가 요구된다. 도핑 농도가 높을 경우 인광염료 간의 거리가 짧아지고 삼중항과 삼중항의 상호작용이 커질 수 있다. 이에 따라 인광염료의 여기자의 수명이 길 경우 삼중항-삼중항 상호작용(triplet-triplet annihilation)에 의해 생성된 삼중항 여기자의 소멸 가능성이 커지게 된다.

2.2 인광염료가 도핑된 고분자 전기인광소자 특성^{11,12}

유기물 호스트에 인광염료를 도핑한 유기물 전기인광소자는^{8,9} Forrest와 Thompson 그룹이 처음으로 발표하였으나 고분자 호스트를 이용한 고분자 전기인광소자는 본 연구실과 Tsutsui 그룹이 처음으로 발표하였다.¹¹⁻¹³ 고분자 전기발광소자는 단분자 전기발광소자에

비해 간단한 소자 제작 공정 및 대면적이 가능하다는 등의 장점을 가지고 있다. 이 소자는 정공전달특성을 보이는 PVK를 고분자 호스트로, *fac* tris (2-phenylpyridine)[Ir(ppy)₃]와 octaethylporphine platinum(II) (PtOEP)를 각각 녹색 및 붉은색의 삼중항 발광체로 사용하였다.

Figure 3은 고분자 전기인광소자에 사용된 물질의 화학구조와 고분자 호스트인 PVK의 발광 스펙트럼 및 인광염료인 PtOEP과 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼과 나타낸 것이다. 제작된 다층구조의 고분자 전기인광소자는 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK-Ir(ppy)₃ or PtOEP(20-30 nm)/TAZ(30 nm)/Alq₃(20 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(100 nm)이다. Figure 3(b)에서 보듯이 고분자 호스트인 PVK의 발광 스펙트럼과 인광염료인 Ir(ppy)₃의 ¹MLCT(Metal-to-ligand charge transfer) 흡수 스펙트럼(370 nm) 및 PtOEP의 Q 및 B 밴드 흡수 스펙트럼(380 nm)이 효과적으로 중첩되어 있기 때문에 고분자 호스트로부터 인광염료의 에너지 전이가 일어나게 하기 위한 조건을 만족한다.

Figure 4는 PtOEP 및 Ir(ppy)₃가 도핑된 고분자 전기인광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 인광염료가 도핑되지 않은 PVK 소자의 경우 카바졸(cabazole)의 엑시머(excimer)로부터 기인된 410 nm의 발광파장을 보여주었다. 그러나 게스트인 인광염료를 1 wt% 이상 도핑하면 거의 대부분의 빛이 PtOEP(650 nm)와 Ir(ppy)₃(515 nm)로부터 나오고 있다. 이러한 스펙트럼 변화는 고분자 전기인광소자에서 고분자 호스트와 게스트인 인광염료간의 일중항 에너지 전이가 효과적으로 일어나고 있으며, 이러한 결과들은 단분자뿐만 아니라 고분

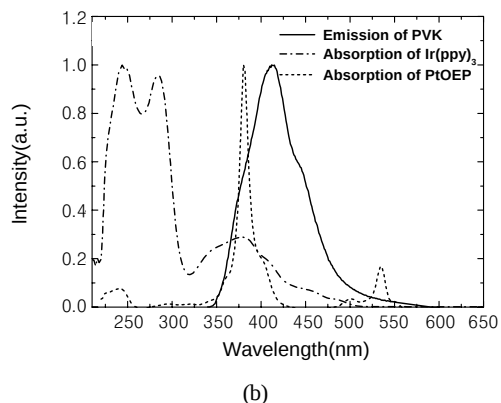
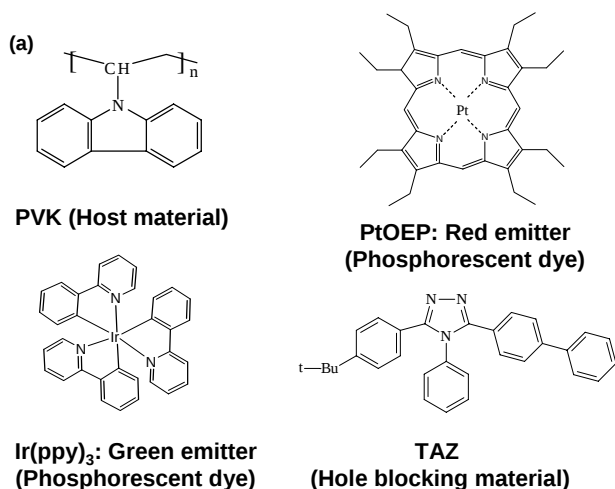


Figure 3. (a) molecular structures of polymer host, phosphorescent dyes and hole blocking material and (b) emission spectrum of PVK and absorption spectra of PtOEP and Ir(ppy)₃.

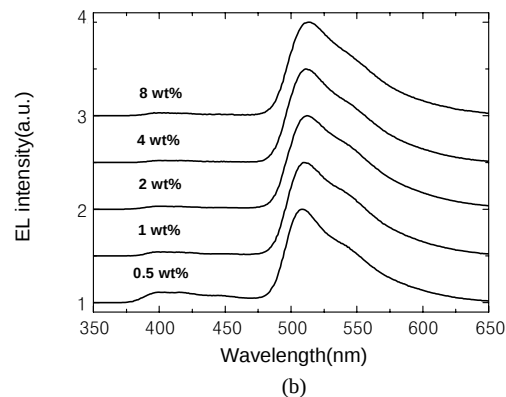
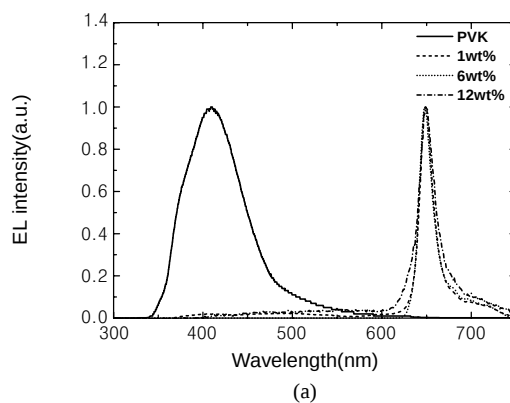


Figure 4. EL spectra of (a) PVK:PtOEP and (b) PVK: Ir(ppy)₃ polymer electrophosphorescent LEDs for different doping concentrations.

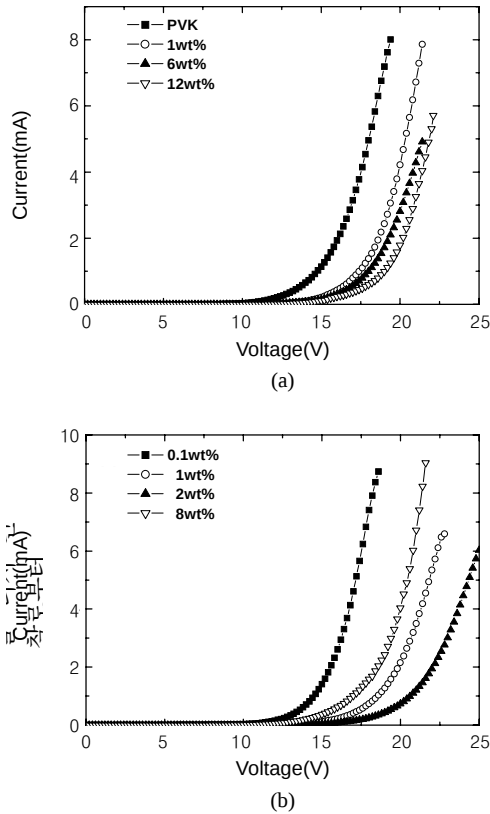


Figure 5. Current-voltage characteristics of (a) PVK:PtOEP and (b) PVK:Ir(ppy)₃ polymer electrophosphorescent LEDs for different doping concentrations.

자 역시 전기인광소자에서 좋은 호스트로 사용될 수 있음을 의미한다. 또한 Figure 5에서 보여주는 것과 같이 도핑농도가 증가함에 따라 발광에 요구되는 전압이 증가하는데 이것은 인광염료가 전하를 직접 포획하여 일중항과 삼중항을 효과적으로 형성하는 것을 나타낸다. 도핑농도가 일중항 및 삼중항 에너지 전이와 전하 포획(charge trapping)에 대해서는 다음 장에서 자세하게 기술한다.¹⁶

Figure 6과 7는 전류밀도에 따른 고분자 전기인광소자의 양자효율 및 휘도를 나타낸 것이다. 양자효율은 인광염료의 도핑농도가 증가함에 따라 증가하였고, 6 및 8 wt%의 PtOEP과 Ir(ppy)₃가 도핑된 고분자 전기인광소자에서의 최대 양자 효율은 각각 2.2%와 6.1% 이었다. 고분자 전기인광소자에서의 도핑농도는 형광염료를 발광체로 사용한 전기발광소자(일반적인 경우 최적의 도핑농도는 1~2 wt%)에 비해 높으며, 이는 고분자 호스트인 PVK로부터 게스트인 인광염료의 삼중항 에너지 전이가 짧은 거리의 Dexter 에너지 전이 메커니즘에 의해 일어남을 의미한다. 유기물 전기인광소자와 마찬가지로 전류밀도가 증가함에 따라 양자효율이 감소하였는데 이것은 인광염료의 긴 여기자 수명(intrinsic lifetime)에 의한 삼중항-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)이나 전기장의 증가에 의한 여기자 분해에 의한 것으로 판단된다. PtOEP과 Ir(ppy)₃가 도핑된 고분자 전기인광소자에서의 최대 휘도는 각각 1460과 24200 cd/m² 이었다.

2.3 고분자 전기인광소자에서의 고분자 호스트 효과¹⁶

PVK를 호스트로 사용한 고분자 전기인광소자는 높은 양자효율을 보이고 있지만 구동전압이 높기 때문에 전력효율은 낮은 단점이

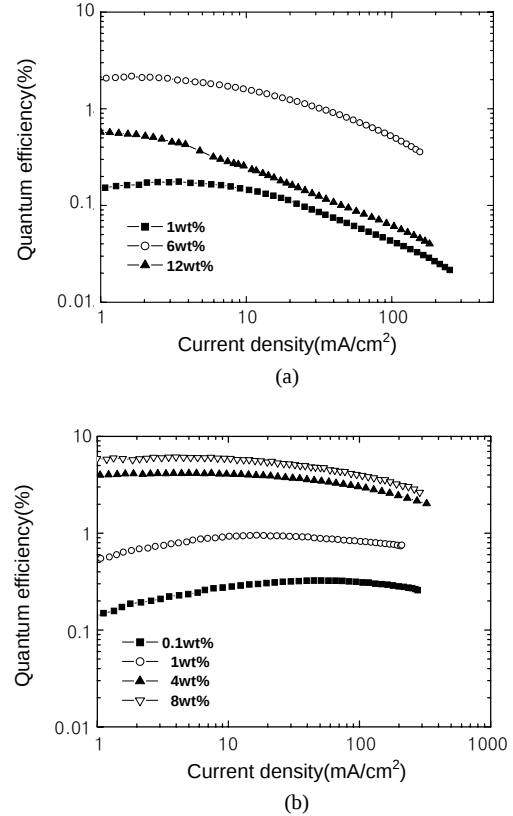


Figure 6. The external quantum efficiency of (a) PVK:PtOEP and (b) PVK:Ir(ppy)₃ polymer electrophosphorescent LEDs as function of current density for different doping concentrations.

있다. 이것은 PVK의 정공이동도가 낮기 때문에 기인한 것으로 판단되며 정공이동도가 높은 전도성 고분자를 호스트로 사용하여 전력효율을 높이려 하였다. 이를 위하여 KIST의 조현남 박사가 제공한 전도성 고분자 poly[9,9-di-*n*-hexyl-alt-1,4-(2,5-di-*n*-hexyloxy)phenylene](PFHP)를 호스트로 이용하여 고분자 전기인광소자를 제작하고 PVK, PFHP와 게스트인 Ir(ppy)₃ 사이에서의 삼중항-삼중항 및 일중항-일중항 에너지 전달에 대하여 조사하였다. 또한 Ir(ppy)₃가 도핑된 PVK와 PFHP 필름의 모폴로지를 TEM을 통하여 살펴보고, 인광염료가 도핑된 고분자 필름에서의 인광염료의 균일한 분산 및 응집(aggregation)이 에너지 전이에 미치는 영향을 조사하였다.

Figure 8(a)는 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼과 고분자 호스트인 PVK 및 PFHP의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자 호스트인 PVK와 PFHP의 경우 Ir(ppy)₃의 ¹MLCT 흡수 스펙트럼과 상당한 양의 스펙트럼 중첩을 나타내었으며, 이러한 스펙트럼 중첩에 의해 계산된 Förster 에너지 전이 반경(Förster radii)은 PVK:Ir(ppy)₃와 PFHP:Ir(ppy)₃ 도핑 시스템에서 각각 31.7 Å와 30.7 Å이었다. 이는 두 고분자 시스템에서 효과적인 일중항 에너지 전이가 나타날 수 있다는 것이 알려졌다. 그러나 Figure 8(b)에서 보는 바와 같이 PVK:Ir(ppy)₃ 시스템의 경우 효과적인 일중항 에너지 전이가 일어나는 반면 비슷한 Förster 에너지 전이 반경을 가지는 PFHP:Ir(ppy)₃ 시스템의 경우 일중항 에너지 전이가 일어나지 않았다. 이는 고분자 전기인광소자에서 고분자 호스트에서 게스트 인광염료로의 에너지 전달이 스펙트럼 중첩 외 다른 조건들에 의해 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

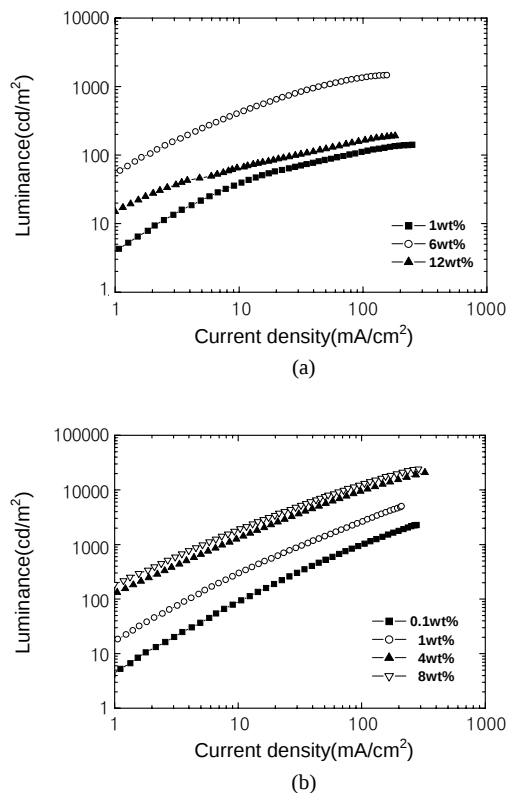


Figure 7. Luminance of (a) PVK:PtOEP and (b) PVK:Ir(ppy)₃ polymer electrophosphorescent LEDs as function of current density for different doping concentrations.

Figure 9(a)는 지체시간(delay time)에 따른 PFHP 및 Ir(ppy)₃가 도핑된 PFHP 필름에서의 PFHP의 인광 스펙트럼의 세기 감소 곡선(decay profiles)을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 PFHP와 Ir(ppy)₃가 도핑된 PFHP 필름에서의 지체시간에 따른 PFHP의 인광 스펙트럼의 세기에는 거의 차이가 없었다. 또한 Figure 9(b)에서 보는 것과 같이, transient EL 감소 곡선에서도 PFHP의 삼중항에서 Ir(ppy)₃의 삼중항으로 Dexter 에너지 전이의 증거인 지체된 인광(delayed phosphorescence)을 관찰할 수 없었다.¹⁶ 이는 호스트인 PFHP에서 게스트인 Ir(ppy)₃로의 삼중항 에너지 전이가 일어나지 않음을 의미하는 것이다. Ir(ppy)₃가 도핑된 PFHP 필름의 삼중항 에너지 전이에 있어, π -공액 고분자인 PFHP의 T₁ 에너지(2.3eV)는 Ir(ppy)₃ (2.4eV) 보다 낮은 값을 가진다. 이러한 조건은 삼중항 에너지 전이가 일어나기에 바람직한 조건은 아니지만 Dexter 에너지 전이의 경우 endothermic 에너지 전이^{14,17}에 의해 충분히 일어날 수 있다.

PVK:Ir(ppy)₃ 시스템의 경우, PVK 인광 스펙트럼과 Ir(ppy)₃의 인광 스펙트럼이 서로 겹쳐 정확한 고분자 호스트인 PVK의 인광 스펙트럼만을 얻어낼 수가 없다. 따라서 역전압(reverse bias)을 가한 transient EL 측정에 의해 고분자 호스트에서 게스트인 인광염료로의 삼중항 에너지 전이를 조사하였다. Figure 10은 짧은 전기적 펄스(pulse)를 가한 후의 PVK:Ir(ppy)₃ 전기인광소자의 EL 스펙트럼 감소 패턴을 나타낸 것이다. 수 백 나노 초(nanosecond) 안에서의 빠른 EL 스펙트럼의 세기 감소 이후 EL 스펙트럼의 세기 증가가 관찰되었다. 이러한 EL 스펙트럼의 세기 증가는 Förster 및 Dexter 에너지 전이에 의한 고

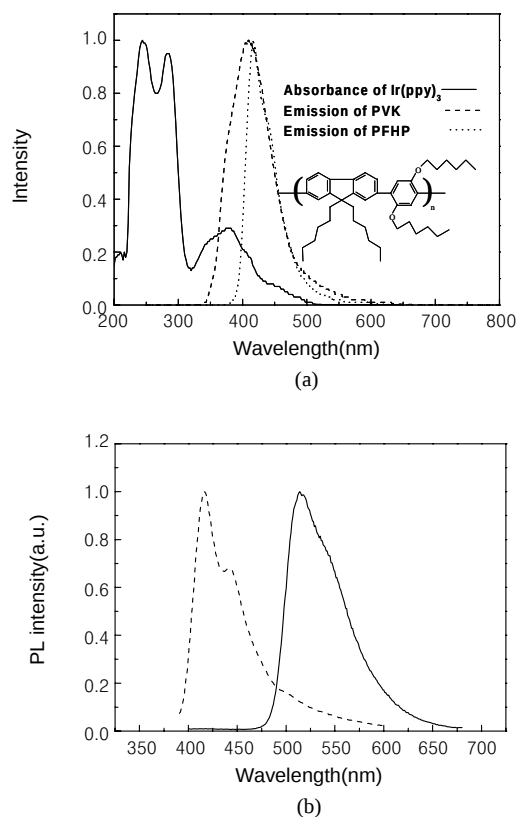


Figure 8. (a) absorption spectrum of Ir(ppy)₃ and emission spectra of PVK ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) and PFHP ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm). The inset figure in the figure 8(a) showed the molecular structure of PFHP. (b) normalized PL spectra of 8 wt% Ir(ppy)₃ doped PVK (solid line) and PFHP and (dashed line) films, respectively. The films were excited with 318 nm light where the absorbance of Ir(ppy)₃ is minimum.

분자 호스트로부터 게스트 인광염료로의 여기자 전달에 기인한 것이다. PFHP:Ir(ppy)₃ 시스템의 경우 일중항 및 삼중항 에너지 전이가 일어나지 않는 것에 비하여 PFHP와 비슷한 에너지를 가진 PVK:Ir(ppy)₃ 시스템의 경우 효과적인 일중항 및 삼중항 에너지 전이가 일어났다.

이상의 결과를 요약하면 PVK와 PFHP는 Förster 에너지 전이 환경이 거의 비슷하고, 삼중항 에너지 준위도 PVK와 PFHP 모두 Ir(ppy)₃에 비하여 높아 일중항 및 삼중항 에너지 전이가 잘 일어날 수 있음에도 불구하고 PVK로부터는 일중항 및 삼중항 에너지 전이가 매우 잘 일어나고 PFHP에서는 잘 일어나지 않음을 보여주고 있다. 이에 대한 원인은 아래에서 설명하는 바와 같이 인광염료의 응집과 관계가 있는 것으로 판단된다.

Figure 11의 (a)와 (b)는 8 wt%의 Ir(ppy)₃가 도핑된 PVK 및 PFHP 필름의 TEM 영상을 나타낸 것이다. Figure 11(a)에서 보듯이 PFHP:Ir(ppy)₃ 필름의 경우 50-200 nm 크기의 응집 구역(aggregated domain)을 나타내었다. Ir(III) 원자의 경우 상대적으로 큰 크기의 전자 산란 단면을 가지므로 TEM 영상에서 어렵게 보이는 점들이 Ir(ppy)₃에 의한 응집 구역으로 생각된다. 이와 반대로 PVK: Ir(ppy)₃ 필름의 경우 PFHP: Ir(ppy)₃과 달리 상분리나 응집이 없는 균일한 영상을 보여주었다.

이와 같은 응집현상은 소자의 성능에도 지대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. Figure 12의 (a)와 (b)는 도핑농도에 따른 PVK: Ir(ppy)₃ 필름

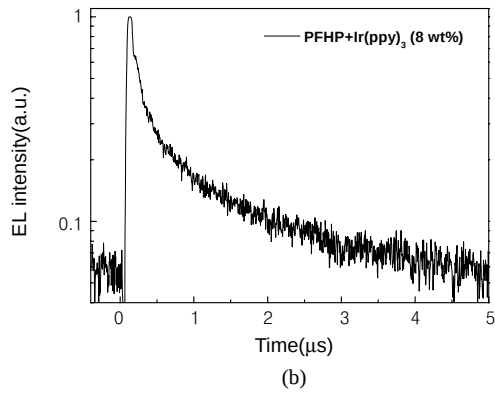
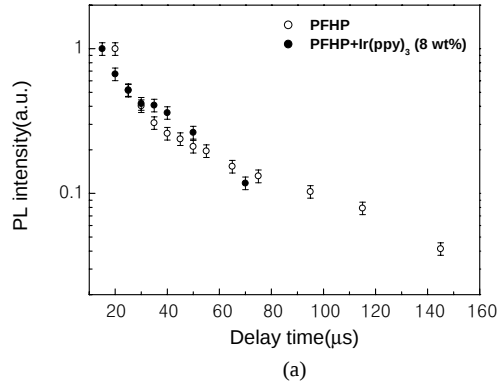


Figure 9. (a) decay profiles of T_1 state of PFHP and Ir(ppy)_3 -doped PFHP films according to the delay time at 540 nm measured at 5.5 K and (b) transient EL response of Ir(ppy)_3 -doped PFHP device after a short rectangular pulse (13 V, 200 ns) following by a reverse bias (-13 V).

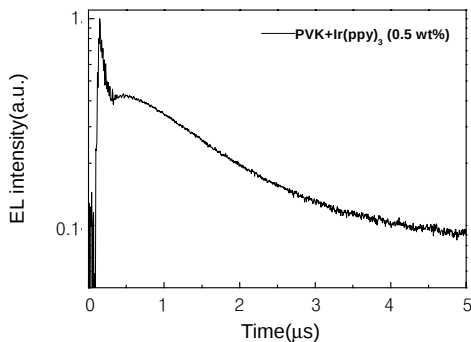


Figure 10. Transient EL response of Ir(ppy)_3 -doped PVK device after a rectangular pulse (15 V, 200 ns) followed by a reverse bias (-15 V).

및 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자 전기인광소자의 구조는 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK- Ir(ppy)_3 (30 nm)/TAZ(30 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(0.5 nm)/Al이며, 발광면적은 1 mm² 이었다. PVK에서는 인광염료인 Ir(ppy)_3 가 균일하게 분산되기 때문에 고분자 호스트인 PVK와 게스트인 Ir(ppy)_3 와의 접촉을 가능하게 하며 서로간의 거리를 상당히 가깝게 유지하게 한다. 따라서 고분자 호스트 내에서 Ir(ppy)_3 의 균일한 분산과 효과적인 스펙트럼 중첩은 낮은 도핑농도에서도 효과적인 에너지 전이가 일어나게 한다.

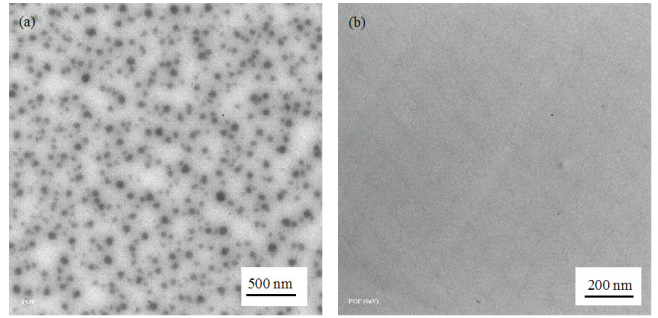


Figure 11. TEM image of (a) 8 wt% Ir(ppy)_3 -doped PVK film and (b) 8 wt% Ir(ppy)_3 -doped PFHP film.

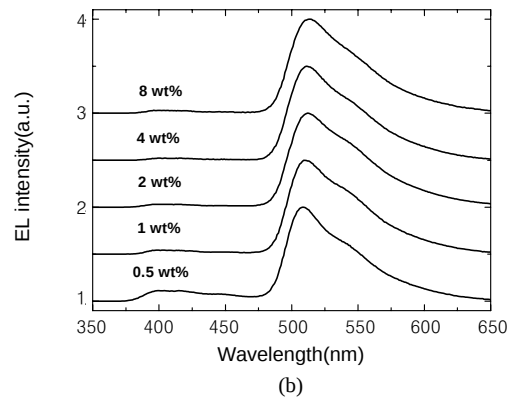
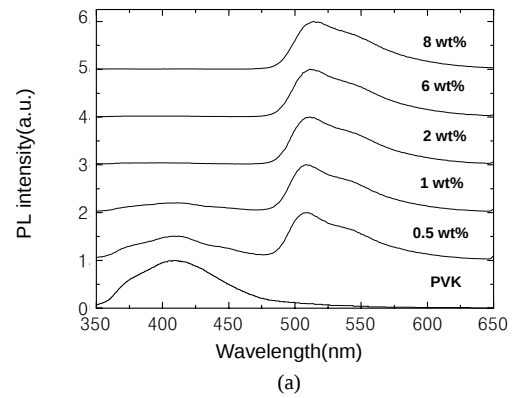


Figure 12. (a) PL spectra of Ir(ppy)_3 -doped PVK films as the function of doping concentration and (b) EL spectra of Ir(ppy)_3 -doped PVK devices as the function of doping concentration.

반면에 PFHP: Ir(ppy)_3 시스템의 경우 Figure 13(a)에 보이는 것처럼 일중항 에너지 전이가 관찰되지 않았다. PFHP: Ir(ppy)_3 필름의 PL 스펙트럼은 여러 가지 도핑 농도에서 단지 PFHP 고분자 호스트에서의 파란색 발광만을 보여주었다. 더욱이 PFHP로부터 Ir(ppy)_3 로의 삼중항 에너지 전이는 transient EL 실험이나 지체시간에 따른 PFHP의 인광 스펙트럼의 세기 감소와 같은 증거에서 보듯이 일어나지 않는다. Figure 11의 TEM 결과를 고려해 볼 때, PFHP: Ir(ppy)_3 필름에서의 응집 구역 형성이 PFHP에서 Ir(ppy)_3 로의 일중항 및 삼중항의 에너지 전달을 막는 것처럼 보인다. Figure 13(b)는 여러 도핑농도에서의

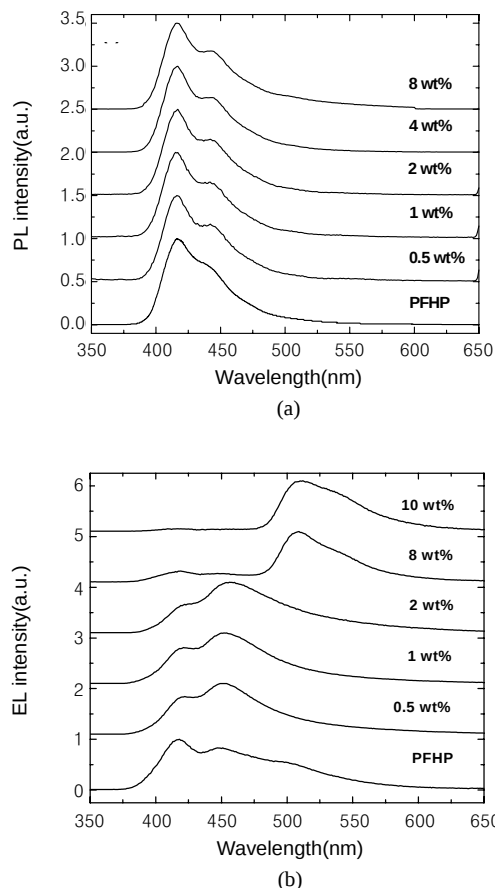


Figure 13. (a) PL spectra of Ir(ppy)₃ doped PFHP films as the function of doping concentration and (b) EL spectra of Ir(ppy)₃ doped PFHP devices as the function of doping concentration.

PFHP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도핑농도가 2 wt% 보다 낮을 경우 PFHP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자에서의 대부분의 발광은 PFHP에서 나왔다. 그러나 도핑농도가 8 wt%보다 높을 경우 대부분의 발광은 Ir(ppy)₃에서도 관찰되었다. 이는 PFHP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자에서의 Ir(ppy)₃의 발광이 일중항 및 삼중항 에너지 전이가 아닌 직접적인 전하 포착(charge trapping)에 의한 인광염료 내에서의 재결합에 기인된 것이라는 사실을 알려준다. 직접적인 전하 포착에 의한 Ir(ppy)₃의 발광은 PFHP: Ir(ppy)₃ 전기인광소자에서 도핑농도 증가에 따른 켜짐 전압(turn-on voltage)의 증가로부터 이해될 수 있다.

Figure 14는 PVK:Ir(ppy)₃ 및 PFHP:Ir(ppy)₃ 고분자 전기인광소자의 전류밀도에 따른 외부양자효율을 나타낸 것이다. PVK:Ir(ppy)₃ 전기인광소자의 최대양자효율은 7.4 mA/cm² 전류밀도에서 약 6%이며 이 값은 PFHP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자의 최대양자효율(~0.4%)보다 15배 정도 높은 값이다. Ir(ppy)₃ 도핑되지 않은 PVK와 PFHP를 발광층으로 하여 제작된 고분자 발광소자의 경우 최대양자효율은 약 0.1% 이었다. 이러한 소자특성으로 볼 때 고분자 전기인광소자에서 인광염료의 고분자 호스트 내에서의 균일한 분산은 높은 효율의 고분자 인광소자를 얻기 위해 일반적인 에너지 전달의 조건(스펙트럼 중첩)과 함께 고려되어야 할 중요한 인자임을 알 수 있다.

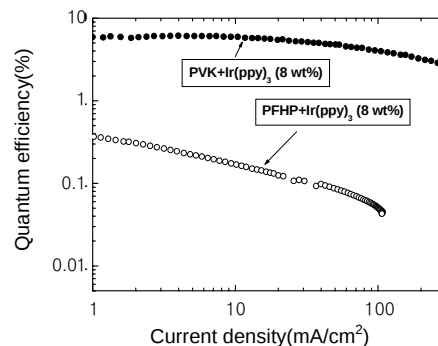


Figure 14. The external quantum efficiency of PVK:Ir(ppy)₃ and PFHP:Ir(ppy)₃ polymer electrophosphorescent LEDs as function of current density.

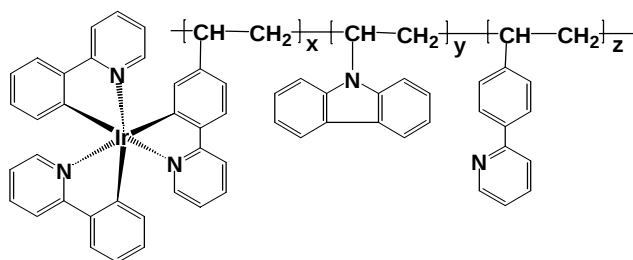


Figure 15. The molecular structure of poly(Ir(ppy)₂(2-(4-vinylphenyl)pyridine)-co-vinylcarbazole), P(VK-co-Ir(ppy)₃).

2.4 인광염료가 결합된 고분자 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성¹⁸

고분자 전기인광소자의 에너지 전이 및 양자효율특성에 영향을 미치는 상분리 및 응집현상을 해결하고자 하는 관점에서 인광염료가 고분자 뼈대(backbone)에 직접 결합된 고분자 인광물질을 합성하고 이를 인광염료가 도핑된 고분자 전기인광소자와 비교하였다. 모델물질로 인광염료인 Ir(ppy)₃를 전하전달특성을 가진 PVK에 붙인 poly(Ir(ppy)₂(2-(4-vinylphenyl)pyridine)-co-vinylcarbazole), P(VK-co-Ir(ppy)₃)을 합성하였다. Figure 15에 합성된 [P(VK-co-Ir(ppy)₃)]의 분자구조를 나타내었다.

Figure 16는 P(VK-co-Ir(ppy)₃)의 용액 및 필름상태에서의 (a) PL 및 (b) EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자 전기인광소자의 구조는 ITO/PEDOT(40 nm)/P(VK-co-Ir(ppy)₃)(30 nm)/TAZ(30 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al이다. 그림에서 보듯이 낮은 농도(10⁻³ mole)의 용액상태에서는 호스트 물질인 PVK의 발광만이 관찰되었다. 그러나 높은 농도(10⁻² mole)의 용액 및 필름 상태에서는 고분자 호스트인 PVK의 발광은 사라지고 인광염료인 Ir(ppy)₃의 발광이 관찰되었다. 이러한 결과는 호스트인 PVK와 인광염료인 Ir(ppy)₃를 가진 각각의 고분자 사슬사이에서 고분자 호스트와 인광염료간의 일중항 에너지 전이가 분자간 에너지 전이(interchain energy transfer)에 의해 일어나는 것을 나타내며, 상대적으로 분자 내 에너지 전이(intrachain energy transfer)는 매우 비효율적으로 일어난다는 것을 알려준다. P(VK-co-Ir(ppy)₃) 전기인광소자의 EL 스펙트럼 역시 도핑된 고분자 인광소자에서와 같이 대부분의 발광이 인광염료인 Ir(ppy)₃로부터 얻어졌다.

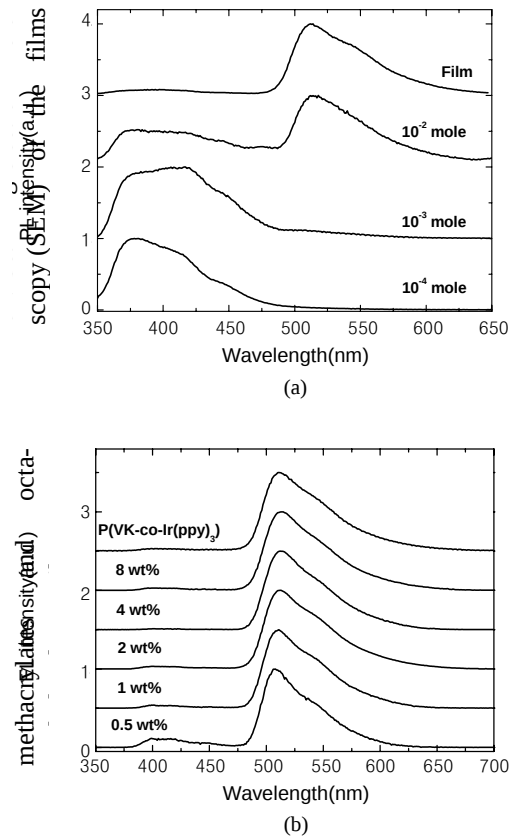


Figure 16. (a) PL spectra of P(VK-co-Ir(ppy)₃) solution and film and (b) EL spectra of P(VK-co-Ir(ppy)₃) and PVK:Ir(ppy)₃ devices.

Figure 17은 P(VK-co-Ir(ppy)₃) 및 PVK:Ir(ppy)₃ 고분자 전기인광소자의 전류밀도에 따른 (a) 양자효율과 (b) 휘도특성을 나타낸 것이다. P(VK-co-Ir(ppy)₃) 전기인광소자의 최대양자효율은 5.5%이었으며, 이는 8 wt% Ir(ppy)₃가 도핑된 PVK 고분자 전기인광소자의 최대양자효율($\eta_{\text{ext}}=6\%$)과 비슷한 값이었다. P(VK-co-Ir(ppy)₃) 전기인광소자의 켄지 전압은 7.8 V이었으며, 최대 휘도는 19400 cd/m²이었다.

P(VK-co-Ir(ppy)₃) 고분자 전기인광소자의 경우 전류-전압, 양자효율 및 휘도 특성에서 도핑된 고분자 전기인광소자와 비슷한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 P(VK-co-Ir(ppy)₃)와 같이 인광염료가 결합된 고분자 인광물질이 인광염료의 발광파장 변화 없이 고분자 전기인광소자에서 문제가 되는 상분리 및 응집현상을 해결할 수 있는 좋은 방법이라는 것을 말해 준다. 이와 같은 방법은 상대적으로 경직된(rigid) 분자 구조를 가져 균일한 분산이 힘든 π -공액 고분자를 고분자 호스트로 사용 가능하게 한다. π -공액 고분자를 전기인광소자에서 고분자 호스트로 사용할 경우, side chain polymer를 고분자 호스트로 사용한 고분자 전기인광소자에 문제가 되는 구동전압을 낮출 수 있는 장점을 가지게 된다.

3. 리간드 변화에 따른 Ir(III) 전이금속화합물의 광학적 전기적 특성 및 소자 특성¹⁹⁻²¹

3.1 Tris-orthometalated Ir(III) 전이금속화합물의 리간드 변화에 따른 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성^{20, 21}

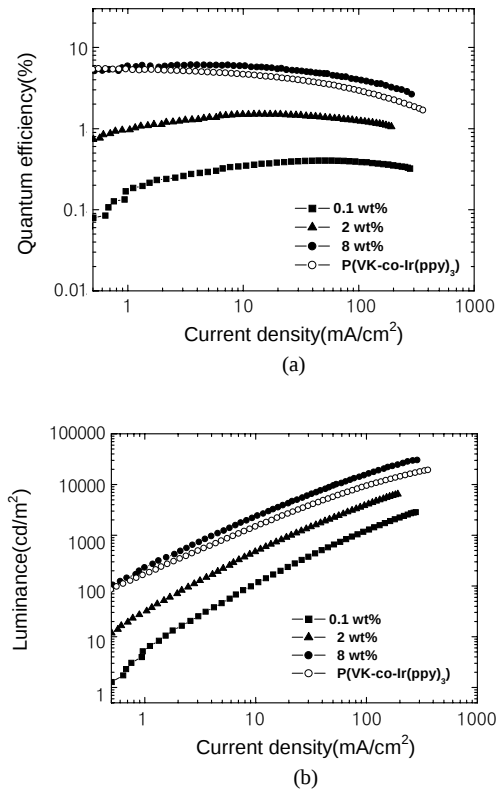


Figure 17. (a) The external quantum efficiency and (b) luminance of P(VK-co-Ir(ppy)₃) and Ir(ppy)₃ doped PVK devices as a function of current density.

전이금속화합물의 리간드 변화와 같은 구조변화는 전이금속화합물의 발광특성에 많은 변화를 가져오는 반면, 치환체 도입과 같은 리간드 변형은 전이금속화합물의 발광에 관련되는 기본적인 전이 특성의 변화 없이 흡수와 발광 스펙트럼에서의 작은 변화를 가져온다. 또한 이러한 정교한 구조변형(fine-tuning)은 발광 상태의 비발광 소멸 가능성을 줄이므로 양자효율을 증가시키는 장점이 있다.

이러한 orthometalated 리간드의 정교한 구조 변형에 의한 광학적, 전기적 특성 변화는 도입된 치환체의 위치, 숫자 및 종류에 의해 조절될 수 있다. 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성에 변화를 미치는 치환체의 역할은 전이금속화합물의 여기상태 및 바닥상태와 관련이 있는 이중 원자 고리 리간드(heterocyclic ligand)의 시그마-도너(σ -donor) 및 파이-억셉터(π -acceptor) 특성에 기인한 전자적 효과(electronic effect)와 페닐 및 피리딘 링 사이의 비편재화(delocalization) 변화에 의해 파이 대칭 리간드 오비탈(π -symmetry ligand orbital)을 포함하는 여기 상태 에너지에 영향을 미치는 입체적 상호작용(steric interaction)으로 이해될 수 있다.

치환체의 종류와 위치에 따른 전이금속화합물의 여기상태 및 바닥상태에 미치는 영향을 조사하기 위해 3-methyl-2-phenylpyridine (Hmpp)을 리간드로 가지는 새로운 orthometalated Ir(III) 착화합물, [Ir(mpp)₃]을 합성하고, 이것의 광학적, 전기적 특성 및 소자 특성을 조사하였다.

Figure 18은 Ir(mpp)₃의 흡수 및 용액상태의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ir(ppy)₃ 보다 낮은 ¹MLCT 흡수 계수($\sim 388 \text{ nm } \epsilon=10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

는 서로 상반되는 메틸기의 시그마-도너 및 파이-억셉터 특성에 기인된 것이다.²² 방향족 고리에 메틸기를 도입한 전기적 효과는 피리딘 링의 시그마 도너 특성을 증대시켜 Ir(III) 중심의 전자밀도 증가를 가져오게 되며, 이러한 전기적 효과는 전이금속화합물의 MLCT 전이를 촉진시킨다. 이와 반대로 메틸기 도입에 의한 입체적 효과는 mpp 리간드를 비틀어 두 개의 방향족 고리를 평면구조(co-planarity)로부터 벗어나게 함으로써 전이금속화합물의 시그마-도너 능력과 비편재화 특성을 감소시켜 Ir(III) 중심으로의 전자 전달을 힘들게 한다.²³ X-ray 결정구조는 Ir(mpp)₃가 피리딘의 3번 위치로의 메틸그룹 치환에 의해 페닐과 피리딘 링이 서로 12.0°의 이면각(dihedral angle)을 가진 비평면(non co-planar) 구조임을 보여준다. 이러한 서로 상반되는 두 가지 효과는 Ir(ppy)₃에 비해 Ir(mpp)₃의 높은 HOMO, ¹MLCT, ³MLCT 특성으로 나타난다.

Table 1은 Ir(ppy)₃와 Ir(mpp)₃의 에너지 레벨을 나타낸 것이다. Table 1에서 보는 것처럼 Ir(mpp)₃의 HOMO와 MLCT 값은 같은 방법에 의해 얻어진 Ir(ppy)₃보다 높은 값을 나타내었다. Ir(mpp)₃와 Ir(ppy)₃ 사이에서의 HOMO 에너지 값의 차이는 Ir(III) 중심에 결합된 ppy와 mpp 리간드의 서로 다른 리간드 필드 강도(ligand field strength)에 기인한 것이며, mpp의 ppy 리간드에 비해 상대적으로 낮은 리간드 필드 강도는 메틸 치환기에 의한 피리딘 링 사이의 공명(resonance) 감소와 입체적 변형(steric strain)에 기인한 것이다.

Ir(mpp)₃는 523 nm(FWHM=73 nm) 파장에서 강한 발광 특성을 보이며 이러한 파장은 용액 상태의 Ir(ppy)₃에 비해 10 nm 장파장 쪽으로 이동한 것이다. 상온 PL 스펙트럼에서 진동(vibrational progression)에 의한 다른 발광 파장이 없는 것은 ³MLCT 상태에서의 발광이 상온에서 주위 에너지 상태와의 균형에 의한 Ir(mpp)₃의 주요한 발광과정을 나타내는 것이다. PL 스펙트럼의 CIE chromaticity coordinates는 각각 0.32(x)와 0.62(y)이다.

시간 분해능(time resolved) PL 스펙트럼은 Ir(mpp)₃의 발광이 인광

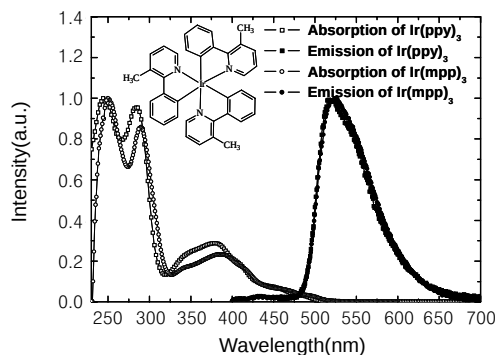


Figure 18. The absorption and PL spectra of Ir(ppy)₃ and Ir(mpp)₃ in dichloroethane at room temperature. The inset figure in the figure 18 showed the molecular structure of Ir(mpp)₃.

Table 1. Comparison of Photophysical Properties, Energy Levels and Lifetimes of Ir(ppy)₃ and Ir(mpp)₃

Complex	HOMO(eV)	³ MLCT(eV)	¹ MLCT(eV)	λ_{em} (nm)	Lifetime
Ir(mpp) ₃	4.93	2.56	1.74	523	0.94 μ s
Ir(ppy) ₃	5.56	3.16	2.28	515	1.05 μ s

이라는 간접적으로 보여준다. 상온에서 Ir(mpp)₃는 같은 조건하에서의 Ir(ppy)₃(~1.05 μ s)보다 짧은 0.94 μ s의 삼중항 발광 수명(intrinsic lifetime)을 보여주었다. 전이금속화합물에서 발광 수명은 전이금속화합물의 삼중항 발광 상태에서의 리간드와 MLCT의 기여 정도에 의해 좌우된다.²⁴ 따라서 Ir(mpp)₃의 경우 치환체인 메틸기에 의해 발광 상태에서의 MLCT 기여도가 Ir(ppy)₃에 비해 크다는 것을 알 수 있다.

Figure 19는 호스트 없이 순수한 Ir(mpp)₃를 발광층으로 사용한 유기물 전기인광소자와 Ir(mpp)₃를 단분자 호스트인 CBP에 도핑한 유기물 전기인광소자의 도핑농도에 따른 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 제작된 전기인광소자의 구조는 ITO/ α -NPD(40 nm)/CBP-Ir(mpp)₃(20 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm)이다. 유기물 호스트 없이 순수한 Ir(mpp)₃만으로 제작된 소자에서의 EL 스펙트럼은 용액상태의 Ir(mpp)₃의 PL 스펙트럼에 비해 다소 장파장 쪽으로 이동하였는데 이는 분자간 응집에 기인한 것이다.

Figure 20은 전류밀도에 따른 유기물 전기인광소자의 (a)양자효율과 (b)휘도를 나타낸 것이다. 일반적인 경우처럼 양자효율은 인광염료의 도핑농도가 증가함에 따라 증가하였다. 8%의 Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자에서의 최대양자효율은 14 cd/m²에서 약 10%이었으며 100 cd/m²에서 9.3%를 나타내었다. CBP:Ir(mpp)₃ 전기인광소자의 경우 동일한 소자 구조의 CBP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자보다 높은 양자효율을 나타내었다(CBP:Ir(ppy)₃ 전기인광소자의 최대양자효율은 7.5%이었다.). 호스트인 CBP의 HOMO 레벨은 6.3 eV이며²⁵ Ir(mpp)₃와 Ir(ppy)₃의 HOMO 레벨은 각각 4.93과 5.56 eV이다. 이에 따라 Ir(mpp)₃ 내에서의 정공 포착(charge trapping)이 Ir(mpp)₃의 높은 HOMO 값에 의해 Ir(ppy)₃보다 잘 일어나게 된다. Ir(ppy)₃보다 나은 정공 포착과 이들 정공의 Ir(mpp)₃ 내에서의 전자와의 결합은 에너지 전달과 함께 CBP:Ir(mpp)₃ 소자의 발광 특성 향상에 주요한 원인이 된다. 짧은 물질 수명(intrinsic lifetime) 역시 높은 양자효율을 얻는데 기여하게 된다. 2% Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자의 휘도는 약 100000 cd/m²이며 소자의 켜짐 전압은 약 4 V이었다.

Figure 21은 2 wt% Ir(mpp)₃가 도핑된 PVK 필름과 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자 전기인광소자의 구조는 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK-Ir(mpp)₃(20 nm)/BCP(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm)이다. PVK: Ir(mpp)₃ 시스템의 경우 PVK:Ir(ppy)₃ 시스템에 비해 상대적으로 낮은 도핑농도의 소자 결과 밖에 얻을 수

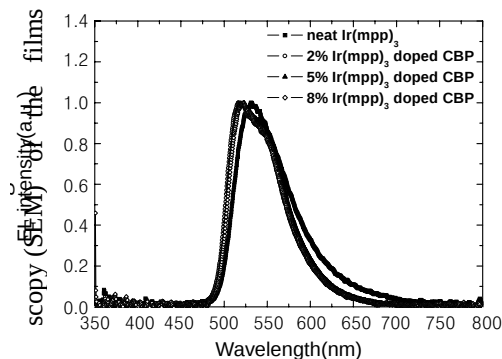


Figure 19. EL spectra of neat Ir(mpp)₃ and Ir(mpp)₃ doped CBP device as the function of doping concentration. The neat Ir(mpp)₃ device has a structure of ITO/ α -NPD(40 nm)/Ir(mpp)₃(20 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm).

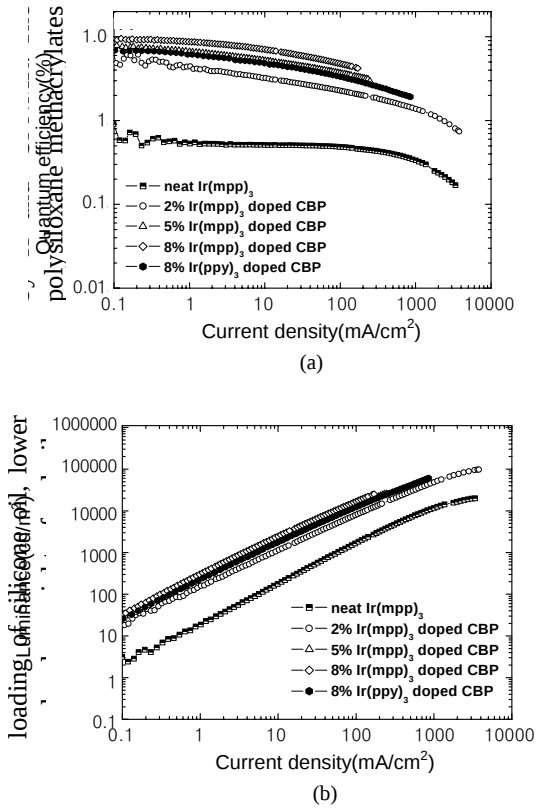


Figure 20. (a) external quantum efficiency and (b) luminance of CBP:Ir(mpp)₃ and CBP:Ir(ppy)₃ devices versus current density for different doping concentrations.

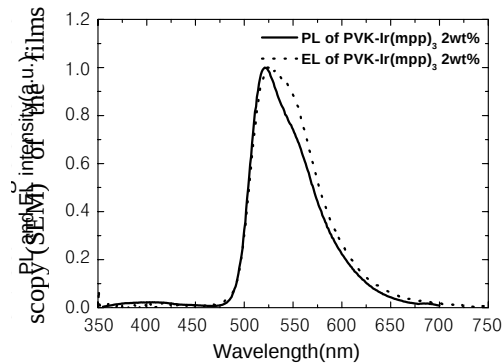


Figure 21. PL and EL spectra of 2 wt% Ir(mpp)₃ doped PVK film and device.

없었는데, 이는 메틸 치환기에 의한 페닐 및 피리딘 링의 뒤틀림과 이것으로부터 기인된 분자 내 쌍극자(dipole) 특성 변화에 의한 낮은 용해성 때문인 것으로 판단된다. Ir(mpp)₃:PVK 필름을 345 nm 흡수 파장으로 여기시켰을 때, 고분자 호스트인 PVK로부터 Ir(mpp)₃로의 효과적인 일중항-일중항 에너지 전이가 일어났다. 고분자 호스트의 발광 스펙트럼과 Ir(mpp)₃의 흡수 스펙트럼으로부터 고분자 호스트인 PVK와 Ir(mpp)₃ 사이의 Förster 에너지 전이 반경을 계산하였으며, Förster 에너지 전이 반경은 약 33.1Å로 효과적인 에너지 전이가 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

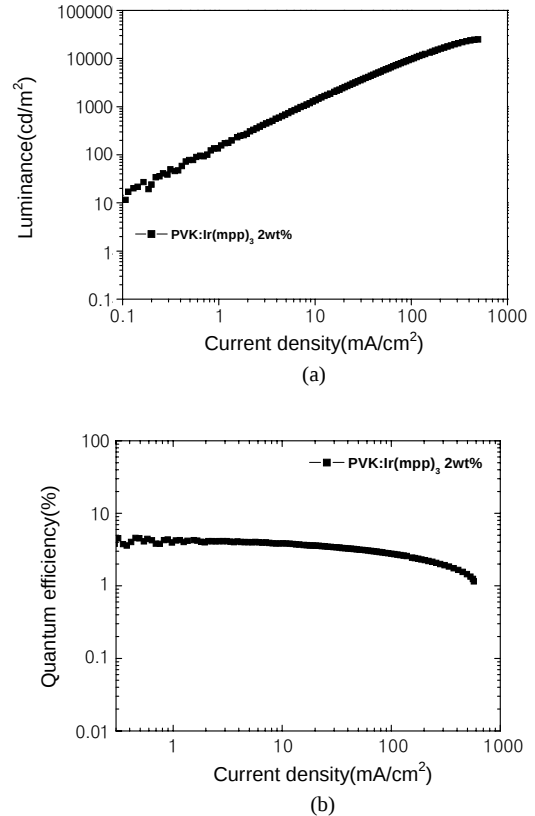


Figure 22. (a) the external quantum efficiency and (b) luminance of 2 wt% Ir(mpp)₃ doped PVK device as the function of the current density.

Figure 22는 2 wt% Ir(mpp)₃가 도핑된 고분자 전기인광소자의 전류 밀도에 따른 (a)양자효율과 (b)휘도특성을 나타낸 것이다. PVK:Ir(mpp)₃ 고분자 전기인광소자의 최대양자효율은 4.5% 이었으며, 이 값은 같은 도핑농도의 PVK:Ir(ppy)₃ 고분자 전기인광소자보다 높은 값이다. PVK:Ir(mpp)₃ 고분자 전기인광소자의 켜짐 전압은 10V이었으며 최대 휘도는 25000 cd/m²이었다. 경상대학교 권순기 교수팀과의 공동 연구 결과는¹⁹ 치환체 도입과 같은 정교한 구조변형(fine-tuning)이 전이금속화합물의 기본적인 전이 특성 변화 없이 전기인광소자의 특성향상에 기여할 수 있음을 다시 한번 확인시켜 주었다.

3.2 고분자 호스트를 이용한 파란색 전기인광소자의 제조 및 광학적, 전기적 특성^{26, 27}

리간드 변화에 의한 파란색 인광염료의 구현은 초록색이나 붉은 색의 인광염료를 구현하는 것보다 훨씬 어렵다. 이는 전이금속화합물의 경우 높은 에너지 상태에서 서로 다른 에너지를 가지는 여러 여기상태들이 서로 인접하게 붙어있어 외부로부터의 작은 열에너지에 의해 낮은 에너지의 여기상태로부터 높은 에너지의 여기상태로의 전자의 이동이 쉽게 일어나기 때문이다. 따라서 파란색을 내는 인광염료의 구현은 공간상에 서로 밀접하게 붙어 있는 발광할 수 있는 에너지 상태의 숫자를 줄임으로써 이루어 질 수 있으며,²⁸ 이러한 금속의 HOMO와 ligand의 π^* 에너지 간격은 적절한 리간드의 선택에 의해 증가될 수 있다. 전이금속화합물에서 파란색 인광은 MLCT와 LC(ligand center)의 혼합 정도에 의해 좌우되며 이는 Ir(III)와 결합된 리간드의 파이-억셉팅(π -accepting) 정도에 따라³ MLCT 상태를 높은 에너지 상태로 이동함으로써 이루어 질 수 있다.

전이금속화합물의 $^3\text{MLCT}$ 상태에서부터 파란색 인광을 구현하기 위해 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 하나의 ppy 리간드를 phosphine과 chloro 그룹으로 바꾸었다. $\text{Ir}(\text{III})$ 에 ppy 리간드에 비해 다른 파이-억셉팅 능력과 전자의 비편재화 능력을 가진 non-orthometalated 리간드의 도입은 분자의 HOMO-LUMO 에너지 간격을 증가시켜 높은 에너지인 파란색 인광을 얻어낼 수 있게 한다. Chloro phosphine 전이금속화합물의 경우 $^3\text{MLCT}$ 에서 바닥상태로의 전이에 의해 485-505 nm의 푸른색 인광을 나타내었다, 열적으로 매우 불안정하며 고분자 호스트인 PVK에 도핑되었을 경우 매우 낮은 양자효율특성을 나타내었다.²⁹ 이에 상대적으로 약한 시그마-도너 특성을 보이는 Cl 그룹을 강한 시그마-도너 및 파이-억셉팅 특성을 보이는 CN으로 치환함으로써 열적, 광학적 안정성을 증대시키는 동시에 HOMO-LUMO 에너지 간격을 증대시켜 좀더 파란색을 내는 인광을 얻고자 하였다.

본 연구에서는 새로운 파란색 인광염료인 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{PX}_2\text{CN}]$, $[\text{X} = (\text{Oph}), (\text{Ph}) \text{ 및 } (n\text{-bu})]$ 를 합성하고 phosphine 리간드의 입체적 효과(steric effect) 및 전자적(electronic effect) 효과가 전이금속화합물의 광학적, 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 또한 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(n\text{-bu})_3\text{CN}$ 을 고분자 호스트인 PVK에 도핑하여 고분자 전기인광소자를 제작하고 소자 특성을 조사하였다. 마지막으로 cyano 및 chloro 그룹이 phosphine 전이금속화합물의 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 23에 phosphine 전이금속화합물의 분자구조를 나타냈다.

Figure 24는 (a) chloro 및 (b) cyano phosphine 전이금속화합물의 흡수 및 용액 상태에서의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Chloro phosphine 전이금속화합물의 MLCT 흡수 밴드는 370~450 nm 영역에서 나타났으며 450 nm까지 확장되었다. 이러한 흡수 밴드들은 ppy 리간드에 의한 MLCT 흡수 밴드에 기인하는 것이다. Cyano phosphine 전이금속화합물의 경우 $^1\text{MLCT}$ 와 $^3\text{MLCT}$ 가 정확하게 구별되지는 않지만 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(\text{Oph})_3\text{CN}$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(\text{Ph})_3\text{CN}$ 및 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(n\text{-bu})_3\text{CN}$ 경우 흡수 파장이 각각 354, 369, 382 nm에서 관찰되었다. Cyano phosphine 전이금속화합물의 경우 chloro phosphine 전이금속화합물에 비해 넓은 흡수 파장을 나타내었는데, 이는 cyano phosphine 전이금속화합물의 MLCT 상태에서의 보다 많은 리간드 특성에 기인한 것이다.

Chloro 및 cyano phosphine 전이금속화합물 경우 파우더 및 용액 상태에서 강한 발광특성을 나타내었다. $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(\text{Oph})_3\text{Cl}$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(\text{Ph})_3\text{Cl}$ 및 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(n\text{-bu})_3\text{Cl}$ 의 PL λ_{max} 는 각각 472, 485, 492 nm 이었다. Chloro phosphine 전이금속화합물의 발광 스펙트럼은 phosphine 그룹을 $\text{P}(n\text{-bu})_3$ 에서 $\text{P}(\text{Ph})_3$ 및 $\text{P}(\text{Oph})_3$ 로 바꿈에 따라 높은 에너지를 가지는 쪽으로 이동하였는데, 이는 $\text{Ir}(\text{III})$ 의 HOMO 오비탈이 $\text{P}(n\text{-bu})_3 < \text{P}(\text{Ph})_3 < \text{P}(\text{Oph})_3$ 순서로 phosphine의 리간드 필드 강도 증가에 따라 그 에너

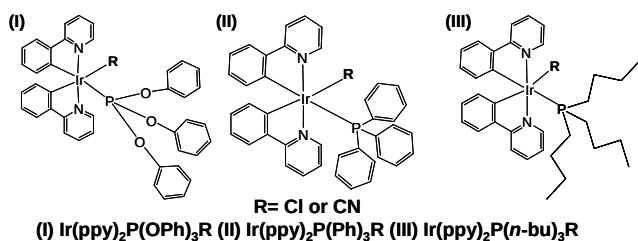


Figure 23. The molecular structures of blue phosphorescent dyes.

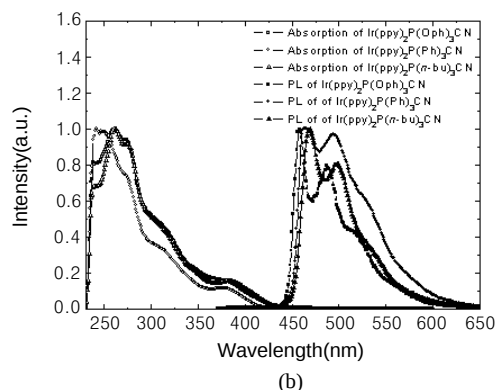
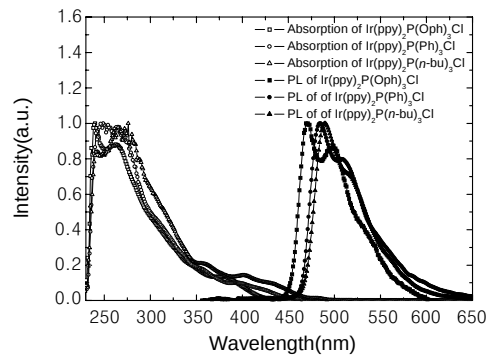


Figure 24. The absorption and emission spectra of the (a) chloro and (b) cyano phosphine complexes at 10^{-5} M solution in dichloromethane.

지가 낮아지기 때문이다. 이러한 phosphine의 리간드 필드 강도는 입체적 효과(θ)와 전자적 효과(χ)의 2가지 인자에 의해 영향을 받는다.^{30,31} Phosphine 리간드의 입체적 효과는 리간드인 PX 그룹의 부피도(bulkyness)와 강직도(rigidity)에 의한 전이금속화합물의 분자 뒤틀림 정도에 의한 영향이며, $\text{P}(\text{Oph})_3(\theta = 128^\circ) < \text{P}(n\text{-bu})_3(\theta = 132^\circ) < \text{P}(\text{Ph})_3(\theta = 145^\circ)$ 의 순서로 나타난다. Phosphine 리간드의 전자적 효과는 PX 리간드의 파이-억셉팅 정도를 나타내는 것이며, $\text{P}(n\text{-bu})_3(\chi = 1.4) < \text{P}(\text{Ph})_3(\chi = 4.3) < \text{P}(\text{Oph})_3(\chi = 9.7)$ 의 순서로 나타난다. PL 스펙트럼에서 볼 때 chloro phosphine 전이금속화합물의 발광특성은 입체적 효과가 아닌 전자적 효과에 의해 좌우됨을 알 수 있으며, 이러한 효과는 cyano phosphine 전이금속화합물에도 동일하게 적용된다.

Cyano phosphine 전이금속화합물의 경우 발광 스펙트럼이 동일한 phosphine 리간드를 가진 chloro phosphine 전이금속화합물에 비해 λ_{max} 가 20 nm 파란색 영역으로 이동하였다. Cyano group의 경우, 강한 시그마-도네이팅 및 파이-억셉팅 특성에 의해 chloro phosphine 전이금속화합물에 비해 강한 리간드 필드 강도를 가지며, 이러한 강한 리간드 필드 강도는 $\text{Ir}(\text{III})$ 금속의 d-궤도의 많은 수의 갈라짐을 야기시키며 결과적으로 금속의 HOMO 에너지 레벨을 낮추게 된다. Table 2에 chloro 및 cyano phosphine 전이금속화합물의 광학적 특성 및 물질 수명을 나타내었다.

Phosphine 전이금속화합물의 HOMO 에너지를 $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ 를 기준물질로 CV를 이용하여 측정하였다. Chloro phosphine 전이금속화합물의 경우, 비가역성 산화과정(irreversible oxidation)을 보여주는 반면 cyano phosphine 전이금속화합물의 경우, 준가역성 산화과정(quasi-

reversible oxidation)을 나타내었다. 이러한 cyano phosphine 전이금속화합물의 준가역성 산화과정은 전자 전이에 의한 MLCT 특성을 보여주는 것이다. Figure 25는 phosphine 전이금속화합물의 HOMO 에너지를 χ (Tolman's parameter)에 대하여 나타낸 것이다. $P(Oph)_3$, $P(Ph)_3$ 및 $P(n-bu)_3$ cyano phosphine 전이금속화합물의 HOMO 값은 각각 5.63, 5.52, 5.46 eV 이었으며 $P(Oph)_3 > P(Ph)_3 > P(n-bu)_3$ 순서로 증가하였다. 이것은 cyano와 같이 강한 리간드 필드 강도를 가지는 리간드의 존재 하에서도 분광화학적(spectrochemical) 특성에서의 phosphine 리간드의 도너-엑셉터(donor-acceptor) 특성을 나타내는 것이다.

Chloro 및 cyano phosphine 전이금속화합물의 수명(intrinsic lifetime)을 Table 2에 나타내었다. Cyano phosphine 전이금속화합물의 경우 같은 phosphine 리간드를 가지는 chloro phosphine 전이금속화합물에 비해 상대적으로 긴 수명을 나타내었다. Chloro phosphine 전이금속화합물의 경우 λ_{max} 에서 $\sim 1.2 \sim 1.3 \mu s$ 정도의 수명을 나타낸 반면, cyano phosphine 전이금속화합물의 경우 455~500 nm 발광 영역에서 약 $\sim 4 \sim 7 \mu s$ 정도의 긴 수명을 나타내었다. 이러한 cyano phosphine 전이금속화합물의 chloro phosphine 전이금속화합물에 비해 상대적으로 긴

Table 2. (a) HOMO Levels, PL Emission and Lifetimes of Chloro Phosphine Complexes and (b) HOMO Levels, PL Emission, CIE Color Coordination and Lifetimes of Cyano Phosphine Complexes

(a)

Compound	$Ir(ppy)_2P(OPh)_3Cl$	$Ir(ppy)_2P(Ph)_3Cl$	$Ir(ppy)_2P(n-bu)_3Cl$
HOMO (eV)	5.3 eV	5.25 eV	5.18 eV
PL (nm)	472 nm 499 nm	485 nm 510 nm	492 nm 520 nm
Lifetimes	.	1.24 μs (485 nm)	1.19 μs (492 nm)

(b)

Compound	$Ir(ppy)_2P(OPh)_3CN$	$Ir(ppy)_2P(Ph)_3CN$	$Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$
HOMO (eV)	5.63 eV	5.53 eV	5.46 eV
PL (nm)	457 nm 486 nm	463 nm 494 nm	467 nm 496 nm
Lifetimes	6.59 μs (457 nm) 5.89 μs (486 nm)	3.95 μs (463 nm) 3.97 μs (494 nm)	4.12 μs (467 nm) 4.27 μs (496 nm)
CIE	X=0.16, y=0.27	x=0.16, y=0.33	x=0.16, y=0.33

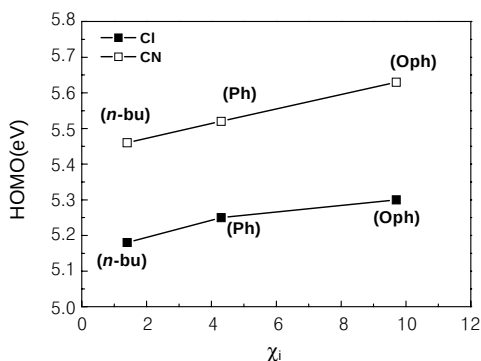


Figure 25. The HOMO level of phosphine complexes versus Tolman's parameter, χ_i .

수명은 MLCT 발광 상태에서의 많은 리간드 특성에 기인한 것이다.

Figure 26의 (a)와 (b)는 PVK: $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 필름 및 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자 전기인광소자의 구조는 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK- $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ (23 nm)/BCP(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm)이다. $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 의 도핑농도가 1wt% 이상일 경우, PL과 EL에서 고분자 호스트인 PVK에서의 발광은 완전히 사라졌으며, 이는 1 wt% 이상의 도핑농도에서 고분자 호스트인 PVK에서 게스트인 $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 로의 에너지 전이가 매우 효율적으로 일어남을 알려주는 것이다.

지체시간에 따른 PVK: $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 필름의 저온 PL 스펙트럼은 고분자 호스트인 PVK로부터 게스트 인광염료인 $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 로의 삼중항-삼중항 에너지 전이가 PVK: $Ir(ppy)_3$ 시스템처럼 효과적이지는 않지만 일어남을 알려 준다(Figure 27). 그러나 PVK: $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 시스템의 경우 고분자 호스트인 PVK의 삼중항 에너지(2.46 eV)가 게스트 인광염료인 $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 의 삼중항 에너지 상태보다 낮기 때문에 PVK 호스트의 삼중항으로부터 $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 의 삼중항으로의 Dexter 에너지 전이는 endothermic 과정으로 일어나게 된다.¹⁴¹⁷ EL 스펙트럼에서 440 nm에서의 발광은 정공 막기 층(hole blocking layer)인 BCP에 의한 것이며, 이는 발광층과 HTL, HBL, 및 ETL 층의 두께 조절에 의한 전자와 정공의 이동도 조절에 의해 제거될 수 있다.

Figure 28의 (a)와 (b)는 PVK: $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ 고분자 전기인광소

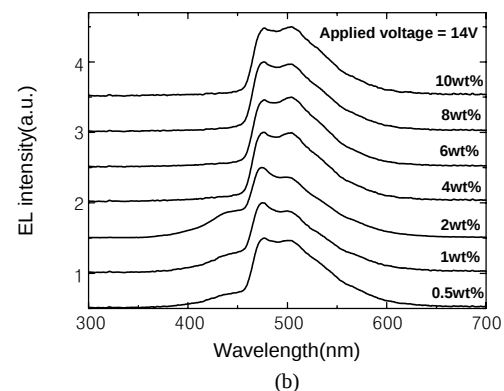
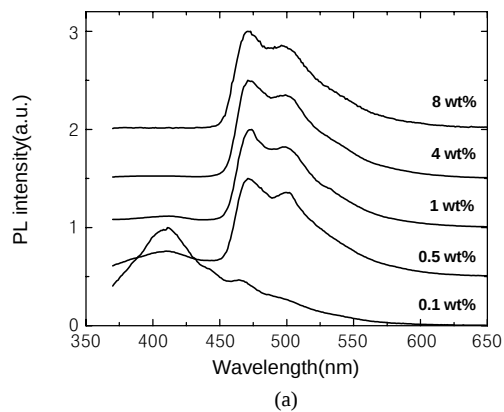


Figure 26. (a) PL spectrum of $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ doped PVK films versus doping concentration and (b) EL spectrum of $Ir(ppy)_2P(n-bu)_3CN$ doped PVK devices versus doping concentration.

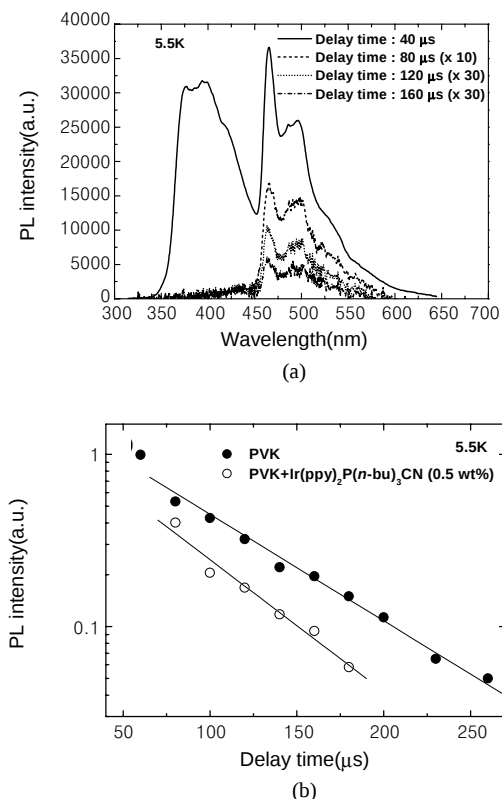


Figure 27. (a) the low temperature (5.5 K) PL spectrum of 0.5 wt% Ir(ppy)₂P(n-bu)₃CN doped PVK film at different delay time and (b) comparison of the decay profiles of the triplet exciton of PVK and 0.5 wt% Ir(ppy)₂P(n-bu)₃CN doped PVK films.

자의 전류밀도에 따른 양자효율과 휘도를 나타낸 것이다. 최대양자효율은 1.45%이었으며 최대 휘도는 6800 cd/m²이었다.

Phosphine 전이금속화합물의 cyano 및 chloro 그룹에 의한 소자특성을 조사하기 위해 ITO/PEDOT(40nm)/PVK:Ir(ppy)₂P(n-bu)₃X(X=Cl or CN)(100 nm)/Mg:Ag/Ag의 이중구조의 소자(bi-layer device)를 제작하여 소자특성을 비교하였다. 같은 phosphine 리간드를 가지는 화합물에서 Cl 그룹이 CN 그룹으로 교체되었을 때 양자효율은 0.003%에서 0.3%로 증가하였으며 휘도는 2.5에서 980 cd/m²로 증가하였다.

4. 높은 발광효율을 얻기 위해 전기인광소자에서 고려해야 할 사항

전이금속화합물의 리간드 구조 변화, 호스트 물질의 선정 및 소자구조 변화는 전기인광소자의 성능에 많은 영향을 끼친다. 특히 호스트 물질의 선정은 전기인광소자의 성능에 직접적인 영향을 끼친다. 전기인광소자의 경우, 인광염료의 삼중항으로부터 발광이 일어나기 때문에 호스트로부터 게스트인 인광염료로의 삼중항 에너지 전이가 효과적으로 일어나기 위해서는 호스트의 삼중항 에너지가 게스트인 인광염료의 삼중항 에너지보다 커야 한다. 일반적으로 인광염료의 삼중항 에너지는 일중항 에너지에 비하여 1 eV정도 낮기 때문에^{7,32} 형광물질을 발광체로 사용할 때 HOMO-LUMO 간격이 큰 물질을 전기인광소자의 호스트 물질로 사용하는 것이 바람직하다.

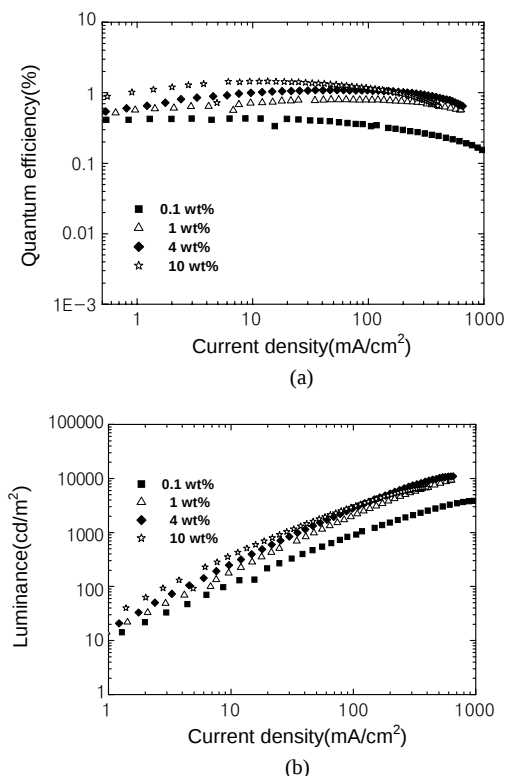


Figure 28. (a) external quantum efficiencies and (b) luminance of the Ir(ppy)₂P(n-bu)₃CN doped PVK devices versus current density with different doping concentration.

예를 들어 PtOEP의 경우 초록색 형광물질인 Alq₃를 호스트로⁸ 사용할 때에 비하여 CBP를 호스트로³³ 사용하였을 경우 훨씬 높은 발광효율을 보였다.

에너지 전이에서 이러한 호스트 영향은 초록색이나 붉은색에 비해 파란색 전기인광소자에서 더욱 더 특징적으로 나타난다. 호스트의 삼중항이 인광염료의 삼중항 에너지보다 낮을 경우, endothermic 에너지 전이가 일어남으로 외부 발광효율이 상대적으로 낮은 반면 호스트의 삼중항이 인광염료의 삼중항 에너지보다 높은 경우 exothermic 에너지 전이가 일어남으로 인해 endothermic 에너지 전이를 이용한 전기인광소자에 비해 높은 양자효율을 나타내게 된다. FIrpic의 경우 CBP를¹⁷ 호스트로 사용하는 것에 비해 삼중항 에너지가 FIrpic보다 높은 mcp나³⁴ CDBP를³⁵ 호스트로 사용하였을 경우 훨씬 높은 발광효율을 나타내었다.

고분자를 호스트로 사용한 고분자 전기인광소자의 경우 단분자를 호스트로 사용한 유기물 전기인광소자보다 고려해야 할 조건이 더 있다. 고분자 전기인광소자에서 호스트 선정시 고려해야 할 사항 중의 하나는 고분자 호스트와 인광염료의 화학적 적합성(chemical compatibility)에 의한 상분리 및 응집 현상의 방지이다. 이러한 상분리와 응집의 형성은 고분자 호스트에서 인광염료로의 일중항 및 삼중항 에너지 전달 및 소자특성에 중요한 요인으로 작용한다.¹⁹ 이러한 상분리 및 응집현상은 인광염료를 고분자에 직접 결합시키는 방법과^{18, 36-38} 고분자 및 인광염료의 화학적 변화(chemical modification)에 의한 고분자와 인광염료 상호간의 상용성을 증가시킴으로써 해결될 수 있다. 그 외 고분자의 순도, 호스트에서의 높은 gap state 밀도 역시 높

은 발광효율의 고분자 전기인광소자를 구현하기 위해 고려해 주어야 할 사항들이다.

5. 요약

본 논문에서는 고분자 호스트를 사용한 고효율의 고분자 전기인광소자의 특성 및 전기인광소자에서의 에너지 전이 메커니즘에 대하여 기술하였다. 또한 고분자 전기인광소자에서의 상분리 및 응집 현상이 고분자 호스트와 게스트인 인광염료간의 에너지 전이와 소자 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 단분자와 달리 고분자에서는 혼합 에너지가 작기 때문에 높은 농도를 도핑하여야 하는 전기인광소자의 경우 상분리가 일어날 가능성이 높으며 이러한 상분리 및 응집현상은 고분자 전기인광소자에서의 에너지 전이 및 소자특성에 큰 영향을 미친다. 따라서 상분리를 방지할 수 있는 호스트의 합성이 중요하며 인광염료를 열사슬로 붙이는 방법과 같은 새로운 방법을 개척하는 것이 필요하다.

치환제 도입과 같은 리간드 변형은 전이금속화합물의 발광에 관련되는 기본적인 전이 특성의 변화 없이 흡수와 발광 스펙트럼에서의 작은 변화를 가져오며, 이러한 정교한 구조변형(fine-tuning)은 발광 상태의 비발광 소멸 가능성을 줄이므로 양자효율을 증가시키는 장점이 있다. 전이금속화합물에서 파란색 인광은 MLCT와 LC(ligand center)의 혼합 정도에 의해 좌우되며 이는 Ir(III)와 결합된 리간드의 파이-억셉팅(π -accepting) 정도에 따라 3 MLCT 상태를 높은 에너지 상태로 이동함으로써 이루어 질 수 있다.

현재 고분자 전기인광소자에서의 주요한 연구과제는 단분자 전기인광소자에 비하여 상대적으로 낮은 발광효율의 원인을 규명하여 발광특성을 향상시키는 것이다. 또한 높은 삼중항 에너지를 파란색 인광염료용 호스트의 설계 및 개발 역시 매우 중요한 연구과제로 남아있다.

감사의 글 : 저자는 저온 실험을 도와주신 전남대학교 송호준 박사님, 고분자 호스트인 PFHP를 합성하여 주신 KIST(현.인크레크)의 조현남 박사님, TEM 실험을 수행한 AIST의 Yase 교수님 연구팀, P(VK-co-Ir(ppp))를 합성하여 주신 광주과학기술원의 이재석 교수님 연구팀, Ir(mpp)₃의 결정 구조 해석 및 전이금속화합물 합성에 도움을 주신 경상대학교 권순기 교수님 연구팀, CBP-Ir(mpp)₃ 소자 제작 및 평가에 도움을 주신 CIST의 Chihaya Adachi 교수님 연구팀에 감사드립니다. 또한 결과 해석에 많은 조언을 주신 KIST의 김동영 박사님 및 김재경 박사님께 감사드립니다.

본 연구결과들은 광주과학기술원에서 얻어진 결과들이며, 고려대학교 CRM, (주) 삼성 SDI 및 (주) 동우화인켐의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- M. A. Blado, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **60**, 14422 (1999).
- R. H. Friend, R. W. Gymer, and A. B. Holmes, *Nature*, **397**, 121 (1999).
- Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, *Nature*, **397**, 414 (1999).
- J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *J. Appl. Phys.*, **88**, 1073 (2000).
- M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, and Z. V. Vardeny, *Nature*, **409**, 494 (2001).
- J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, and R. H. Friend, *Nature*, **413**, 828 (2001).
- M. Segal, M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B*, **68**, 075211 (2003).
- M. A. Baldo, D. F. Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
- C.-L. Lee, K. B. Lee, and J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2280 (2000).
- C.-L. Lee, K. B. Lee, and J.-J. Kim, *Mater. Sci. Eng. B*, **85**, 228 (2001).
- M. J. Yang and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **L828**, 39 (2000).
- Y. Kawamura, S. Yanagida, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **92**, 87 (2002).
- F.-C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson, and J. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2308 (2002).
- Y.-Y. Noh, C.-L. Lee, K. Yase, and J.-J. Kim, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2853 (2003).
- C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2082 (2001).
- C.-L. Lee, N.-G. Kang, Y.-S. Cho, J.-S. Lee, and J.-J. Kim, *Optical Materials*, **21**, 119 (2002).
- S. O. Jung, Y. J. Kang, H.-S. Kim, Y.-H. Kim, C.-L. Lee, J.-J. Kim, S.-K. Lee, and S.-K. Kwon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17**, 3415 (2004).
- R.-R. Das, C.-L. Lee, Y.-Y. Noh, and J.-J. Kim, *Optical Materials*, **21**, 143 (2002).
- C.-L. Lee, R.-R. Das, Y.-Y. Noh, and J.-J. Kim, *Journal of Information Display*, **3**, 6 (2002).
- M. Nishizawa, T. M. Suzuki, S. Sprouse, R. J. Watts, and P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, **23**, 1837 (1984).
- H. H. Jaffe and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1962.
- R. J. Watts, G. A. Crosby, and J. L. Sansregret, *Inorg. Chem.*, **11**, 1474 (1972).
- C. Adachi, R. C. Kwong, and S. R. Forrest, *Org. Electron.*, **2**, 37 (2001).
- C.-L. Lee, R. R. Das, and J.-J. Kim, *Chem. Mater.*, **16**, 4642 (2004).
- C.-L. Lee, R. R. Das, and J.-J. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 309 (2005).
- H. Kunkely and A. Vogler, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 486 (2000).
- H. W. Lee, R. R. Das, C.-L. Lee, Y.-Y. Noh, and J.-J. Kim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **708** (2002).
- C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
- D. Woska, A. Prock, and W. P. Giering, *Organometallics*, **19**, 4629 (2002).

32. A. P. Monkman, H. D. Burrows, L. J. Hartwell, L. E. Horsburgh, I. Hamblett, and S. Navaratnam, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1358 (2001).
33. D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 442 (1999).
34. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2422 (2003).
35. S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki, and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2459 (2002).
36. X. Chen, J. L. Liao, Y. Liang, M. O. Ahmed, H. E. Tseng, and S. A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 637 (2003).
37. S. Tokito, M. Suzuki, M. Kamachi, K. Shirane, and F. Sato, *Org. Electron.*, **4**, 105 (2003).
38. T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, and T. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 103507 (2005).