

유기 발광체의 에너지 준위 및 전자 상태 연구

김영관[†] · 김영식 · 서지훈*

홍익대학교 기초과학과, *홍익대학교 정보디스플레이학과
(2005년 4월 4일 접수 ; 2005년 6월 28일 채택)

A Study on Energy Levels and Electron States of Organic Light-Emitting Materials

Young-Kwan Kim[†] · Young-Sik Kim · Ji-Hoon Seo*

Dept. of Science, College of Eng., Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea

*Dept. of Information Display, Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea

(Received April 4, 2005 ; Accepted June 28, 2005)

Abstract : In this study, we designed color of tunable and high efficient organic materials using the quantum dynamics and the semi-empirical calculation, and applied this results to the fabrication of organic light-emitting diodes. Also we optimized the molecular structure of phosphorescent materials and the energy transfer from a host to a dye which makes organic light-emitting diodes improve. Using quantum dynamics method, the molecular structures of ligand only and the whole metal chelate were optimized, and these energy levels were calculated. From this test results, we could understand the emission mechanism of phosphors with various ligands as well as design the proper ligands reducing the T-T annihilation and the carrier lifetime. We also could design ligands with various colors using this test method.

Keywords : organic light-emitting diodes, density functional theory, organic materials, blue, boron.

1. 서 론

정보화 사회에 있어서 평판 디스플레이는 산업 분야나 민생 분야에서 광범위하게 사용되고 있다[1]. 따라서 언제, 어디에서나 유용한 정보를 빠르고 쉽게 얻을 수 있도록 요구되기 때문에 멀티미디어용 고성능 평판표시 소자의 중요성이 커지고 있다. 경박단소화, 저소비전력화, 그리고 대형 평면화 등은 앞으로 평판표시 소자에서 요

구되는 중요한 요소들이라고 하겠다[2-6]. 유기 발광 소자(organic light-emitting diodes, OLEDs)는 두께 약 2 mm 이하의 박막화가 가능하고, 공정이 매우 간단하며, 구부림 등 자유로운 형태의 디스플레이 구현이 가능한 점 등의 장점을 가지고 있다. 또한 구동전압도 5 V 이하로 매우 낮으며, 대형 평면화 측면에서 기존의 평판표시 소자보다 유리하다고 할 수 있다[7-14]. 그러나 열에 약하고, 발광 물질의 변성이 있으며, 아직은 청색의 발광 휘도가 낮고, 만족할 만한 수명에 도달하지 못하고 있다. 현재 유기 발광 소자가 갖고 있는 몇 가지 단점들을

[†] 주저자 (e-mail : youngkim@hongik.ac.kr)

해결하기 위해서 유기 발광 분자 및 유기 발광 소자에 관한 이론적인 측면에서부터 다양한 발광재료의 합성, 유기 발광 소자의 제작 및 평가, 그리고 이러한 소자를 이용한 간단한 표시기 제작 등에 이르기까지 다양한 연구를 수행하는 것이 필요하다.

본 연구는 양자 역학적 계산과 반경험적 계산을 통하여 원하는 색을 발광하고 높은 발광효율을 낼 수 있는 최적의 발광 물질을 설계하고, 소자의 모델 계산을 통하여 최적화된 유기 발광 소자의 구조를 예측하였다.

2. 실험

본 실험은 청색 발광 물질로 알려진 $\text{BPh}_2(2\text{-py-aza})$ 와 $\text{BPh}_2(2\text{-py-in})$ 에 대하여 구조를 최적화하고, 흡수 및 발광 메커니즘에 대하여 연구하였으며, 동일한 계산 방법을 이용하여 새로운 구조를 가진 $\text{BPh}_2(\text{PBI-Me})$ 와 $\text{BPh}_2(\text{PBI-Ph})$ 를 설계하고 발광특성을 조사하였다(B는 boron, Ph는 phenyl, py는 pyridyl, aza는 azaindol, in은 indole, PBI는 phenol benzimidazole methyl, Me는 methyl을 뜻함). 또한 다양한 종류의 iridium(III) 착물에 대한 구조 최적화를 진행하였으며, 최적화된 구조를 이용하여 바닥상태 및 들뜬 상태에서 전자들의 궤도에 대한 에너지와 기하학적 구조를 계산하였다.

구조 최적화에 사용된 계산법은 hybrid B3LYP를 이용한 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)이며, 사용된 기본 옵션은 붕소 착물과 가벼운 유기 분자들에 대하여는 일반적으로 많이 사용되는 6-31G(d)를 사용하였으며, iridium 금속에 대하여는 Los Alamos Effective Core Potential (ECP)을 사용하는 LANL2DZ를 적용하였다[15]. 착물 분자의 들뜬 상태에서는 바닥상태의 구조를 초기 구조로 사용하였으며, hybrid B3LYP 함수를 이용하는 시간 의존-밀도 함수 이론(TD-DFT)을 사용하였다. 기본 옵션은 붕소와 유기 분자들의 경우 전자들의 확산성질을 강화시킨 6-31+G(d)를 적용하였으며, iridium의 경우 LANL2DZ를 사용하였다. 여기(excitation)에 참여하는 궤도들은 채워진 궤도(occupied orbit)와 비워진 궤도(unoccupied orbit) 모두 각각 10개씩으로 제한

하였다. 전기 발광하는 과장을 예측하기 위하여, 분자들을 음이온으로 간주하여 구조를 최적화하였으며, TD-DFT 계산과정에서는 최적화된 음이온의 구조를 사용하였다. 또한 계산된 값을 실험값과 비교하기 위하여 $\text{BPh}_2(2\text{-py-in})$ 용액의 광 발광 특성을 조사하였으며 boron 착물을 발광층으로 하는 유기발광 소자를 제작하여 그 전기 발광 특성을 측정하였다. 제작된 소자의 구조는 $\text{N,N}'\text{-di}(\text{naphthalene-1-yl})\text{-N,N}'\text{-diphenyl-benzoxidine}$ (NPB) (60 Å)/중탄산나트륨(Bicarb) (20 Å)/ $\text{BPh}_2(2\text{-py-aza})(20 \text{ Å})/\text{tris}(8\text{-quinolinolato}) \text{aluminum(III)}(\text{Alq}_3)$ (40 Å)이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 계산 방법의 적합성을 평가하기 위해서 분자구조가 밝혀져 있는 $\text{BPh}_2(2\text{-py-aza})$ 와 $\text{BPh}_2(2\text{-py-in})$ 에 대하여 구조 최적화를 실행하였다. Table 1은 두 분자의 계산을 통하여 최적화된 분자의 결합에 관한 자료와 x-ray 결정학 자료들을 보여주고 있다. 원자간 거리에 대한 계산 결과는 x-ray 자료와 2%의 오차 범위 내에서 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 본 계산에서 사용한 계산 방법은 청색 붕소 착물의 계산에 적합하다고 판단할 수 있다.

TD-DFT 법을 이용하여 두 분자(a 와 b)의 전자 들뜬 상태를 계산하였으며, 그 결과를 UV-VIS 흡수 스펙트럼 자료와 전기 발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼 자료를 비교하여 보았다(Table 2 참조). 가장 낮은 에너지를 갖는 전자의 들뜬 상태는 각각 410.6 nm와 448.6 nm로 실험치와 잘 일치함을 볼 수 있다. 전기 발광 스펙트럼 예측의 경우 454.0 nm와 510.0 nm 이었다. 실험적으로, $\text{N,N}'\text{-di}(\text{naphthalene-1-yl})\text{-N,N}'\text{-diphenyl-benzoxidine}$ (NPB) (60 Å)/중탄산나트륨(Bicarb) (20 Å)/ $\text{BPh}_2(2\text{-py-aza})(20 \text{ Å})/\text{tris}(8\text{-quinolinolato}) \text{aluminum(III)}(\text{Alq}_3)$ (40 Å)의 구조를 갖는 소자의 전기 발광 스펙트럼 및 $\text{BPh}_2(2\text{-py-in})$ 의 광 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼에서 최대 피크가 각각 480 nm과 516 nm에서 관측됨을 볼 수 있다. 이러한 결과는 계산에서 예측한 결과와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 1. The comparison of structural data between BPh₂(2-py-aza) and BPh₂(2-py-in)[16]

BPh ₂ (2-py-aza)						BPh ₂ (2-py-in)					
bond length(Å)			bond angle(deg.)			bond length(Å)			bond angle(deg.)		
Param.	x-ray	DFT	Param.	x-ray	DFT	Param.	x-ray	DFT	Param.	x-ray	DFT
N ₁₇ -C ₂₁	1.343	1.341	N ₁₁ -B ₁₅ -C ₁₈	113.4	112.3	N ₁₈ -C ₂₂	1.329	1.341	N ₁₁ -B ₁₅ -C ₂₀	115.1	113.8
N ₁₇ -C ₁₄	1.354	1.365	N ₁₁ -B ₁₅ -C ₁₉	109.6	114.3	N ₁₈ -C ₁₄	1.358	1.366	N ₁₁ -B ₁₅ -C ₁₉	111.2	112.5
N ₁₇ -B ₁₅	1.637	1.644	C ₁₈ -B ₁₅ -C ₁₉	118.9	115.7	N ₁₈ -B ₁₅	1.633	1.638	C ₂₀ -B ₁₅ -C ₁₉	115.4	116.4
N ₀₉ -C ₀₅	1.337	1.330	N ₁₁ -B ₁₅ -N ₁₇	94.8	94.2	B ₁₅ -N ₁₁	1.561	1.562	N ₁₁ -B ₁₅ -N ₁₈	93.5	94.4
N ₀₉ -C ₀₆	1.344	1.340	C ₁₈ -B ₁₅ -N ₁₇	108.7	110.3	B ₁₅ -C ₂₀	1.587	1.621	C ₂₀ -B ₁₅ -N ₁₈	109.1	107.5
N ₁₁ -C ₀₆	1.353	1.363	C ₁₉ -B ₁₅ -N ₁₇	108.6	107.7	B ₁₅ -C ₁₉	1.602	1.622	C ₁₉ -B ₁₅ -N ₁₈	110.3	109.8
N ₁₁ -C ₁₀	1.392	1.383				N ₁₁ -C ₁₀	1.369	1.384			
N ₁₁ -B ₁₅	1.550	1.567				N ₁₁ -B ₀₆	1.370	1.367			
C ₁₈ -B ₁₅	1.604	1.620									
C ₁₉ -B ₁₅	1.616	1.618									

Table 2. The Calculated Data of UV and EL Peak

	Method	BPh ₂ (2-py-aza)	BPh ₂ (2-py-in)	BPh ₂ (PBI-Me)	BPh ₂ (PBI-Ph)
UV	B3LYP/6-31G(d)	410.6	448.6	357.9	363.2
	TD:B3LYP/6-31+G(d)				
EL	B3LYP/6-31G(d)	454.0	510.0	456.0	480.0
	TD:B3LYP/6-31+G(d)	[experiment:~480]	[experiment:516]		

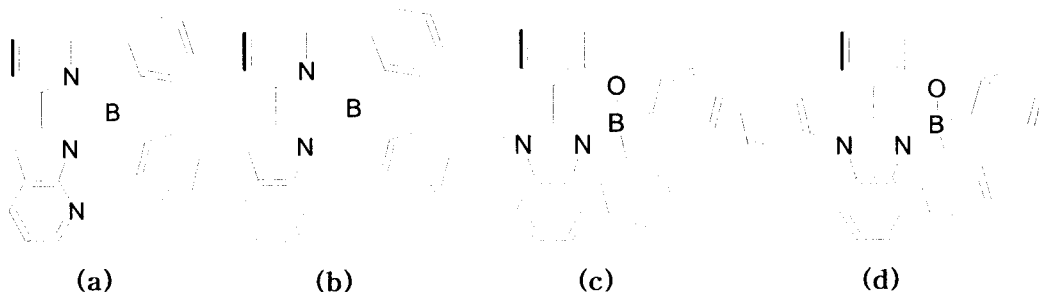


Fig. 1. Chemical structures of various boron compounds emitting blue fluorescence.

(a)BPh₂(2-py-aza), (b)BPh₂(2-py-in), (c)BPh₂(PBI-Me), (d)BPh₂(PBI-Ph).

따라서 본 연구에서는 좀 더 순수한 청색 형광을 방출할 수 있는 새로운 분자인 BPh₂(PBI-Me)와 BPh₂(PBI-Ph)를 제작하였다 (Fig. 1의 c와 d 참조). TD-DFT(B3LYP/6-31+G(d)) 계산 결과, 이들 화합물의 가장 낮은 에너지의 흡수 현상은 각각 357.9 nm와 363.2 nm에서 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 전기 발광 피크는 각각 456.0 nm와 480.0

nm에서 나타나는 것으로 계산되었다. PBI 계열 리간드가 붙은 착물(Fig. 1의 c와 d)들은 aza(Fig. 1의 a)나 indole(Fig. 1의 b) 붙은 착물보다 흡수 파장이 단파장쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. BPh₂(PBI-Me) 경우가 BPh₂(PBI-Ph) 경우보다 광 흡수 및 전기 발광 피크의 파장이 더 짧은 것으로 계산이 되어 지는데, 이는 메틸기 도입에 의한 전자 주입 현상보다는 페닐기의

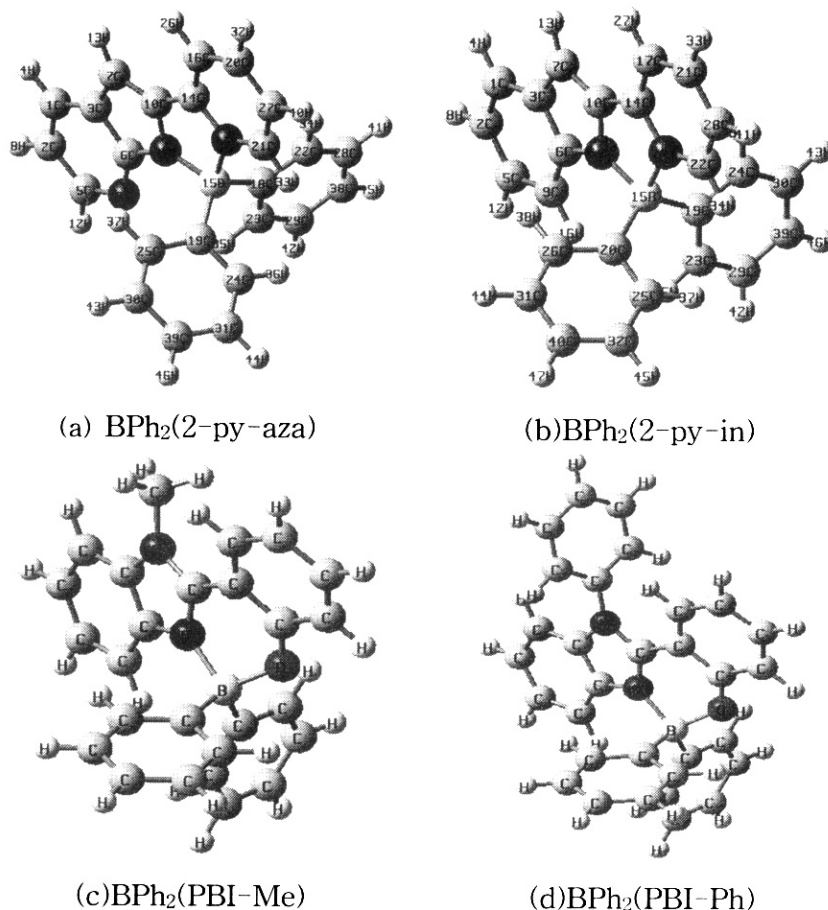


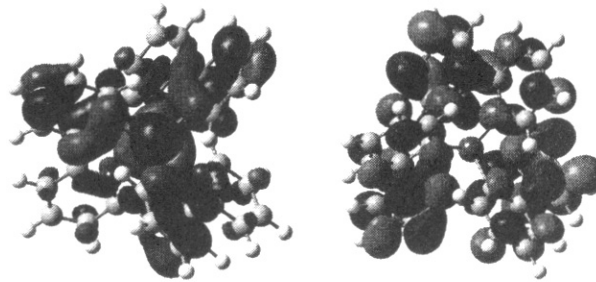
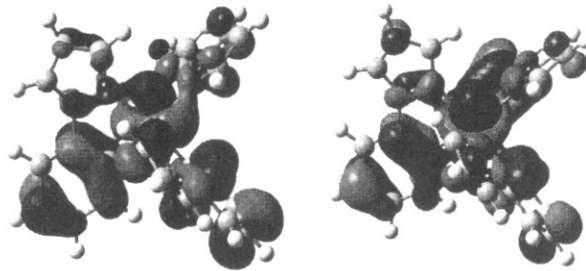
Fig. 2. Chemical structures of various boron compounds of optimized B3LYP/6-31G(d) calculation.

(a)BPh₂(2-py-aza), (b)BPh₂(2-py-in), (c)BPh₂(PBI-Me), (d)BPh₂(PBI-Ph).

도입에 의한 공액(conjugation) 현상이 더욱더 피크의 적색 전이현상에 영향을 주기 때문으로 생각된다.

Fig. 3, 4는 *fac*-Ir(*ppy*)₃와 *fac*-Ir(*ppz*)₃의 highest occupied molecular orbital(HOMO)와 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)의 최적화된 구조를 보여주고 있다. 일반적으로, *fac*-Ir(*ppy*)₃의 HOMO는 iridium 원자의 d 궤도와 *ppy*의 π 궤도가 심하게 혼성되어 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 경향은 분자궤도에 존재하는 전자들의 밀도가 iridium 원자쪽으로 집중되게 하는 결과를 야기한다.

Fig. 3, 4 그림에서 볼 수 있듯이, *fac*-Ir(*ppy*)₃와 *fac*-Ir(*ppz*)₃의 HOMO는 이러한 혼성 현상이 강하게 나타남을 볼 수 있다. *fac*-Ir(*ppy*)₃의 경우, HOMO 및 HOMO-1, HOMO-2에서 중심 금속이 전자를 갖고 있는 비율은 각각 52 %, 44 %, 44 %로 계산되었다. *fac*-Ir(*ppz*)₃의 경우도 각각 50 %, 48 %, 45 %로 계산되었다. 따라서 두 분자는 상위 3개의 궤도 모두 iridium 금속이 전자를 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 한편 LUMO의 경우에는 전혀 다른 모양을 보여주고 있다. 하위에 있는 LUMO, LUMO+1, LUMO+2에서는 리간드를 구성하고

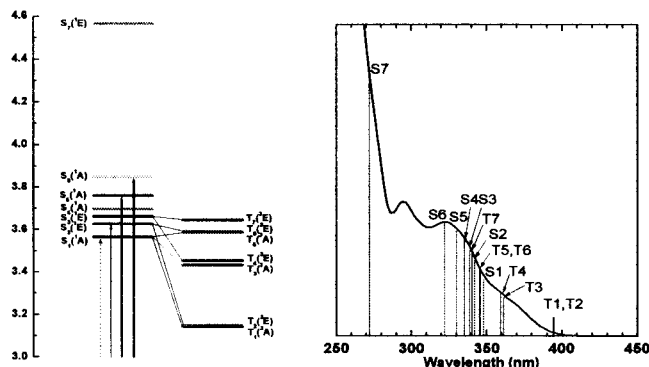
(a) *fac-Ir(ppy)*₃ HOMO (b) *fac-Ir(ppy)*₃ LUMOFig. 3. Optimized structure of *fac-Ir(ppy)*₃ HOMO and LUMO.(a) *fac-Ir(ppz)*₃ HOMO (b) *fac-Ir(ppz)*₃ LUMOFig. 4. Optimized structure of *fac-Ir(ppz)*₃ HOMO and LUMO.

있는 3개의 리간드에 궤도가 골고루 분포하고 있는 반면에 중심 금속에는 전혀 분포하지 않고 있다. 중심 금속에 전자가 존재할 수 있는 비율을 계산해 본 결과 두 분자 모두 0%, 3%, 3% 이었다. 이러한 경향은 전자의 들뜬 현상이 주로 iridium 금속으로부터 리간드 쪽으로 진행되는 metal-to-ligand charge transfer (MLCT) 현상이 일어날 수 있음을 보여주는 것이다. Fig. 5은 *fac-Ir(ppz)*₃의 여기 상태에 대한 에너지 도표와 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. TD-DFT 계산과정을 통해서 7개의 단일항(singlet) 여기자(exciton)와 7개의 삼중항(triplet) 여기자에 대한 에너지를 계산하였으며, 단일항의 경우 oscillator strength 값을 통하여 주된 여기를 일으키는 여기자를 찾아낼 수 있었다. 계산 결과와 흡수 스펙트럼을 비교해 본 결과, 삼중항 형성을 일으키는 흡수선은 340~410 nm에 주로 분포하며, 단일항 형성을 일으키는 흡수선은 270~350 nm에 주로 분포하고 있다.

일반적으로 많은 형광물질들은 빛을 이용한 흡수 실험에서 삼중항 여기자를 형성하지 않는 것으로 알려져 있는데, iridium 화합물의 경우에

는 강한 스핀-궤도(L-S) 커플링에 의해서 삼중항 여기자가 만들어 질 수 있는 조건을 갖춘 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 350 nm 이상의 흡수선들은 단일항의 계산에서는 나타나지 않았으며, 오로지 삼중항들에 대한 계산에서만 나타난 것을 볼 수 있다. 단일항의 경우 계산을 통하여 S₅(E = 3.76 eV)와 S₆(E = 3.85 eV)가 주된 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 계산된 여기자들은 주로 HOMO, HOMO-1 및 HOMO-2로부터 LUMO, LUMO+1 및 LUMO+2로 여기가 진행되는 것을 알 수 있었다. 따라서 270~410 nm 영역의 흡수선들은 모두 ¹MLCT나 ³MLCT 과정을 통하여 여기가 일어난다고 볼 수 있으며, 리간드를 중심으로 하는 LC (ligand-centered charge transfer) 전이는 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

앞에서 언급한 계산 방법들을 이용하여, 다양한 종류의 iridium 화합물에 대한 계산을 진행하였다. Table 3은 일부 iridium 화합물들에 대한 바닥상태의 LUMO, HOMO, 에너지 갭 및 dipole moment를 표시하였다. 발광 색이 이미



(a) Energy diagram (b) Absorption spectrum

Fig. 5. Energy diagram and absorption spectrum for excited *fac*-Ir(*ppz*)₃.

알려진 iridium(III) 화합물들의 에너지 갭과 계산된 화합물들의 에너지 갭을 비교하여 청색, 녹색, 적색을 발광할 것으로 예상되는 순서에 맞추어 각각 배열하였다. Ir(*ppz*)₃의 경우 적색 물질로 알려져 있는 바와는 다르게 계산과정 및 소자 제작과정을 통하여 좋은 청색물질이라는 것이 파악되었다. 다만 Table에서 볼 수 있듯이 LUMO의 에너지가 비교적 높게 존재하므로 보다 높은 LUMO를 갖는 호스트 물질의 개발이나, 에너지 갭을 유지하면서 HOMO와 LUMO

를 낮추어 줄 수 있는 새로운 작용기의 도입이 필요한 것으로 보인다. Ir(*btp*)₃의 경우 상위 3개의 HOMO에서 중심 금속이 차지하고 있는 전자의 비율이 32 %, 20 %, 20 %로 Ir(*ppy*)₃나 Ir(*ppz*)₃보다 비교적 낮은데, 이러한 경향은 MLCT가 일어날 확률을 상대적으로 줄이는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 HOMO 준위의 혼성화를 더욱 더 가속화 시킬 수 있는 새로운 작용기의 도입이 필요하다. *acac*Ir(*ppdz*)₂나 Ir(*x*₂-*ppy*-*y*) 같

Table 3. LUMO(eV), HOMO(eV), Energy Gap(eV) and Dipole Moment(Debye) for Various Ground State Iridium Compounds.

	Ir(<i>ppz</i>) ₃	Ir(<i>ppz-z</i>) ₃	(<i>acac</i>)Ir(<i>ppz</i>) ₂	Ir(<i>pim-R</i>) ₃	Ir(<i>pbpz</i>) ₃
LUMO	-0.5537	-1.0759	-0.6891	-0.2695	-1.1875
HOMO	-5.0251	-5.5609	-4.8977	-4.3094	-5.0316
GAP	4.4714	4.4850	4.2086	4.0399	3.8441
Dipole	4.5758	1.3564	0.8021	6.8727	5.0921
	Ir(<i>ppy</i>) ₃	Ir(<i>x</i> ₁ - <i>ppy-y</i>) ₃	Ir(<i>btp</i>) ₃	Ir(<i>x</i> ₂ - <i>ppy-y</i>) ₃	(<i>acac</i>)Ir(<i>ppdz</i>) ₂
LUMO	-1.1952	-2.0367	-1.4747	-1.9430	-1.6876
HOMO	-4.8547	-5.4784	-4.9366	-5.3009	-4.9124
GAP	3.6539	3.4417	3.4619	3.3579	3.2248
Dipole	6.2647	7.8845	5.7427	13.6789	0.6682

은 물질은 LUMO의 위치가 상대적으로 낮게 분포하고 있으므로 좋은 적색 물질의 후보로서 기대되고 있는 물질들이다.

4. 결론

본 연구는 첫째, 양자 역학적 계산과 반 경험적 계산을 통하여 원하는 색은 발광하고 높은 발광 효율을 낼 수 있는 최적의 발광 물질을 설계하고, 소자의 모델 계산을 통하여 최적화된 유기 발광 소자 구조를 예측하였다. 또한 둘째, 일중항과 삼중항을 모두 발광에 이용할 수 있는 인광 물질의 구조와 에너지 전달과정을 최적화하여 고효율 인광 재료들을 개발하고자 하였다. 셋째, 양자역학적 계산을 통하여 리간드만의 분자구조와 에너지 준위 그리고 착물 전체 분자구조의 최적화를 통한 에너지 준위를 계산하고 리간드에 따른 인광의 발광 메커니즘을 이해하고, 삼중항-삼중항 소멸화와 여기자의 수명을 줄이면서 원하는 색깔의 인광 스펙트럼을 낼 수 있는 최적의 리간드를 디자인 하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원과 관련된 연구로 이에 감사드립니다. (KRF-2001-005-D22001).

참고문헌

1. C. W. Tang and S.A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913, (1987).
2. M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Chem Phys. Lett.*, **178**, 488, (1991).
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. Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *Science*, **276**, 2009 (1997).
5. M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L397, (1996).
6. P.E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1188, (1997).
7. Y. Sakakibara, S. Okutsu, T. Enokida, and T. Tani, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2587, (1999).
8. Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, and T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1682, (1999).
9. P.E. Burrows and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2493, (2000).
10. J.M. Shi and C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1665, (1997).
11. V.-E. Choohe, S. Shi, J. Curless, C.L. Shieh, H.C. Lee, F. So, J. Shen, and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 172, (1999).
12. M. E. Thompson, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Current Option in Solid State and Materials Science*, **4**, 369, (1999).
13. H. Hamada, *IEEE Trans. Electron Device*, **44**, 1208, (1998).
14. H.C. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812, (1992).
15. M. J. Frisch, et al., "Gaussian 98", revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 198.
16. S.-F. Lui, Q. Wu, H.L. Schmider, H. Azia, N.-X. Hu, A.Z. Popovie, and S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3671 (2000).