

고분자 전기 발광 디스플레이

이정익, 김성현, 도이미, 이효영, 추혜용, 정태형(한국 전자통신 연구원 정보통신 원천기술 연구소)

I. 서 론

전통적으로 전자 소재로서의 고분자 재료는 전기를 흐르지 않게 하는 부도체 성질을 이용한 응용에 많이 치중되어 왔다. 반도체 소자의 패키징 재료나 포토리지스트 기술들이 이러한 범주에 속할 것이다. 이러한 전통적인 관점에서 볼 때, 전도성 고분자의 출현은 매우 생소한 것이라고 할 수 있다. 전도성 고분자의 연구는 1977년 도핑된 폴리아세틸렌이 금속 수준의 전도도를 보인다는 보고가 있는 후부터 현재까지 비약적인 발전을 거듭하였으며, 2000년에는 전도성 고분자를 발견한 공로로 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa가 노벨 화학상을 수상하기도 하였다.^[1] 많은 화학자들의 노력으로 폴리아세틸렌 이외의 다양한 전도성 고분자들이 개발되었으며, 이러한 반도체 고분자들을 이용한 transistors,^[2-4] photodiodes,^[5,6] light-emitting diodes(LED)^[7-11] 등이 연구되어 왔다. 특히, 고분자 전기 발광 소자는 1990년 영국 캠브리지 그룹에서 전도성 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 흘려주면 빛을 발한다는 것을 보고한 이후 많은 발전을 이루어왔다.^[7] 이러한 고분자 전기발광 소자는 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위칭 속도 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 저분자 유기발광 소재를 이용하는 유기 전기 발광 소자에 비해서 간단한 스핀코팅과 같은 방법으로 박막을 형성할 수 있으므로 제조 공정 비용이 매우 작다는 큰 장점을 가지고 있다. 다음 <표 1>은 저분자와 고분자

<표 1> 고분자 및 저분자 소재를 이용한 전기 발광 소자 특성 비교

	OLED	PLED
박막재료	저분자의 유기 반도체	고분자의 유기 반도체
박막 성막 방식	진공 열증착 혹은 CVD	Spin-coating 혹은 printing
순도	고순도의 재료를 얻기 쉽다.	고순도를 얻기 어렵다.
열안정성	분자량이 작으므로 낮다.	높다.
작동 전압	7-15 V	3-7 V

소재가 갖는 특성을 비교한 것이다.

고분자 발광 재료의 발전은 고분자 전기 발광 소자의 상업화에 있어서 매우 중요한 부분을 차지해 왔다. 화학자들에 의해서 다양한 구조의 고분자들이 개발되었으며, 이러한 연구들을 토대로 응용성을 갖춘 재료들이 나타나기 시작하고 있다. 특히, 고분자 전기 발광 소자에서 가장 문제시 되어왔던 소자의 수명 문제도 재료의 고순도화를 통해서 어느 정도 해결되어 가고 있으며, 이러한 결과는 다시 소자 성능 향상을 위한 연구에 반영되어 더 높은 수준의 소자 성능 개발에 큰 역할을 하고 있다. 일본을 중심으로 세계적으로 많은 기업과 연구기관에서 저분자 디스플레이를 연구하는 것에 비하여 유럽과 미국을 중심으로 연구되어 온 고분자 디스플레이는 양적인 면에서 저분자 디스플레이보다 많이 연구되지 못하였다. 그러나, 최근 고분자 소자의 성능과 수명이 향상됨에 따라 점점 더 많은 기관에서 관심을 가지고

연구하고 있으며, 국내에서도 대기업의 관심기술로 인식되기 시작했다.

II. 고분자 전기 발광 소자의 구동

아래의 <그림 1>은 PPV LED 소자와 이 소자가 순방향으로 bias되었을 때의 에너지 다이어그램을 보여 주고 있다. 전기 발광은 전자와 정공의 주입과 주입된 전자와 정공이 결합하여 형성되는 exciton에 의해서 나타나게 된다. 두 개의 스핀 electronic charges의 결합으로 생성되는 exciton은 singlet 또는 triplet의 spin wavefunction을 1:3의 비율로 가지게 된다. 이 중에서 발광으로 나타나는 것은 singlet exciton 뿐이며 triplet exciton은 비발광 과정을 거쳐 바닥상태로 떨어지게 되므로 소자의 양자효율은 이론적으로 25%를 넘을 수 없게 된다. 최근에는 이러한 한계를 극복하기 위해서 triplet에서 발광하는 물질 즉, 인광(phosphorescence)이 강한 물질을 이용하여 전기 발광을 얻으려는 연구도 시도되고 있다.^[12,13]

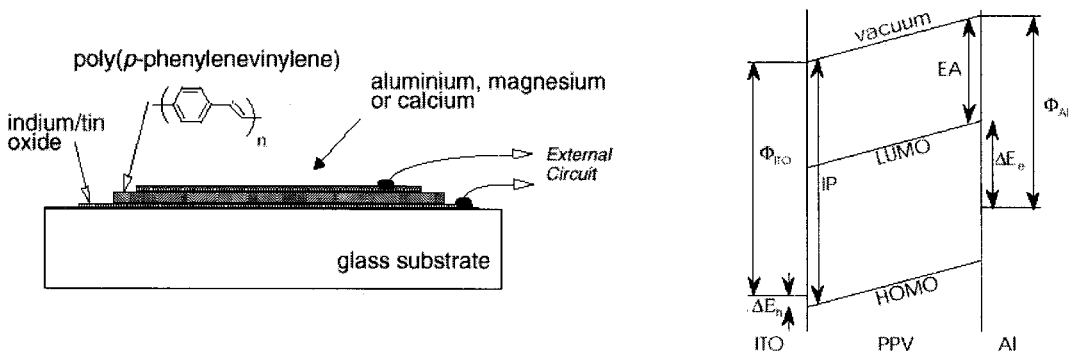
내부양자효율(η_{int})은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\eta_{int} = \gamma r_{st} q$$

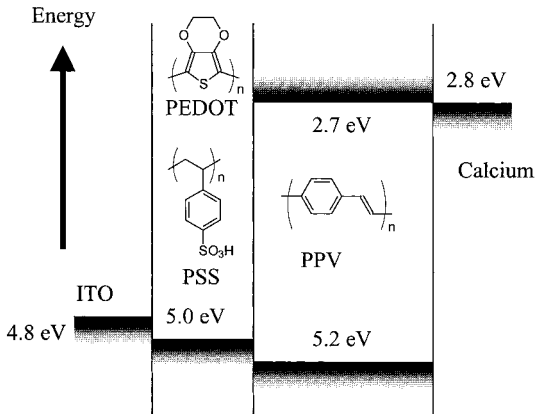
여기서 γ 는 흐르는 전류에 대해서 생성되는 exciton의 형성 비율이며, r_{st} 는 생성된 exciton 중에 singlet exciton의 형성 비율, q 는 singlet exciton의 발광에의 기여 효율이다. 그러므로,

높은 발광 효율을 얻기 위해서는 전자와 정공의 밸런스, 발광층에서의 효율적인 전자와 정공의 결합, singlet exciton의 높은 발광 효율 등이 필요로 하게 된다.

높은 효율을 얻기 위해서는 먼저 많은 전자와 정공이 주입되어야 한다. 이를 위해서는 전도성 고분자의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbitals; 공유대)와 양극(anode)의 일함수 그리고, LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals; 전도대)와 음극(cathode)의 일함수의 차이, 즉 주입장벽이 작은 것이 유리하다. 투명전극(anode)으로 사용되는 ITO와 전도성 고분자의 HOMO의 위치는 비슷하기 때문에 비교적 좋은 결합을 보이고 있지만, 금속전극(cathode)은 되도록이면 일함수가 낮은 칼슘과 같은 금속을 사용하여야 한다. 전극과 HOMO, LUMO의 결합 뿐만 아니라 각각의 계면 또한 소자의 성능과 수명에 많은 영향을 미친다. Al과 Ca 전극에 대한 연구가 많이 되었으며, 전도성 고분자 위의 금속전극 증착은 계면에서의 화학반응으로 얇은 계면(산화막 또는 화학반응층)이 형성되고 이러한 층은 일반적으로 소자의 수명과 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^[14,15] ITO 계면은 금속전극에 비하여 상대적으로 이해가 적은 곳이며, 실험적으로 O₂ plasma 처리를 통하여 표면의 거칠기를 낮출 수 있고, PSS (poly(styrene sulphonic acid))가 도핑된 PEDT (poly(ethylenedioxythiophene))을 ITO에 코팅하여 표면의 거칠기를 낮출 뿐만 아니라



<그림 1> 전기발광소자의 구조와 단일층 소자에서의 에너지 다이어그램



〈그림 2〉 고분자 전기 발광 소자 최적화에 따른 소자의 구조와 밴드 다이어그램

고분자의 HOMO와의 장벽을 낮출 수 있다는 것이 보고 되었다. 이러한 처리는 소자의 수명과 효율 또한 향상시켜 주었다.^[16]

〈그림 2〉는 위의 소자 최적화에 따른 소자의 구조와 각 층의 band diagram을 보여주고 있으며, 초기의 ITO/Polymer/Al 소자에 비하면 정공과 전자의 주입장벽이 많이 낮아졌음을 알 수 있다. 고분자 소자는 저분자 소자와는 달리 매우 간단한 소자 구조를 가지고 있으며, 그럼에도 소자의 성능은 저분자 소자에 비하여 많이 떨어지지 않는다.

III. 고분자 소재

지금까지 많은 고분자 소재가 보고되었으나, 여기서는 상업화에 근접했다고 볼 수 있는 PPV와 폴리플루오렌 고분자 재료를 중심으로 재료의 특성과 소자 특성을 논하고자 한다.

1. PPV 유도체

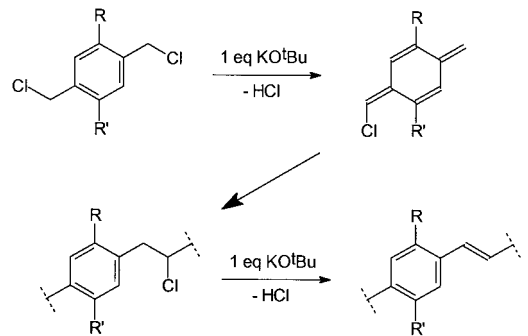
1990년 캠브리지 그룹의 PPV를 이용한 LED 소자가 발표된 이후 놀라울 정도의 많은 진보가 이루어졌다. 초기의 PPV는 용액 공정이 가능한 sulphonium salt 타입의 전중합체를 거쳐 박막을 형성시킨 후, 열처리에 의해 최종 불용성의 공액 이중 결합의 고분자로 바꾸는 방법을 사용하였으나, 최근에는 최종 공액 이중 결합 고분자가

용해성을 가지고 있어 가공성이 우수한 PPV 유도체들이 개발되고 있다. 이러한 가공성 있는 고분자들은 dehydrohalogenation이라는 GILCH 중합법을 사용하여 합성할 수 있으며,^[17] 매우 좋은 전기 발광 특성을 보인다. 특히, Covion Organic Semiconductors에서 발표된 고분자들은 중합과정에서 생길 수 있는 defects를 조절하여, 그 동안 고분자 전기 발광 소자에서 문제시 되었던 소자 수명의 향상에 결정적인 역할을 하였다. 이러한 결과는 공액 이중 결합 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 응용에 있어서 매우 높은 가능성을 제시해 주기도 하였다.

(1) PPV의 합성

일반적인 GILCH 중합은 〈그림 3〉과 같은 방법으로 진행된다는 것이 알려져 있다.

고분자 중합의 단량체는 bis(chloromethyl) 또는 bis(bromomethyl)을 갖는 화합물들이며 이들은 chloromethylation, bromomethylation, NBS(N-bromosuccinimide)를 이용한 benzylic bromonation, ethyl benzoate의 환원에 이은 chlorination 반응들을 이용하여 합성할 수 있다. 이러한 단량체는 KO^tBu와 같은 염기를 가하여 1,6-elimination을 일으켜 quinodimethane 유도체로 변환 시켜줌으로써 비로소 진정한 고분자의 단량체가 될 수 있다. 이 중간체의 단량체는 라디칼 혹은 음이온 방법으로 중합이 일어나는 것으로 알려져 있으나, 아직까지도 어느 방식으로 중합이 일어나는지에 대해서

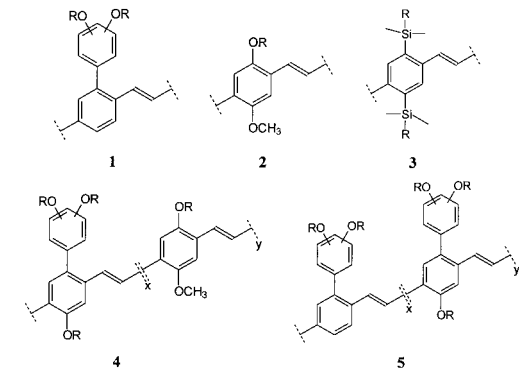


〈그림 3〉 GILCH 중합법의 반응과정

는 결론이 나지 않은 상태이다.^[18,19] 중합에 의해 형성된 선중합체는 염기에 의한 elimination 반응으로 최종 공액 이중 결합 고분자로 바뀌게 된다. 이러한 중합과정에서 defects가 생겨날 가능성이 있으며, 이와 관련된 많은 연구 보고들이 있다.^[20,21] 특히, head-to-head 중합에 의해서 생성되는 tolane-bisbenzyl(TBB)은 고분자 중합과정에서 가장 많이 발생하는 defects로 알려져 있으며, 이러한 defects는 고분자 전기 발광 소자의 수명을 단축시키는 결정적인 역할을 하는 것으로 보고 되고 있다.^[22,23] 이러한 defects를 최소화하기 위해서는 단량체 자체의 구조 디자인이 중요하게 되는데, <그림 3>의 중합과정 첫 단계에서의 1, 6-elimination이 어느 한쪽으로 일정하게 일어나도록 적절한 치환체를 도입하거나, 중합과정에서 head-to-tail로 일정하게 반응할 수 있도록 비대칭 구조의 단량체를 사용함으로써 최소화할 수 있는 것으로 알려져 있다.

(2) PPV 특성

지금까지 선중합체를 거치는 다양한 PPV 유도체들이 합성되었으나, 최종 고분자가 용해성을 갖는 고분자는 매우 제한적이다. <그림 4>는 GILCH



<그림 4> GILCH 중합을 이용하여 합성된 고분자들. 1-알콕시페닐기를 갖는 PPV 유도체(녹색발광)(ref: 25), 2-가장 많이 연구되어진 PPV계 고분자이다. R에 따라 MEH-PPV, OC₁C₁₀-PPV가 있다.(오렌지색 발광)(ref: 25), 3-두 개의 실릴기가 치환된 고분자(녹색 발광)(ref: 24), 4, 5-발광색상을 조절하기 위한 공중합체로 녹색에서 오렌지색 사이의 색을 얻을 수 있다(ref: 25)

중합법을 이용하여 합성된 고분자들을 보여 주고 있다. PPV를 사용하여 얻을 수 있는 색깔은 녹색에서 오렌지-적색까지 가능하다. 즉, 페닐 링에 알콕시 기와 같은 전자주개 치환체가 있을 경우에는 오렌지-적색을 얻을 수 있으며, 전자주개 효과가 없는 페닐 혹은 실릴 치환체가 있을 경우에는 녹색을 보이게 된다. 또한, 녹색 발광 단량체와 오렌지-적색 발광 단량체와의 공중합을 통하여 녹색과 오렌지-적색 사이의 색깔까지도 나타낼 수 있다. 초기의 전기 발광 소자는 최적화되지 않은 구조로서 Al을 음극으로 사용하여 0.01%의 양자효율 정도 밖에 얻지 못했다.^[7] 그러나, 소자의 양극으로써 낮은 일함수를 갖는 Ca과 같은 전극을 사용함으로써 많은 소자 효율의 향상을 얻었다. 또한, 양극인 ITO에서는 O₂ plasma 처리와 전도성 고분자인 poly(styrene sulphonic acid)로 도핑된 PEDT를 ITO와 발광 고분자층 사이에 도입함으로써 외부양자효율이 수 %인 한 단계 더 발전된 소자를 얻을 수 있었다.^[25] 일반적으로 소자의 특성은 소재의 상태, 소자 제작 공정 등의 다양한 변수에 의해서 지배되기 때문에 같은 구조의 소재라도 발표하는 그룹마다 많은 차이를 보이고 있으며, 따라서, 이러한 결과들을 직접적으로 비교하는 것은 매우 어렵다. 현재까지 보고되었던 PPV를 이용한 고분자 전기 발광 소자에서 가장 좋은 성능을 보인 경우에는 일반적인 백열등의 효율에 해당하는 20 lm/W를 녹색 발광 소자에서 쉽게 얻을 수 있으며, 적색의 경우에도 2lm/W의 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.^[26]

2. 폴리플루오렌 유도체

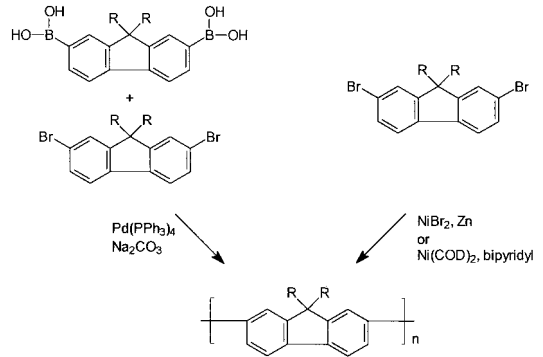
멀티칼라 혹은 풀칼라 디스플레이를 구현하기 위해서는 적색, 녹색, 청색의 3원색이 필요하다. 앞에서 언급한 PPV를 이용해서는 녹색 혹은 적색의 구현은 가능하지만, 청색의 구현은 매우 어렵다. 따라서 높은 밴드갭(band gap)을 갖는 새로운 형태의 고분자가 필요로 하게 되었으며, 그것의 하나가 폴리(p-페닐렌)(PPP)이며, 특히 최근에 각광받기 시작한 것이 폴리플루오렌(poly-

fluorene : PF)이다. 비닐기가 없이 페닐 링만이 연속적으로 연결된 이러한 고분자는 PPV에 비하여 높은 밴드갭을 가지고 있으므로 청색발광에 유리할 뿐만 아니라, 산화 안정성도 매우 우수하다. 또한, 폴리플루오렌의 단량체인 플루오렌은 9번 위치에 다양한 치환체를 도입할 수 있으므로 소재 개발에 있어서 많은 자유도를 제공하기도 한다. 폴리플루오렌은 일본의 Yoshino 그룹에 의해서 처음 발표되었다.^[27,28] 초기의 합성법은 FeCl₃를 이용한 산화중합법을 이용하였다. 따라서 분자량도 낮았으며, 소자의 특성 또한 주목할 만한 것이 못 되었다. 폴리플루오렌이 전기 발광 소재로서 주목을 받기 시작한 것은 1996년 이후 미국의 UNIAx, DOW, IBM 연구소에서 새로운 중합 방법을 통하여 높은 분자량의 고분자를 얻기 시작한 이후이다.^[29-31] 이러한 고분자들은 좋은 전기 발광 특성을 보이면서 청색 발광을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 에너지 전이 현상을 이용하여 녹색 적색 발광도 쉽게 얻을 수 있기 때문에 많은 관심을 받을 수 있었다.

(1) 폴리플루오렌의 합성

유기화학적으로 다양한 아릴-아릴 커플링 방법이 개발되었으며, 이러한 반응들을 이용한 PPP의 합성은 이미 많이 보고된 바 있다.^[32] 그 중 고전적인 방법으로는 Wurtz-Fittig, Ullman, Grignard 커플링 방법들이 있으나, 반응조건이 매우 격렬하며 높은 분자량을 얻기에는 적합한 방법이 아니었다. 초기의 폴리플루오렌은 FeCl₃를 이용한 산화 중합법을 사용하여 합성되었으나, 최근에 다양한 촉매의 개발과 더불어 mild한 반응 조건에서 높은 분자량을 얻는 방법들이 개발되었다. 여기에서는 가장 많이 사용되고 있는 Suzuki coupling법과 Ni(0)를 이용한 coupling법을 소개하고자 한다. <그림 5>는 두 가지 중합법을 보여주고 있다.

먼저 Suzuki coupling의 경우에는 단량체로 두 개의 아릴 할라이드를 갖는 것과 두 개의 boronic acid 혹은 boronic ester를 사용한 polycondensation이다. 따라서, 두 종류의 단량체가

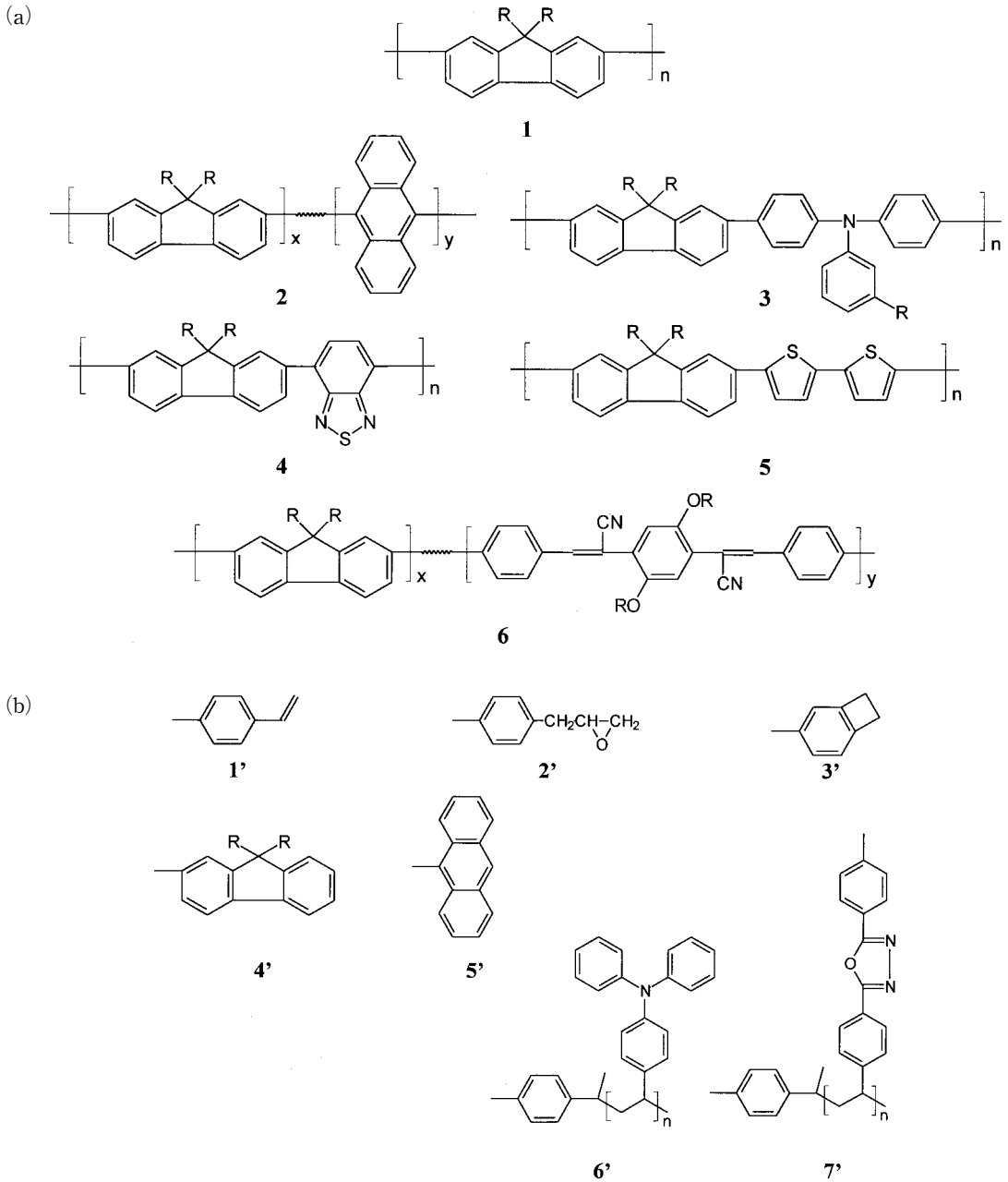


<그림 5> 폴리플루오렌의 합성방법 (Suzuki coupling, Ni(0) coupling)

사용되며, 당량(stoichiometry)이 정확히 맞아 야만 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있다. Boronic acid가 오일형태로 분리가 어려운데 반해서 boronic ester는 흰색 결정으로 분리할 수 있기 때문에 당량을 조절하기에 더욱 유리하다. DOW 그룹에서는 주로 이러한 방법을 이용하여 폴리플루오렌을 합성하고 있다. 또 다른 방법은 0가의 Ni를 촉매로 사용하여 두 개의 아릴할라이드를 coupling하는 방법이다. 0가의 Ni를 생성하는 방법은 처음부터 0가의 Ni(COD)₂를 사용하는 방법과 2가의 Ni을 Zn를 이용하여 환원시켜 0가로 바꾸는 방법이 있다. 두 개의 방법 모두 0가의 Ni이 실제의 중합에서 촉매로 작용하며, 앞의 Suzuki방법에 비해서 하나의 단량체를 사용하게 되므로 단량체의 당량을 맞출 필요가 없으며, 다양한 공중합체를 합성할 수 있다는 장점이 있다.

폴리플루오렌을 합성하기 위한 coupling 반응들에서는 중합의 말기에 한 개의 아릴할라이드를 갖는 화합물을 가해주면 고분자 사슬의 끝을 원하는 그룹으로 변화시킬 수가 있다.^[33] 이러한 것을 end-capping이라고 하며, 초기에는 전기 발광 소자에서 문제가 될 수 있는 고분자 사슬 말단의 아릴할라이드를 제거하기 위한 것으로 시도되었다. 이러한 개념은 새로운 기능성을 도입하는 방법으로도 사용할 수 있으며, cross-linking이 가능한 그룹,^[34,35] 정공 수송 고분자,^[36] 전자 수송 고분자^[36] 등을 도입할 수가 있다.

<그림 6>은 이러한 중합법들을 이용하여 합성



〈그림 6〉 (a) 지금까지 합성된 폴리플루오렌 유도체들과, (b) 고분자 사슬 말단에 도입할 수 있는 기능기들. 1-폴리플루오렌 고분자의 기본 구조로서 R로는 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실 등이 있다. 2-excimer의 형성을 억제하기 위한 안트라센 공중합체 (청색 발광) (ref: 39), 3-정공의 이동도를 높이기 위한 트리페닐아민 유도체와의 공중합체 (청색 발광) (ref: 40), 4, 5, 6-낮은 밴드갭을 갖는 단량체와의 공중합을 통하여 발광 색상을 조절할 수 있다. (녹색 또는 노란색 발광) (ref: 37, 40, 41), 1', 2', 3'-폴리플루오렌 고분자를 cross-linking시키기 위해 고분자 사슬 말단에 도입할 수 있는 end-capper (ref: 34, 35), 4', 5'-excimer의 형성을 줄이기 위해 도입할 수 있는 end-capper (ref: 37), 6', 7'-정공 또는 전자의 이동도를 높이기 위해 블록공중합체로 말단에 도입할 수 있는 고분자 end-capper (ref: 36)

〈표 2〉 고분자 소재를 이용한 전기 발광 소자의 최고 성능(각 발광색에서 100cd/m²과 1000cd/m²의 밝기에서 구동전압과 효율(lm/W)을 보여 주고 있다)

		Blue (Dow)	Green (CDT)	Green (Covion)	Yellow (Covion)	Orange (Covion)	Red (CDT)
Color CIE-x, CIE-y		0.18, 0.19	0.41, 0.56	0.36, 0.61	0.48, 0.52	0.64, 0.36	0.69, 0.31
at 100cd/m ²	(V)	3.8	2.6	2.6	2.7	2.3	2.7
	PE(lm/W)	3	21	22	20.5	3.7	1.7
at 1000cd/m ²	(V)	5.4	3.0	3.1	3.9	3.2	4.7
	PE(lm/W)	2.25	20	16.2	13	2.7	0.7

된 고분자들과 end-capping 그룹을 보여주고 있다.

(2) 폴리플루오렌 특성

합성된 폴리플루오렌은 일반적으로 높은 열안정성을 가지고 있으며, 폴리플루오렌 호모폴리머는 9번 위치의 결사슬에 따라 다르지만 80-120°C에서 유리전이를 보인다.^[37] 또한, 호모폴리머는 액정성을 가지고 있어, 이를 이용하여 편광된 빛을 발광하는 전기 발광 소자를 제작할 수도 있다.^[38] 폴리플루오렌의 또 다른 성질로는 여기된 상태에서 서로 다른 사슬간의 상호작용으로 장과 장쪽에 새로운 발광이 생성된다는 것이다. 이것을 excimer라고 불리우며 이러한 excimer는 전기 발광 스펙트럼을 변화시키면서 색순도를 떨어뜨리는 문제점을 일으키기 때문에 이를 제한하기 위한 다양한 방법이 시도되었다. 그 중에서 가장 주목할 만한 것으로는 IBM그룹에서 발표된 안트라센과의 공중합체이다.^[39] 고분자 사슬 내에서 무작위로 위치하는 안트라센은 사슬간의 상호작용을 막아주는 역할을 하여 excimer의 생성을 억제하는 것으로 생각되어진다. 또한, excimer의 형성은 사슬의 중간보다는 움직임과 다른 사슬과의 상호작용이 용이한 사슬의 끝에서 많이 형성되며, 따라서 사슬 끝을 사슬간의 상호작용이 적은 치환된 플루오렌 또는 안트라센을 도입하면 excimer를 상당히 줄일 수 있다.^[37]

청색 발광의 폴리플루오렌은 PPV와는 달리 높은 에너지의 빛을 발광하므로 쉽게 낮은 에너

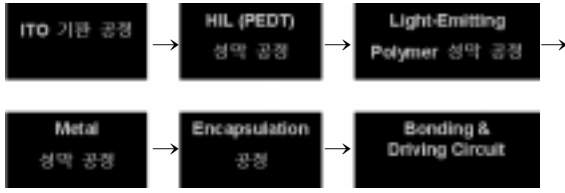
지의 녹색 혹은 적색의 빛을 얻을 수 있다. 즉, 플루오렌 단량체보다 낮은 밴드갭을 갖는 단량체와 공중합을 함으로써 발광 빛을 조절할 수 있게 되는 것이다. DOW그룹에서는 2,1,3-benzothiadiazole 또는 bithiophene을 플루오렌 단량체와 중합시켜 녹색, 노란색을 얻을 수 있었다.^[40] IBM 그룹에서는 소량의 낮은 밴드갭 단량체를 공중합시키므로써 발광 빛의 색깔을 변환할 뿐만 아니라 높은 효율의 소자를 제작할 수 있음을 보여주었다.^[37,41] 최근 고분자 발광 소자의 구조가 최적화된 후 폴리플루오렌 고분자가 발표되었기에 짧은 시간 안에 소자의 특성에서 많은 향상을 보여주었다. 지금까지 보고 되어진 결과로는 100cd/m²의 빛을 얻기 위해서 녹색의 경우 3V에서 22lm/W, 청색의 경우는 4.1V에서 2lm/W의 효율을 얻을 수 있다고 한다.^[26] 현재 DOW 뿐만 아니라 CDT, Covion 등 여러 그룹에서 보다 향상된 폴리플루오렌 고분자를 개발하기 위한 연구가 진행 중이다.

이상의 소재 특성을 위의 〈표 2〉로 정리해 보았다.

IV. 고분자 전기 발광 디스플레이

일반적인 디스플레이 제작 공정은 저분자 디스플레이와 유사하며, 다만 유기 박막의 제조 방법과 구성에서 차이가 있다. 공정의 흐름은 〈그림 7〉과 같다.

기판 공정에서는 수동 구동과 능동 구동에 따



〈그림 7〉 고분자 전기 발광 디스플레이 제작 공정 흐름

라서 다르게 진행되며, 보통의 저분자 디스플레이와 같은 공정을 거친다. 제작된 기판은 O₂ 플라즈마 처리를 한 후 hole injection layer (HIL)로 Bayer사에 의해서 상용화된 전도성 고분자의 일종인 PEDT/PSS을 스핀 코팅법으로 박막을 형성한다. 고분자 발광 소재는 박막제조 방법에 따라 스핀 코팅법 또는 프린팅법 등으로 박막을 제작할 수 있다. 이후, 금속전극은 앞에서 언급한 바와 같이 낮은 일함수를 갖는 Ca, Ba 등을 사용할 수 있지만, LiF/Al 전극을 사용하여도 비슷한 성능을 얻을 수 있는 것으로 보고 되고 있다. Encapsulation과 구동회로 등의 이후 공정은 저분자 디스플레이와 같은 방식으로 수행할 수 있다. 이와 같이 고분자 소재는 진공 장비 안에서 박막을 제조하는 것이 아니라, 상압 하에서도 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 그 외의 공정은 저분자 디스플레이 개발 과정에서 개발된 기술을 적용할 수 있으므로 고분자 박막 제조 방법의 장점을 최대한 살릴 수 있다.

1990년 PPV를 이용한 최초의 고분자 발광 소자가 발표된 이후, 세그먼트 디스플레이와 수동 구동 디스플레이, 능동 구동 디스플레이가 순차적으로 개발되었다. 〈그림 8〉은 UNIAx, Philips사에서 개발한 단색 수동 구동 디스플레이



〈그림 8〉 고분자 소재를 이용한 수동 구동 디스플레이

이를 보여주고 있다. 또한, 본 연구팀에서는 플라스틱 기판을 이용한 단색 수동 구동 디스플레이를 구현함으로써 플라스틱 디스플레이 실현 가능성을 제시한 바도 있다(〈그림 8〉). 단색의 경우에는 별도의 고분자 칼라 패터닝이 필요없으므로 스핀 코팅법으로 고분자 박막을 제조하면 된다.

〈그림 9〉는 CDT와 Seiko-Epson의 공동연구로 개발한 풀칼라 능동구동 디스플레이이다. 잉크젯 방법으로 고분자를 패터닝하였으며, 구동으로는 poly-Si TFT를 이용하였다. 아직 만족할 만한 디스플레이 특성을 얻을 수는 없지만 잉크젯법으로 풀칼라 구현의 가능성을 보였다는 데 그 의의가 있다.

앞에서 언급한 소재와 소자 기술의 발달과 더불어 이를 이용한 디스플레이 기술도 많은 발전을 이루어 왔다. 유기 전기 발광 소자는 낮은 구동 전압, 매우 얇은 구조, 발광형, 높은 효율에서 장점을 가지고 있다. 특히, 고분자를 이용한 디스플레이는 용액상태로 제조할 수 있다는 큰 장점이 있다. 이러한 고분자 전기 발광 소자를 이용한 디스플레이의 초기 응용은 백라이트 혹은 세그먼트 디스플레이들이 가능할 것으로 전망되며, 이미 필립스사에서는 이러한 제품을 생산하기 위한 시설을 준비하고 있는 것으로 알려져 있다.^[42] 또 보다 넓은 면적의 다른 응용 분야에는 수동 구동 디스플레이의 활용이 점차 지지만 수동형으로 디스플레이를 만들 경우 대화면일수록 높은 전류가 필요하여 디스플레이 크기에 제한이 있다. 따라서 소형 수동 구동 디스플레이로 휴대폰의 디스플레이 등의 응용이 가능할 것이며, 이미 고분자를 이용한 휴대폰용 단색 수동 구동 디스플레이가 시제품 수준으로 개발되고 있다.^[43] 풀



〈그림 9〉 고분자 소재를 이용한 능동구동 디스플레이

칼라 디스플레이를 개발하기 위해서는 녹색, 적색, 청색을 발광하는 고분자 이외에 고분자의 패터닝 방법이 확보되어야 한다. 고분자의 패터닝으로는 잉크젯을 이용한 패터닝이 현재로는 매우 유망한 것으로 보여지나, Roll-to-Roll 방식을 위한 새로운 패터닝 방법들도 제안되어야 할 것이다.

고분자 전기 발광 디스플레이는 저분자 전기 발광 디스플레이에 비해서 대화면 디스플레이의 제조에서 높은 경쟁력을 보일 것이다. 즉, 진공공정을 이용해야 하는 저분자 기술에 대하여 용액 공정을 이용하는 고분자 기술이 비용면에서 높은 장점을 가지고 있는 것이다. 그러나, 저분자에 비하여 낮은 발광효율과 신뢰도 뿐만 아니라 상대적으로 미숙한 패터닝 기술은 여전히 해결되어야 할 과제로 남아있다.

V. 결론과 전망

고분자 전기 발광 소자는 매우 낮은 전압에서 높은 효율로 빛을 발광하며, 이미 이들의 효율은 디스플레이로 응용하기에 충분한 성능을 나타내고 있다. 또한, 그 동안 고분자 재료의 문제점으로 여겨졌던 소자의 수명도 소재의 성능 향상과 encapsulation 기술의 향상에 따라서 디스플레이 응용에 필요한 시간 이상을 쉽게 얻을 수 있게 되었다. 그러나, 색순도, 발광효율 면에서 보다 더 개선된 소재의 개발은 계속 진행되어야 할 과제일 것이다. 또한 소재의 개발과 더불어 고분자 소재의 특성에 맞는 적절한 디스플레이 제조 공정을 개발할 필요가 있다. 특히, 신뢰성 있는 고분자 패터닝법의 개발은 무엇보다도 중요한 과제로 현재는 잉크젯법이 유망한 기술로 인식되고 있지만 새로운 패터닝법도 연구되고 있다.

아직도 고분자 전기 발광 디스플레이 기술이 현실화 되기까지는 많은 장벽이 남아 있지만, 10년이라는 비교적 짧은 기간동안 이루어온 발전을 생각하면 무난히 남은 문제점들을 극복해 나갈 수 있을 것으로 생각된다. 지금까지의 진보는 반도체 성질을 보이는 고분자 소재를 이용한 응용

의 가능성이 가시화되기 시작했음을 보여주는 것이며, 앞으로 보다 높은 성능을 보이는 고분자 소재와 이러한 소재를 이용한 새로운 응용들이 나타날 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 198 (1977).
- [2] F. Garnier, R. Haijaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994).
- [3] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).
- [4] H. E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* **204**, 671 (2000).
- [5] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [6] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **395**, 257 (1998).
- [7] J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
- [8] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991).
- [9] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lglund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [10] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 402 (1998).
- [11] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **273**, 884 (1996).
- [12] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows,

- M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- [13] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **12**, 58 (2000).
- [14] P. Bross, J. Birgersson, N. Johansson, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **74**, 179 (1995).
- [15] Y. Gao, K. T. Park, B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **73**, 7894 (1993).
- [16] J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3084 (1999).
- [17] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **4**, 1337 (1996).
- [18] A. Issaris, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **38**, 2571 (1997).
- [19] B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, W. A. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 231 (1998).
- [20] H. Schoo, R. Demandt, *Philips J. Res.* **51**, 527 (1998).
- [21] K. M. Vaeth, K. F. Jensen, *Macromolecules* **31**, 6789 (1998).
- [22] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* **32**, 4925 (1999).
- [23] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao., *Adv. Mater.* **12**, 42 (2000).
- [24] H. Y. Chu, D.-H. Hwang, L.-M. Do, T. Zyung, J.-H. Chang, H.-K. Shim and A. B. Holmes, *Synth. Met.* **101**, 216 (1999).
- [25] H. Spreitzer, H. Becker, e. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo., *Adv. Mater.* **10**, 1340 (1998).
- [26] <http://www.cdtltd.co.uk>
- [27] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1433 (1989).
- [28] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1941 (1991).
- [29] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416 (1996).
- [30] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Macromolecules* **31**, 1099 (1998).
- [31] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 629 (1998).
- [32] K. Kaeriyama, "Synthesis and Properties of Poly(p-phenylene) and Its Derivatives", in *Photonic Polymer Systems*, D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser Eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, p.33.
- [33] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **31**, 2007 (1998).
- [34] E. P. Woo, W. R. Shiang, M. Inbasekaran, G. R. Roof, *US Patent* 5708130 (1998).
- [35] G. Klaerner, J.-I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J.-P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Chem. Mater.* **11**, 1800 (1999).
- [36] J. P. Chen, D. Markiewicz, V. Y. Lee, G. Klaerner, R. D. Miller and J. C. Scott, *Synth. Met.* **107**, 203 (1999).
- [37] J.-I. Lee, G. Klaerner, J. P. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller, *Proc. SPIE* **3623**, 2 (1999).
- [38] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **9**, 798 (1997).
- [39] G. Klaerner, M. H. Davey, W.D. Chen, J. Campbell Scott, Robert D. Miller, *Adv. Mater.* **10**, 993 (1998).
- [40] M. Pernius, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *Proc. SPIE* **3621**, 93 (1999).
- [41] J.-I. Lee, G. Klaerner, M. H. Davey, R. D. Miller, *Synth. Met.* **102**, 1087 (1999).
- [42] <http://www.research.philips.com/pressmedia/releases/9802e.html>
- [43] <http://www.uniax.com>