

## 기술 특 집

# 단분자 OLED재료의 개발현황

김윤희, 김형선, 안준환, 권순기\* (경상대학교 응용화학공학부 및 공학연구원 \*e-mail: skwon@gsnu.ac.kr)

## I. 서 론

인터넷으로 대표되는 정보의 네트워크화가 경이적인 속도로 진전되어 금후 10년 이내에 재택근무, 전자상거래, 원격교육, 전자행정, 정보가전, 위기관리정보, 물류 교통시스템 등이 정비됨과 동시에 경제, 의료, 교육, 행정, 교통, 물류, 문화 등의 광범위한 영역에 걸쳐 새로운 사회적 기반이 구축되고 산업구조도 크게 변화할 것으로 예측된다. 이러한 고도 정보화 사회가 도래함에 따라 가볍고 얇아 휴대가 간편하고 정보 처리속도가 빠른 표시장치의 개발이 필수 불가결해지고 있다. 지금까지의 음극선관(cathode ray tube: CRT)은 중량, 장치공간, 소비전력 등이 크기 때문에 본질적인 문제점을 안고 있으며 경박단소의 특징을 갖는 평판 디스플레이(FPD) 장치가 CRT로서는 해결하기 어려운 문제들을 해결할 수 있는 대안으로 대두되고 있다.

그 중 액정표시장치(LCD)는 가볍고 전력 소모가 적은 장점이 있어 평판 디스플레이로서 현재 가장 많이 사용되고 있으며 앞으로도 상당기간 수요 측면에서 강세를 유지할 것으로 예측된다. 그러나 LCD는 자체 발광소자가 아니라 수광소자이며 공정의 복잡성, 응답속도, 밝기, 대조비(contrast), 시야각, 그리고 대면적화 등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이를 개발하려는 노력이 활발하게 전개되고 있다.

새로운 평판디스플레이 중 하나인 유기전기발광소자(Organic Light Emitting Diode: OLED, 한국 및 국제 표준 용어로 확립됨)는 자체발광형이기 때문에 LCD에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하며 공정의 단순화가 가능하고 backlight가 필요하지 않기 때문에 경량박형이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하여 집중적인 연구개발 투자가 이루어지는 분야이다.

OLED의 구동 방법은 크게 수동형 matrix (PM) 및 능동형 matrix (AM) 둘로 나눌 수 있는데 PM 소자는 표시 영역이 양극과 음극에 의한 단순 매트릭스로 구성되어 있어 음극과 양극이 교차되는 부분에서 발광이 가능한 형태로 고 휘도가 요구되며 구동전압의 상승, 재료의 수명저하 등의 단

점을 갖고 있는 것으로 소형 및 저가 디스플레이 제작에 적절하며 이미 상용화가 시작되었다. 반면 AM 소자는 표시 영역의 각 화소에 스위칭용 TFT를 배치한 것으로 TFT LCD에서 TFT는 그대로 두되 액정(LC) 및 backlight, 편광판 등 부품들을 없애고 대신 아주 얇은 유기EL층을 형성한 것으로 아직 기술의 완성도는 떨어지지만 향후 PM에 비해 그 발전가능성이 뛰어나므로 활발히 연구되고 있다. 이와 같이 OLED는 진공이나 가스층 없이 기판과 얇은 막만으로 이루어진 고체 소자이며 또한 flexible substrate 위에도 제작 가능하다는 점에서 대부분의 경쟁 디스플레이 기술에 비해 커다란 장점을 갖고 있다.

OLED는 발광재료에 따라 저분자 OLED와 고분자 OLED로 나눌 수 있다. 단색 또는 멀티컬러(multi-color) 저분자 OLED는 이미 휴대폰 및 차량 탑재용 디스플레이로 판매되고 있으며 2002년 8월에 SNMD(Samsung-NEC Mobile Display)에서 휴대폰의 외부창에 장착된 1인치급 full color (256 color) 제품을 세계 최초로 양산하였다. SNMD는 2003년에 1인치 급으로 약 1,500 억원의 매출을 기록하였으며 최근 일본측 지분을 전량 인수해 회사명을 삼성OLED로 바꾸어 차세대 디스플레이 개발사업에 박차를 가한 결과 2004년 8월 세계 최초로 휴대폰 메인창의 1.7인치급 양산에 성공하였다. 대우일렉트로닉스도 OLED 분야 중소기업인 CLD사의 지분과 특허를 인수하여 OLED 분야로의 진출을 선언하여, 앞으로 2년 동안 360억원을 투자하여 2005년부터는 제품을 양산할 계획이다. LG전자는 지난 1월 디스플레이 사업본부에 OLED 사업부를 신설했으며, 오리온전기는 지난해 말부터 구미에 OLED 생산라인을 구축하고 있다고 밝혔다. SKC는 2005년까지 600억원을 투자해 천안공장에서 휴대전화용 1-2인치급 제품을 생산할 예정이며, 네오뷰 코오롱은 충남 홍성에 월 50만장 규모의 2인치 OLED 생산공장을 건설, 하반기부터 양산할 계획이다. 또한, 유기발광다이오드 디스플레이 기술 개발을 전문으로 하는 네스 디스플레이는 The Carlyle Group과 imGO를 포함한 4개 투자회사로부터 1천 5백만 달러를 유치하였다. 시장조사기관 디스플레이 리서치에 따르면 세계 OLED시장은 지난해 1703만대

(2억 6300만달러)에 불과했지만 2007년에는 1억4440만대 (27억9100만달러)로 시장이 커질 것으로 전망되고 있다. 고분자 OLED의 경우 단색의 경우 이미 Phillips에서 전기면도기에 적용한 제품을 양산하고 있으나 full color의 경우 상용화가 가능한 수준의 수명을 갖는 청색 물질과 양산 가능한 패터닝 기술을 확보하기까지는 상당한 시간이 더 소요될 것으로 예상된다.

단분자 및 고분자 OLED 재료 중 고분자 재료는 이 특집의 다른 부분에서 다루어질 예정이므로 본 원고에서는 유기합성이나 유기금속화학을 전공하는 화학자들이 보다 쉽게 접근할 수 있는 단분자 재료를 중심으로 재료의 특성 및 응용, 연구개발 동향 등에 관해 다루고자 한다.

## II. 본 론

### 1. OLED 단분자 재료의 분류와 기본 특성

OLED에 사용되는 단분자 재료는 OLED의 구조 또는 제조공정을 살펴보면 쉽게 파악할 수 있다.[그림 1] OLED는 투명 기판 위에 형성된 양극 위에 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공속박층, 전자전달층, 전자주입층, 음극을 순차적으로 형성하여 만든 샌드위치 구조로 되어 있다. 따라서 OLED 단분자 재료는 그 기능에 따라 정공주입 및 전달재료, 정공속박재료 또는 전자전달재료, 발광재료로 나눌 수 있으며 발광재료는 발광기구에 따라 단일항 여기상태에서 유래되는 형광재료와 삼중항 여기자에서 유래되는 인광재료로 나눌 수 있으며 발광색에 따라 청색·녹색·적색 발광재료와 보다 나은 천연색 구현을 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광재료로 구분할 수 있다.

OLED에 사용되는 모든 재료들의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며 가능하면 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리전이온도와 열분해온도에서 높은 열안정성을 나타내야 하며 소자 작동시 발생하는 Joule 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지하기 위해

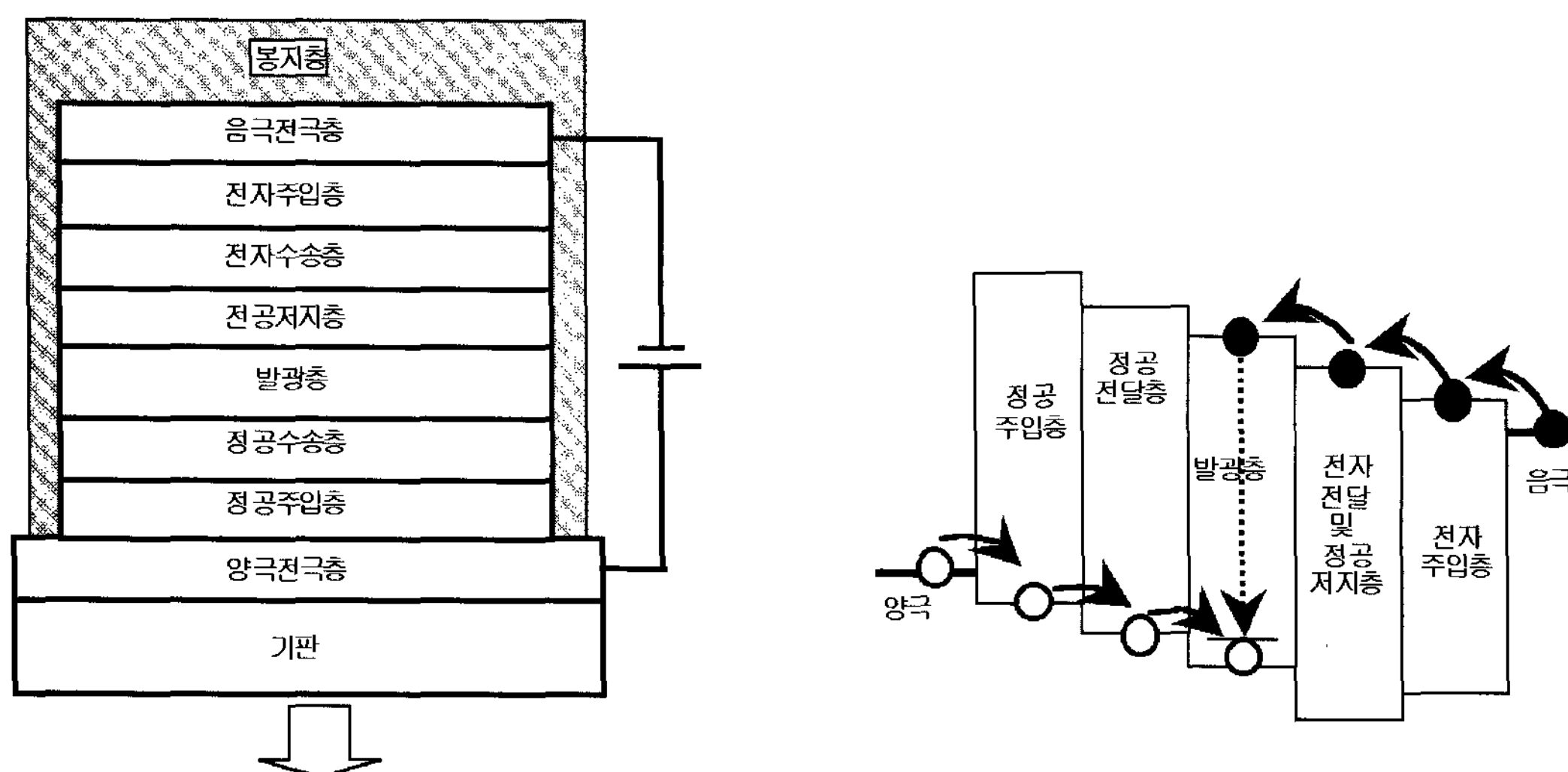
무정형이어야 하며 또한 인접한 다른 층과의 접착력은 좋은 반면 다른 층으로 이동하지 않아야 한다.

### 2. 정공주입 및 전달 재료

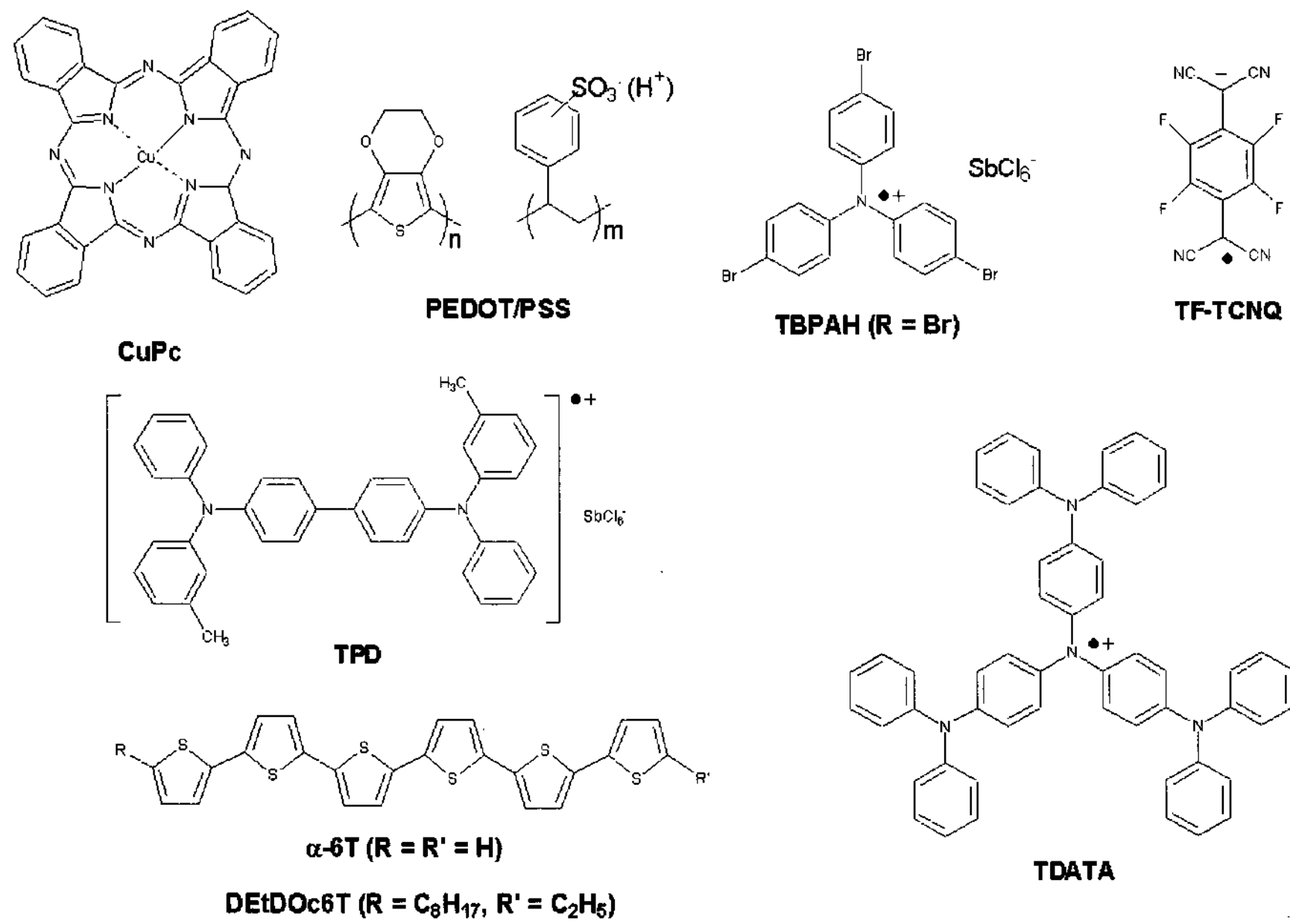
정공주입 재료는 양극으로부터의 정공주입을 용이하게 해주어 궁극적으로는 소자의 power efficiency를 개선시키며 device의 수명을 증가시키는 재료이다. 정공주입 장벽을 낮추기 위해서는 양극인 ITO(Indium Tin Oxide)와 이온화 에너지(ionization potential)가 비슷하고 ITO와의 계면접착력이 높아야 하며 외부양자 효율을 높이기 위해서는 가시광 영역에서의 흡수가 가능한 한 없어야 한다. 널리 사용되는 프탈로시아닌 구리(CuPc : Copper Phthalocyanine)는 열 및 산화안정성은 매우 높으나 가시광선영역에서의 흡수가 문제이다. 그 외에도 PEDOT/PSS로 알려진 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)의 경우나 FeCl<sub>3</sub>, iodine, tetra(fluoro)-tetra(cyano)quinodimethane (TF-TCNQ), tris(4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate (TBAHA)와 같은 산화제를 aromatic diamines이나 고분자 matrix에 분산시켜 사용하는 경우 이들은 ITO의 표면 roughness를 개선하며 열안정성 또한 증가시키는 장점은 있으나, 스핀주조(spin casting)를 사용하므로 진공증착을 주공정으로 하는 단분자계 유기전기 발광소자의 공정 적용에는 무리가 있다.[그림 2]

정공전달 재료는 정공을 쉽게 운반시킬 뿐만 아니라 전자를 발광영역에 속박함으로써 여기자(exciton) 형성확률을 높여주므로 정공전달 재료는 위에서 언급한 기본특성 외에도 정공이동도가 높은 물질이 바람직하다고 알려져 있다.

이 계통의 물질로는 높은 정공이동도 외에 주로 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼이 안정화될 수 있는 방향족 아민이 많이 사용되고 있으며, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine](TPD)는 현재까지 가장 잘 알려진 정공전달 물질로 정공이동도가  $1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 에 이르지만 유리전이온도가 60°C로 낮은



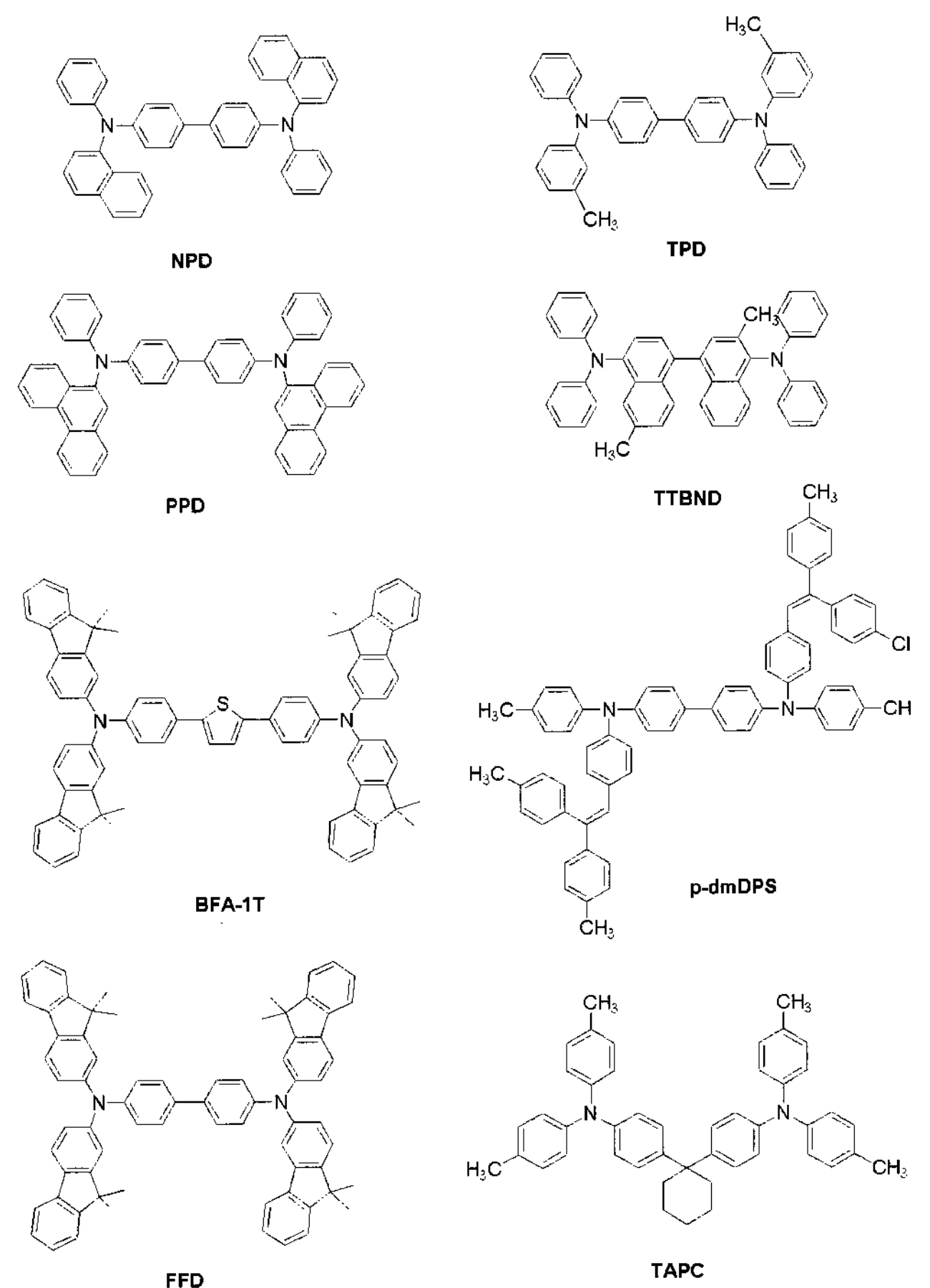
[그림 1] 유기전기 발광소자의 일반적인 구조 및 에너지 피와 발광 과정.



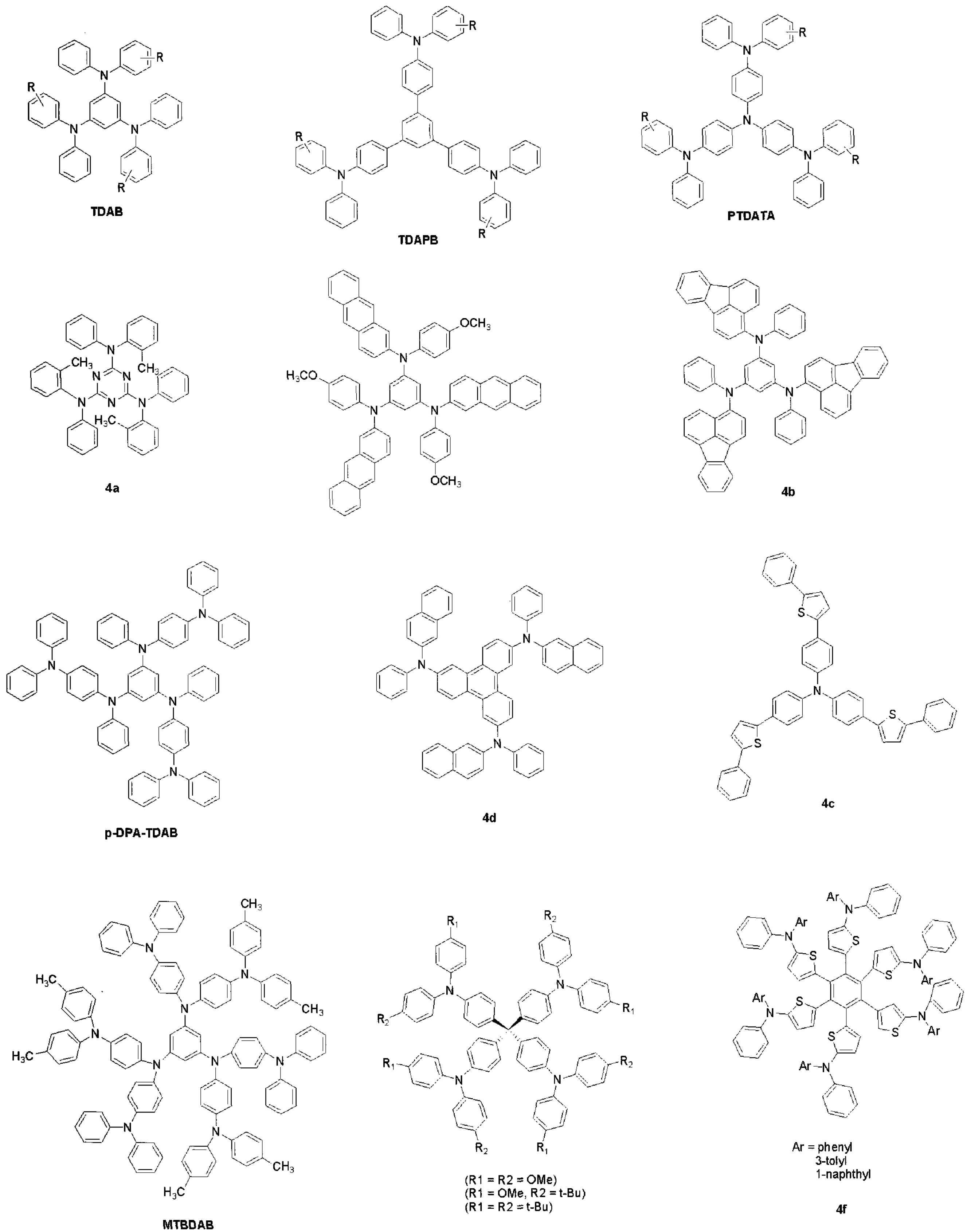
[그림 2] 정공주입 재료들

것이 단점이다. 그래서 지금까지의 연구개발 방향은 가장 중요한 특성인 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 증가시키는 방향으로 전개되어 왔다. 이런 개발방향에서 합성된 정공전달 물질을 분류하면 arylene diamine 유도체, starburst형 화합물, spiro기를 갖는 biphenyl diamine 유도체, 사다리형 화합물 등으로 분류할 수 있다. Arylene diamine 유도체의 경우는 radical cation의 안정화를 위하여 파이 전자밀도를 증가시키고 T<sub>g</sub>의 증가를 위하여 분자의 회전장벽을 높이는 방법으로 설계되었으며 대표적인 분자들이 [그림 3]에 나타나 있다. Naphthalene이 치환된 benzidine 유도체인 NPD는 TPD와 함께 전기발광소자의 정공전달재료로 가장 많이 쓰이는 재료이며 TPD 보다 열안정성이 우수하다. Fluorenyl을 포함하는 arylene diamine 유도체인 FFD는 165 °C의 T<sub>g</sub>와 4.1×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs의 높은 정공이동도를 갖는 것으로 보고되어 있으며, TAPC의 경우는 1.0×10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs의 높은 정공이동도를 나타내지만 T<sub>g</sub>는 78 °C로 비교적 낮은 것으로 알려져 있다. Starburst형 분자들은 무정형이면서 높은 유리전이온도를 가지며 필름의 박막 안정성을 증가시키도록 설계되었으며 core의 형태에 따라 benzene, triphenylamine, triphenylbenzene, triazine 유도체의 4가지 종류로 나눌 수 있다.[그림 4] 이 중 4a는 1.0×10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs에 이르는 높은 정공이동도를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Spiro기를 갖는 재료들의 경우 분자들이 90도로 뒤틀린 spiro 중심을 갖고 있는 것으로 무정형이면서 높은 유리전이온도를 갖고 있어 높은 정공 이동도와 개선된 발광 특성을 보이며 사다리형 화합물들은 그 구조로 인한 높은 회전 장벽 때문에 높은 유리전이온도를 가진다.[그림 5] 그 외에도 네스디스플레이에서 방향족 디아민 화합물과 4가산 무수물을 진공증착하여 폴리이미드 박막을 제조하는 건식공정(dry process)을 통하여 높은 박막안정성과 열안정성을 갖는 정공전달층의 제조를 보고하였으며 피렌이 치환된 카르바졸

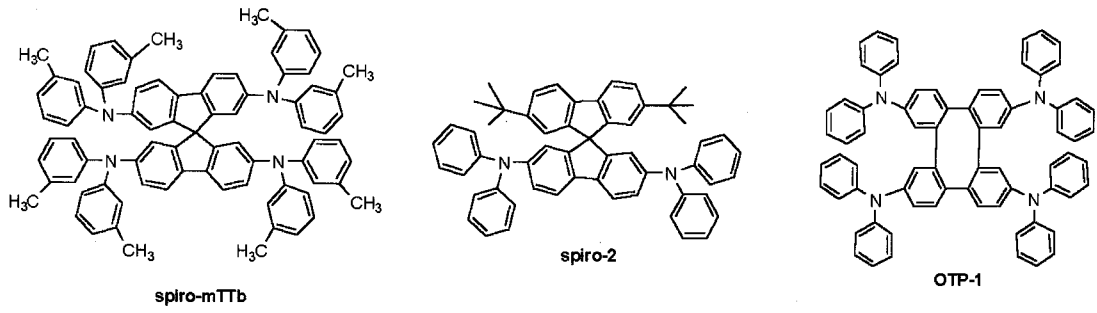
유도체나 디벤조크리센 유도체도 알려져 있다.[그림 6] 바람직한 정공전달재료는 쉽게 radical cation을 형성하고 적어도 섭씨 120도 이상의 유리 전이온도(T<sub>g</sub>)를 갖도록 설계되어야 한다.



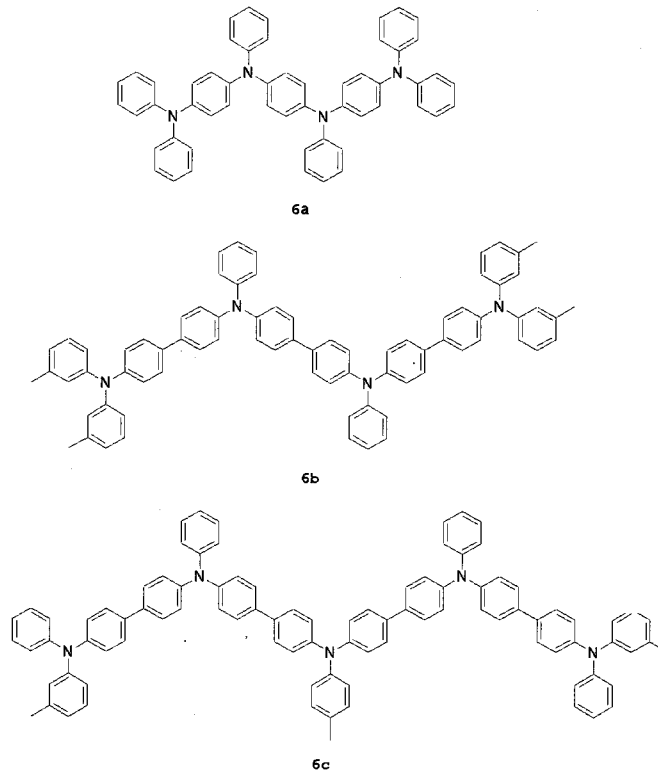
[그림 3] 아릴렌디아민 유도체들.



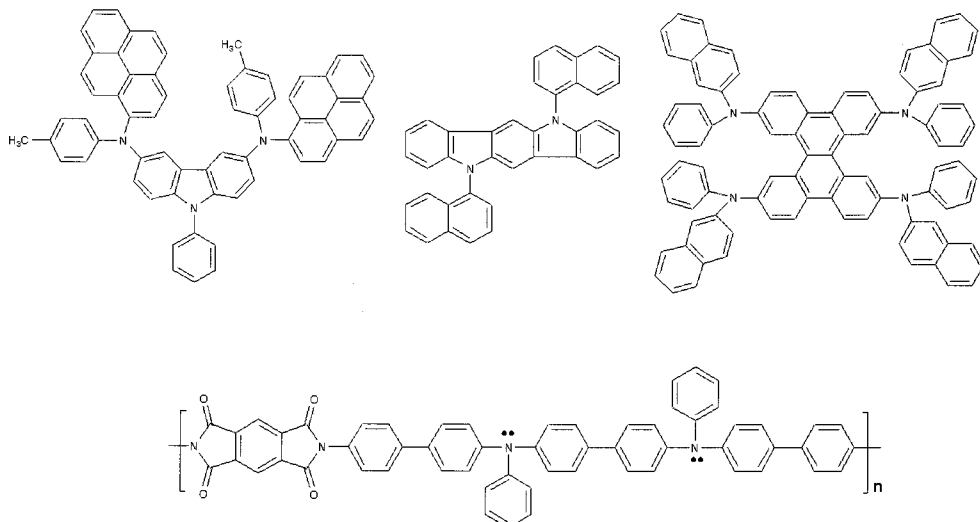
[그림 4] 스타버스트(starburst) 무정형 정공수송 재료들.



[그림 5] 스피로형과 사다리형 정공수송 재료들.



[그림 6] 선형 올리고머 정공수송 재료들.



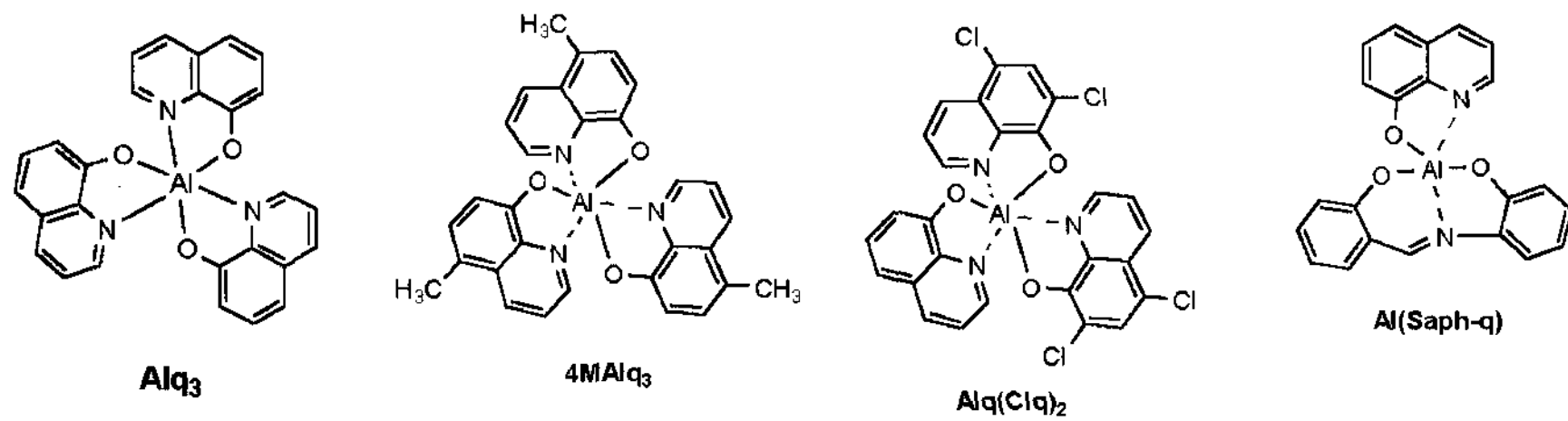
[그림 7] 기타 정공수송 재료들.

### 3. 전자 전달 및 전자 주입 재료

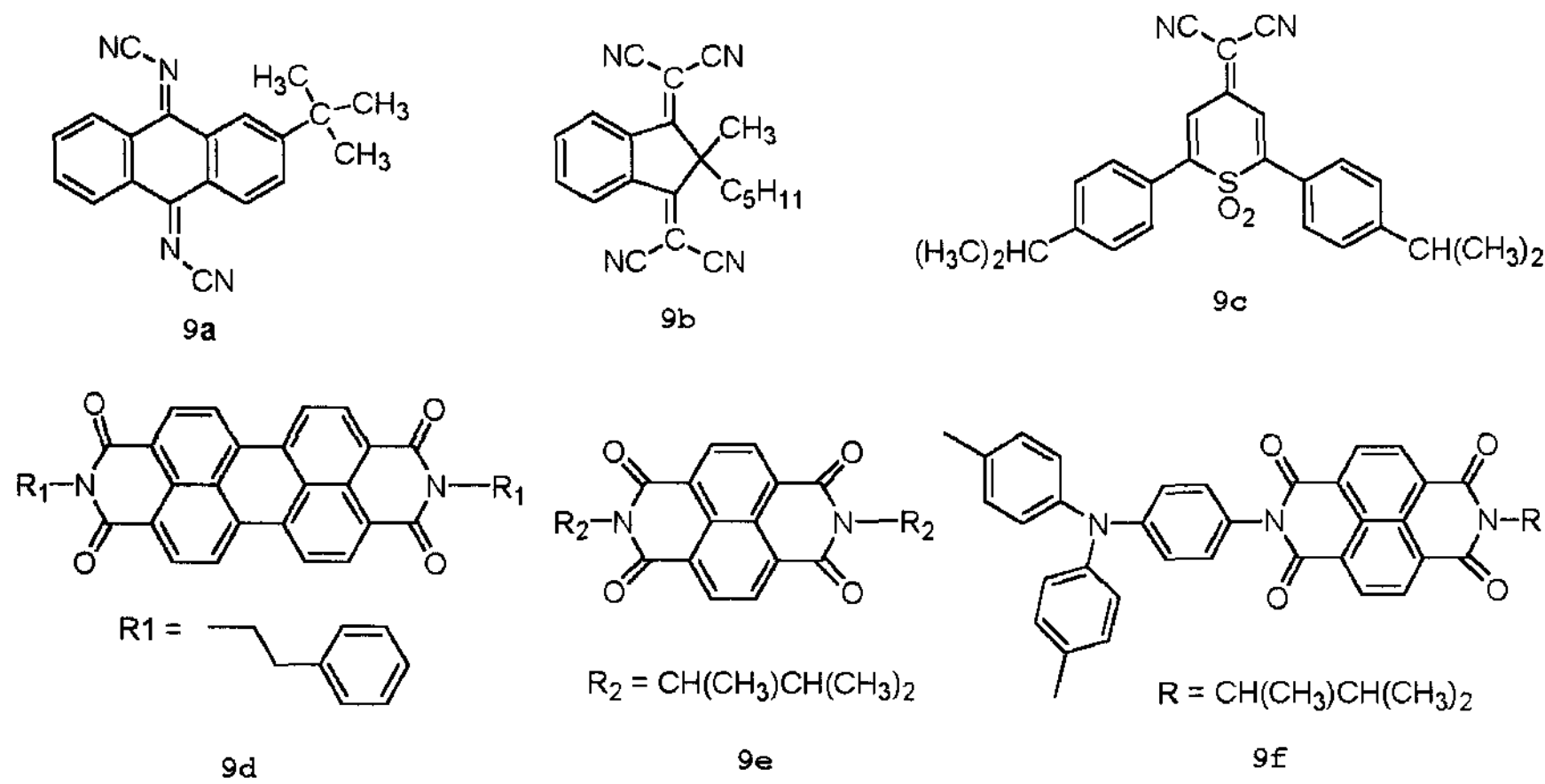
전자전달재료는 음극으로부터 전자가 주입되었을 때 생성되는 음이온 라디칼을 안정화할 수 있는 전자당김체를 보유하고 있는 화합물이나 전자를 잘 수용할 수 있는 금속화합물이 주로 사용된다.

금속화합물의 경우 상대적으로 전자 이동도가 우수하므로 많이 사용되고 있으며 그 중에서도 가장 많이 알려진 것이 안정성이 우수하고 전자친화도가 큰 Alq<sub>3</sub>를 들 수 있다.[그림 7] Alq<sub>3</sub>의 전자이동도는 time-off light(TOF) 방식으로 측정한 결과 1.4×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/Vs (정공이동도: 2×10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>/Vs)에 이르는 좋은 전자이동도를 가지고 있지만 다른

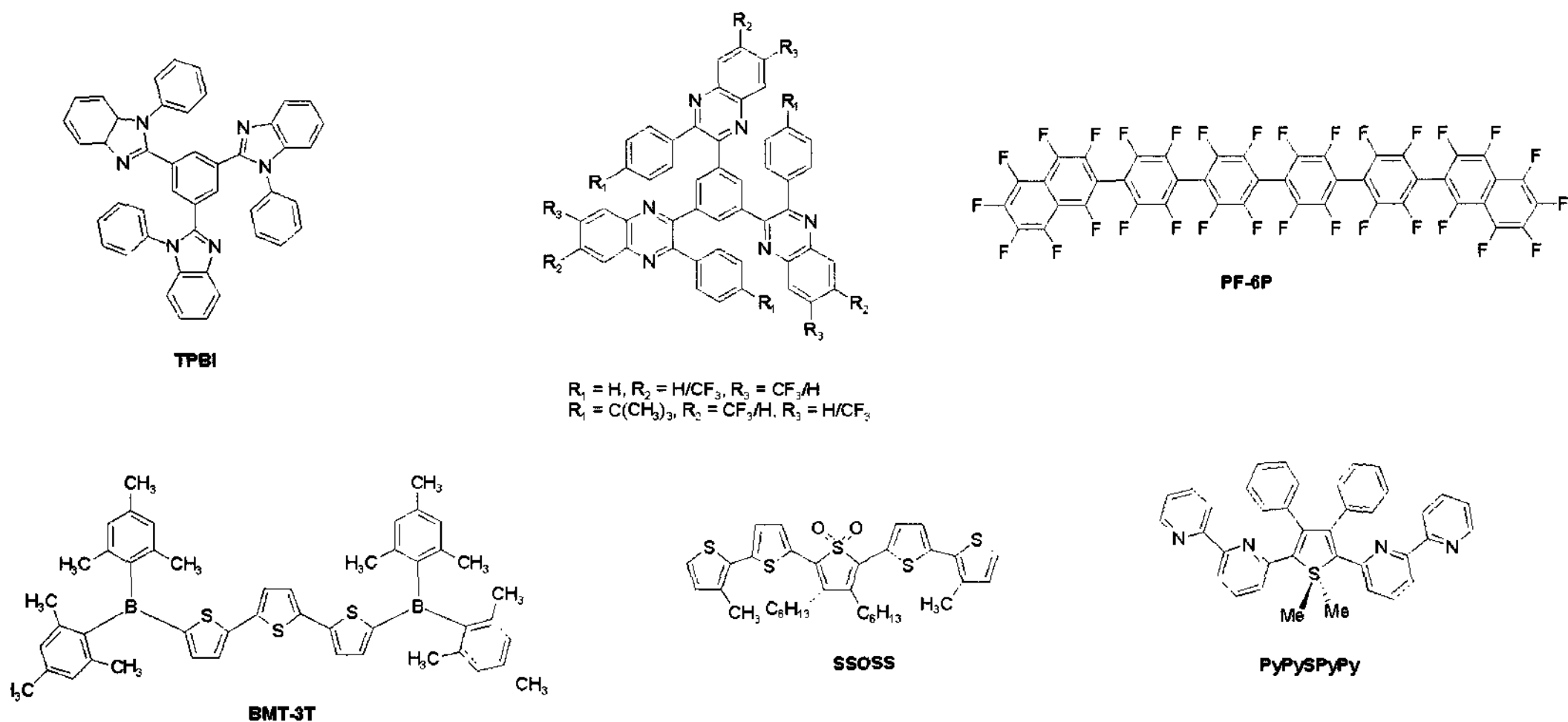
층으로의 이동이 문제가 되므로 다른 목적과 병행하여 음극과의 사이에 전자 주입층 또는 절연층을, 발광층과의 사이에 정공 속박층을 두는 경우도 있다. 정공 속박층의 경우 발광층에서 넘어오는 정공이 전자 전달층으로 넘어가지 못하게 제어하는 기능을 가져야 하므로 이온화 포텐셜이 최소한 발광층보다 0.5eV 정도 큰 것이 바람직하며 전자 전달층으로부터 전자를 받아서 발광층에 전달해야 하므로 전자친화도 역시 발광층과 전자전달층의 중간값을 갖는 것이 좋다. 전자 전달 재료 중에서 전자당김체를 갖는 재료들의 경우 이런 기능을 동시에 갖고 있는 재료는 [그림 11]의 PBD 및 그 유도체 등이 있다. 전자주입층용 유기 단분자 재료는 특별히 없으며 주로 전달층용 단분자 물질과 음극용 금속을 혼



[그림 8] Alq<sub>3</sub>와 그 유도체들.

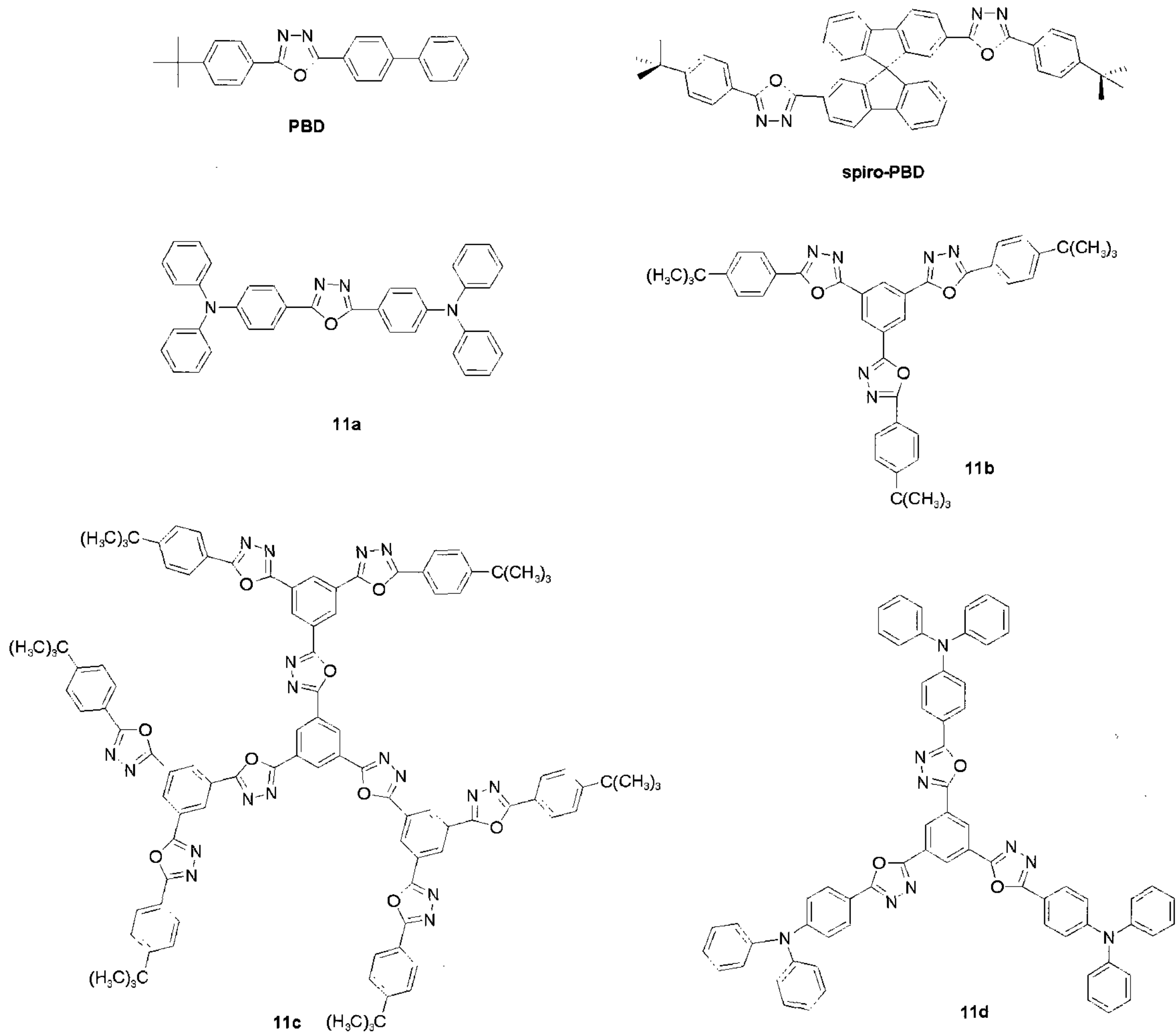


[그림 9] 전자수송재료로 사용되는 시아노 화합물과 perylene과 naphthalene diimide 유도체들.



[그림 10] 새로운 전자수송 재료들.





합하여 사용하는 방법과 LiF 등과 무기물을 주로 사용하고 있다.

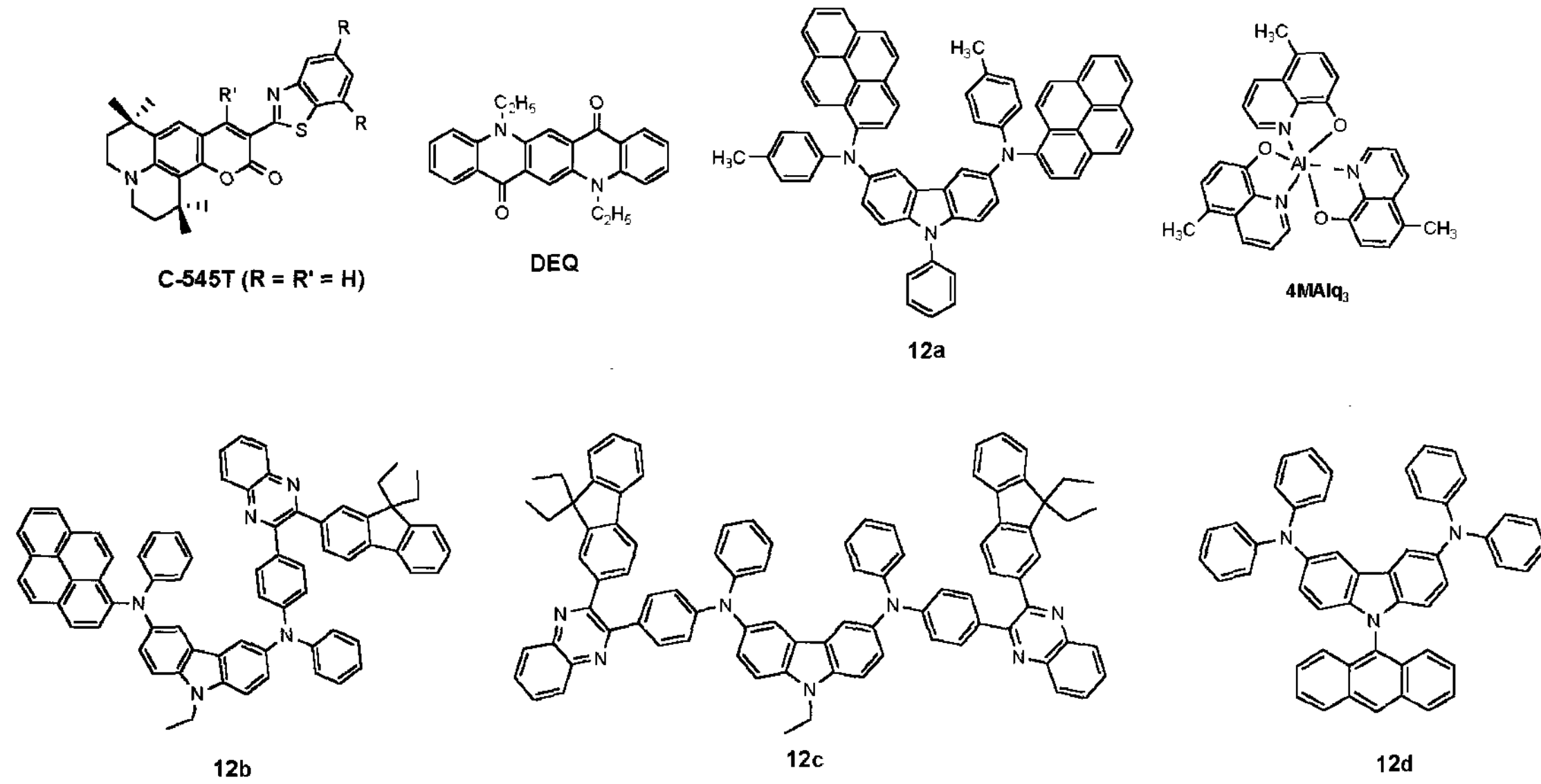
전자당김체를 보유하고 있는 화합물로는 시안기·옥사디아졸, 트리아졸과 같이 공명에 의해 전자를 잡아당기는 작용기를 포함하고 있는 화합물들이 있는데 대표적으로 전자 전달과 정공 속박의 역할을 하는 2-biphenyl-4-yl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), spiro-PBD, 여러 개의 imidazole 고리를 갖는 방향족 화합물, perylene 혹은 naphthalene diimide 유도체, boron 화합물과 같은 전자당김체를 갖는 oligothiophene, perfluorinated oligo-p-phenylene, 그리고 2,5-diarylsilole 유도체들이 알려져 있다. [그림 9]는 시안기를 포함하는 전자전달재료 및 perylene 및 naphthalene diimide 유도체의 구조식을 나타낸 그림이다. 이들 중 9c는  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전자이동도와  $120^\circ\text{C}$ 의  $T_g$ 를 가지고 있는 것으로 보고되어 있으며 perylene diimide 유도체는  $4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 이르는 높은 전자이동도를 나타낸다. [그림 10]의 TPBI와 PF-6P는 금속화합물인  $\text{Alq}_3$ 보다도 효과적인 전자전달 성질들을 보인다고 보고되고 있으며 PyPySPyPy의 경우 실용화에 관한 가장 중요한 성질인 소자의 장기안정성을 크게 증가시킨다고 알려져 있다.

## 4. 발광재료

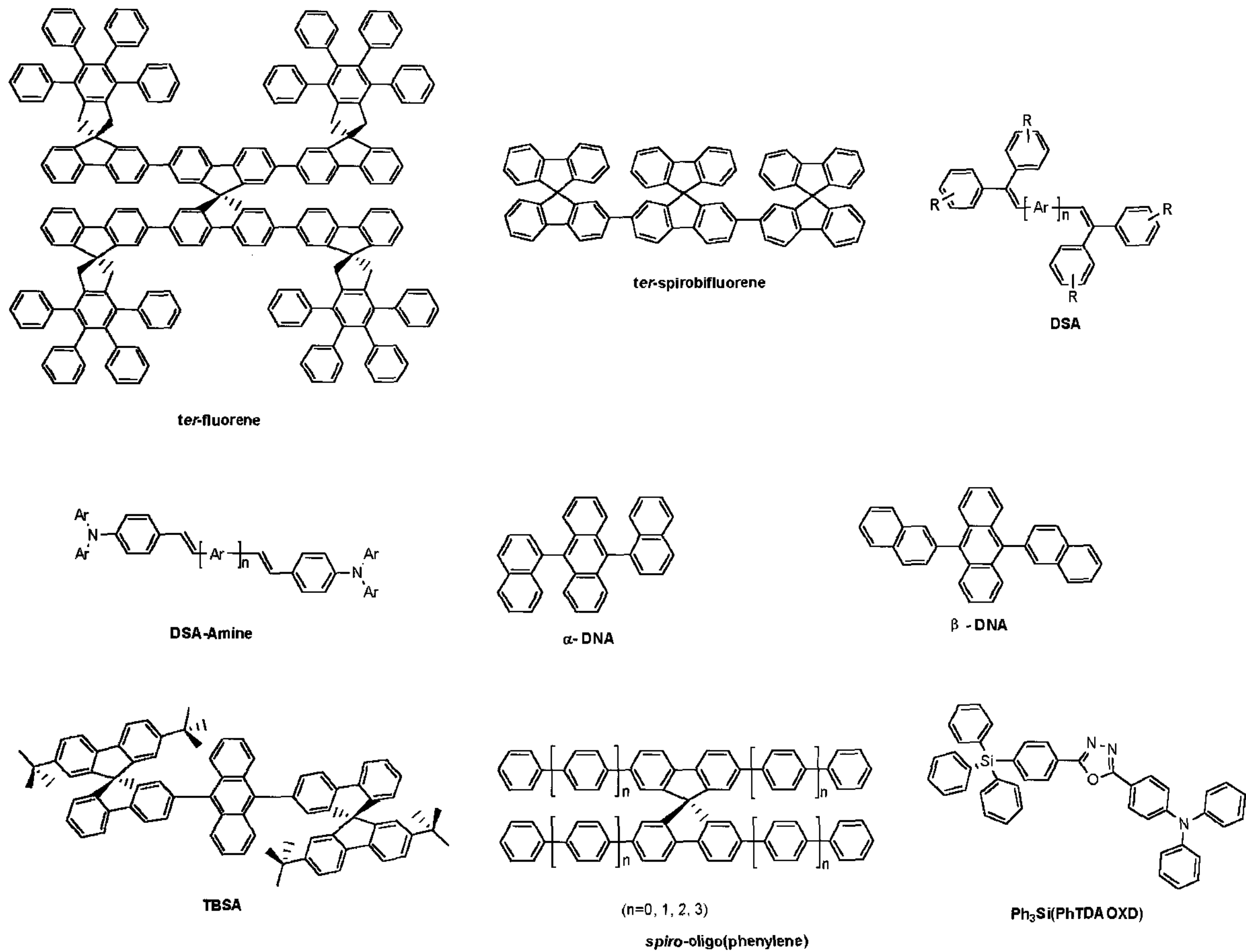
일반적으로 발광재료는 빛의 삼원색인 적색·녹색·청색만 있으면 우리가 원하는 거의 모든 색을 발현할 수 있으나 빛을 혼합하는 경우 흰색에 가까워져 색도가 떨어지는 경우가 있으므로 완벽한 full color 구현을 위해서는 노란색과 주황색을 구비하는 것이 좋다. 또한 발광재료로 한 물질만을 적용하는 경우 색순도와 발광효율이 떨어지는 단점이 있으므로 host의 발광스펙트럼과 dopant의 흡수스펙트럼이 일치하는 host/dopant계를 이용하여 dopant 단독으로 사용하였을 때 보다 색순도와 발광효율을 증가시키는 경우도 많이 보고 되고 있다. 최근 삼중항 여기상태가 발광감쇄를 일으키는 고효율 인광재료의 개발도 활발히 이루어지고 있다.

### 1) 녹색발광재료

현재 사용되고 있는 전기발광재료 중 가장 먼저 개발된 재료로 실용화에 충분한 발광특성을 나타내고 있는 재료가 녹색발광재료인  $\text{Alq}_3$ 다.  $\text{Alq}_3$ 는 87년 코닥에서 발표한 재료로 발광특성은 최대효율이  $15 \text{ cd/m}^2$  이상이며 이들 유도체 중 4-위치에 메틸이 치환된 변형된  $\text{Alq}_3$ (4-MAlq<sub>3</sub>)가 가장 발광효율이 높은 것으로 알려져 있다. 이 외에도  $\text{Alq}_3$ 에 도



[그림 12] 녹색형광 도판트 재료들



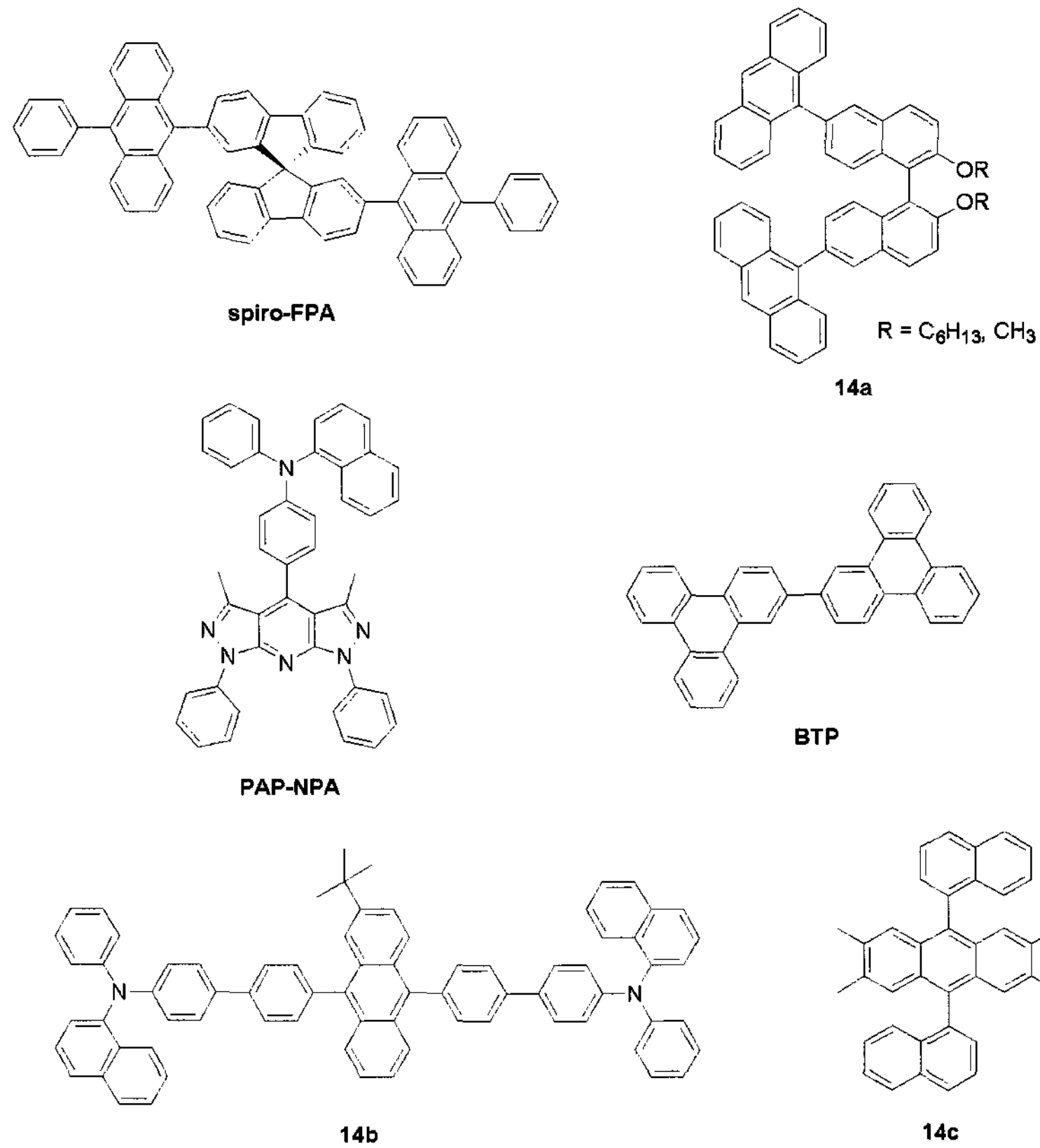
[그림 13] 청색 발광 재료들.

평해서 사용하는 C-545T 로 알려진 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H, 5H, 11H-[1]benzo-pyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one과 그 유도체들과 Quinacridone유도체들이 알려져 있으며 최근 카르바졸 유도체들도 많이 보고되고 있다.[그림 12]

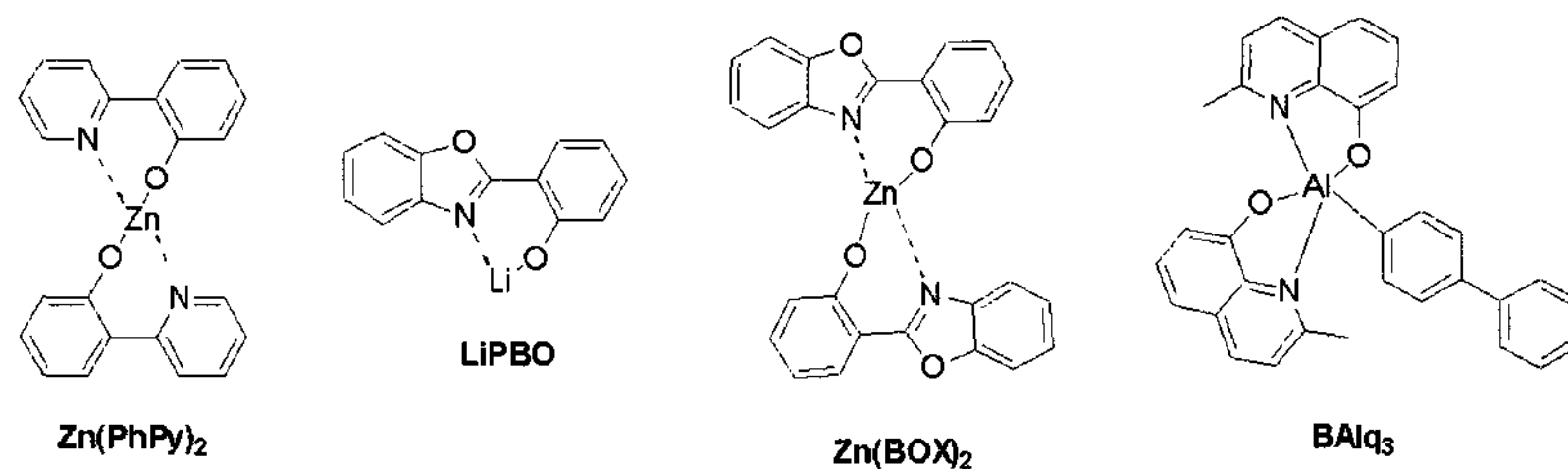
## 2) 청색발광재료

청색 발광재료로서는 아래와 같은 구조의 화합물들과 유기금속화합물들이 알려져 있으나 가장 효율이 좋다고 알려진 재료가 Idemitsu의 디스트릴(distryl)화합물이다. 알려진 구조로는 DPVBi가 있으나 Modified-DPVBi계 화합물





[그림 14] 청색발광 재료들.



[그림 15] 유기 금속 청색발광 재료들.

이 발광특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다. 디스트릴 화합물을 호스트로 아민이 치환된 디스트릴아릴 화합물을 게스트로 한 host/guest 소자의 경우 발광효율이 6lm/W이고 발광 수명이 30000시간 이상이나 시간에 따라 색순도가 급격히 떨어지는 단점을 가지고 있으나 최근 소자 구조의 최적화로 많이 개선되고 있다.

[그림 13]에 소개된 바와 같이 무정형 청색 발광 재료로 정공전달재료에서 소개된 2,5-bis[4-[bis-(9,9-dimethyl-2-fluorenyl) amino]phenyl]thiophene (BFA-IT), spiro-oligo (p-phenylene), 9,10-bis[(2'',7''-t-butyl)-9',9''-spirobi-fluorenyl]anthracene (TBSA), terfluorene, triphenylsilyl 이 치환된 PhTPAOXD 등이 있으며 특히 TBSA 재료 같은 경우 기존의 재료에 비해 가장 좋은 색순도를 보였다. 그 외에 현재까지 개발된 유기 청색 발광재료로는 아래 구조와 같은 화합물들이 있는데 특히 biaryl 화합물인 BTP의 경우 TPD를 정공전달물질로 TPBI를 전자전달층으로 사용한 디바이스에서 최대 발광효율이 5.5 V에서 4.0 cd/A로 측정되

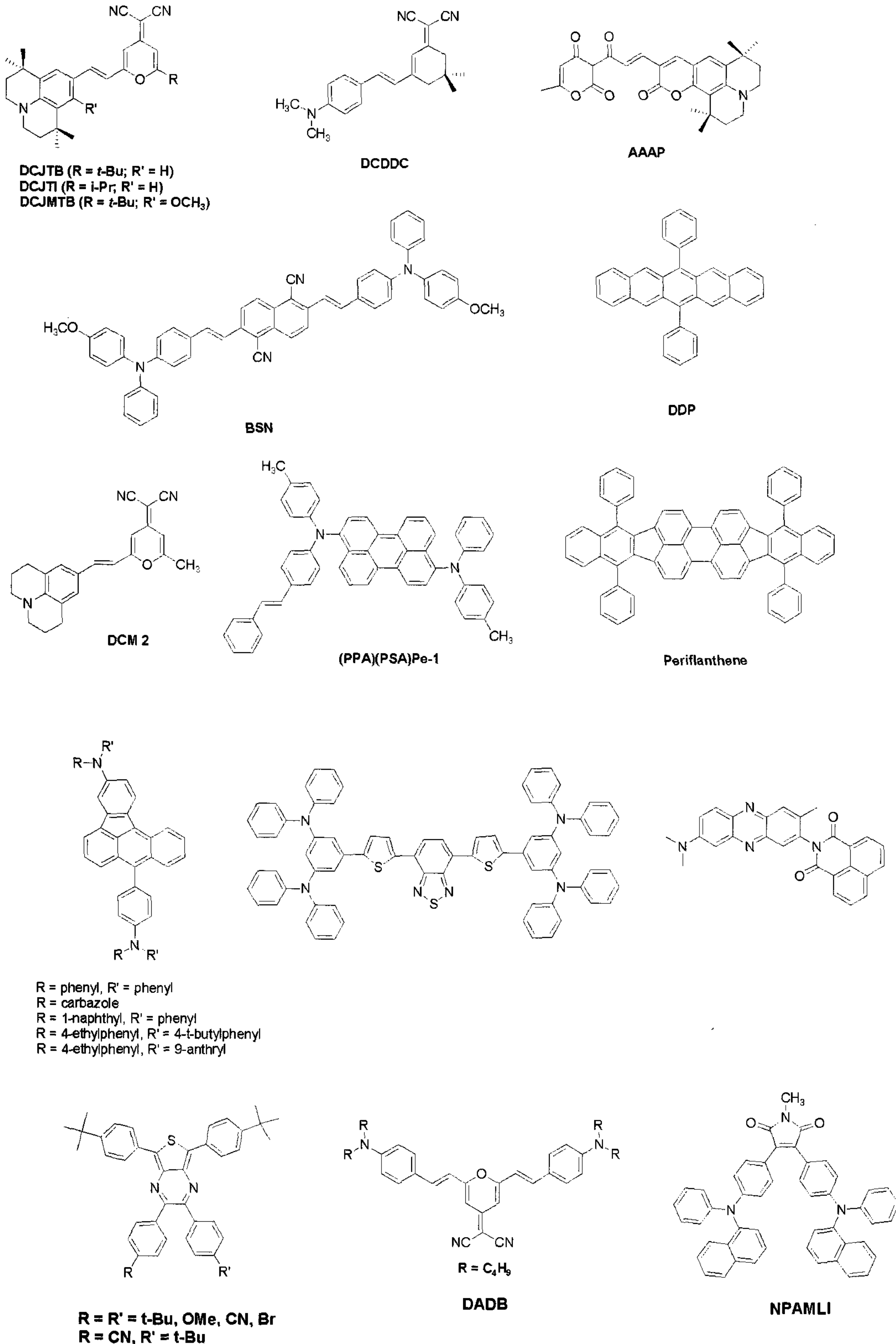
었고 색좌표가 (0.14, 0.11)인 것으로 보고되었다. 그 외 PAP-NPA와 최근에 발표된 spiro-FPA의 경우 비교적 좋은 색순도[(0.15, 0.11), (0.16, 0.14)]에서 각각 2.67 cd/A와 2.76 cd/A의 효율을 나타내는 것으로 보고되어 있으며 소니의 13인치 시제품에서 사용한 청색 발광 재료는 구조가 알려지지 않았지만 현재까지 보고된 재료보다 색순도를 고려한 발광효율 면에서 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 유기 청색 발광재료는 색순도 및 효율의 장기적 안정성에 문제가 있어 아직까지는 장수명을 요구하는 대면적 디스플레이의 실용화에 충분한 수명을 갖지 못하는 단점이 있어 연구 개발이 시급한 부분이다.

한편 유기금속화합물계 청색 발광물질도 일본과 우리나라 기업을 중심으로 많이 발표되고 있다.[그림 15] 그러나 이들은 화학적 안정성의 결여, 정제의 어려움, 낮은 색순도 특히 고휘도시 넓은 발광파장대로 인한 백색화 등의 단점을 가지고 있다.

3) 적색발광재료

적색 발광재료는 본질적으로 낮은 발광효율(예 : 형광양자 효율이 100%라 할지라도 620 nm, 5 V에서 효율이 5 lm/W 밖에 되지 않음), 고농도 시 확장된 파이전자를 통한 분자간

상호작용에 의한 발광감쇄(quenching)효과, 넓은 발광대역으로 인한 색순도의 저하 등의 단점을 갖고 있다. 그러나 이러한 문제점들도 rigid 구조의 신규재료 개발, host/dopant 계를 적용한 효율적 에너지 전이 및 희박효과를 통하여 이들 문제점들을 개선함으로써 최근에는 가장 실용화에 근접

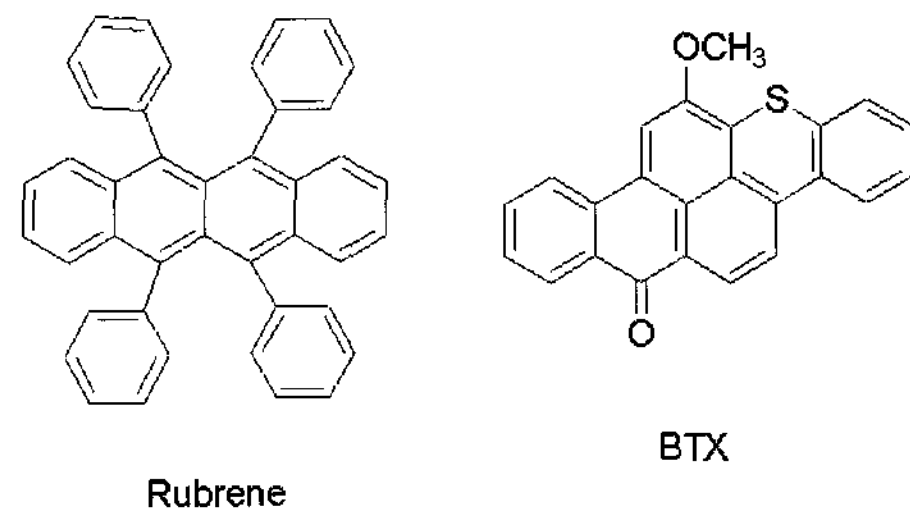


[그림 16] 일반적인 적색형광 도판트 재료들.

한 재료로 평가받고 있다. 적색 발광재료의 경우 미국의 Kodak과 일본의 Mitsubishi, Sony 등 일본 회사를 중심으로 개발결과가 보고되고 있으며 가장 널리 알려진 것으로 Kodak사의 DCJTB 도판트가 있으며 DCJTB 와 함께 황색 발광물질인 Rubrene, 청색발광물질인 NPD를 도판트로 같이 쓸 경우 더 향상된 발광효율을 가진다는 것이 보고되었다.

그 외에 알려진 적색 발광 물질들을 살펴보면 3-(dicyanomethylene)-5,5-dimethyl-1-[(4-dimethylamino)styryl]cyclohexene (DCDDC), 6-methyl-3-{3-(1,1,6,6-tetramethyl-10-oxo-2,3,5,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-azabenzode]anthracene-9-yl) acryloyl}pyran-2,4-dione (AAAP), 6,13-diphenylpentacene (DPP)와 3-(N-Phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylene [(PPA) (PSA) Pe-1] 등이 있다.[그림 16]

Sony사에서 보고한 1,1'-dicyano-substituted bis-styrylnaphthalene (BSN) 유도체들은 좋은 박막 특성과 높은 열안정성을 보였으며 non-doping 소자 제작시에도 높은 발광효율과 좋은 색좌표를 가지는 것으로 알려져 있다. 최근 thieno-[3,4-b]-pyrazine 유도체와 benzo[a]aceanthrylene 유도체가 효율 및 색순도에서 우수한 발광효율을 보이는 것으로 보고되어 있으며 여러 가지 DCM 유도체와 유사체인 isophorone 유도체도 개발되었다. 최근 우리나라의 LG Elite에서 개발한 적색발광재료는 구조는 발표되지 않았으나 색순도, 수명 특성면에서 지금까지의 재료보다 훨씬 우수한 것으로 알려져 있다. 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 적색발광재료는 Kodak의 DCJTB이나 아직까지 650 nm에 이르지 못하는 최대발광파장, 넓은 발광영역으로 인한 낮은 색순도, 낮은 발광효율 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서는 파이전자의 공액구조는 그대로 유지하면서 분자간 상호작용이 최소화되는 재료의 개발이 필요하다.



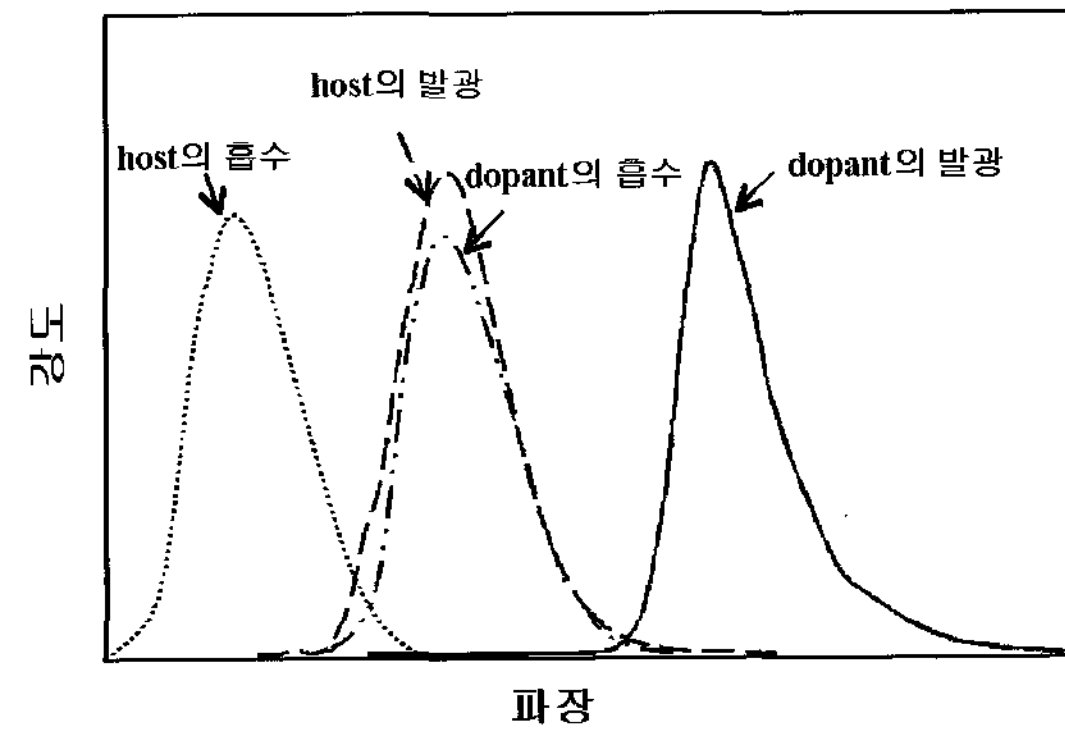
[그림 17] 황색과 오렌지 발광 재료들.

4) 황색 및 주황색 발광재료

황색 및 주황색 발광재료로는 많은 유기 및 유기금속화합물이 개발되었으며 그 대표적인 황색 발광재료는 미쓰비시 화학의 rubrene이며 주황색 발광재료는 BTX다.[그림 17]

5) Host/Dopant간 에너지 전이를 사용한 발광 재료

발광물질로 하나의 물질만을 사용하는 경우 분자간 상호작용에 의해 최대 발광파장이 장파장으로 이동하고 장파장에서의 둔덕 피크가 생겨나 색순도가 떨어지거나 분자간 상호작용에 의한 발광감쇄효과로 효율이 떨어지게 되므로 색



[그림 18] 이상적인 host-dopant 계.

[표 1] host-guest 발광 시스템

	B	G	Y	Or	R
Host	<p>TDK Idemitsu</p> <p>DPVBi Idemitsu</p>	<p>Alq-family Kodak</p> <p>Alq3 Gaq3</p> <p>modified Alq3 → Red shift → Gaq3</p>			
Dopant	<p>Perylene Kodak</p> <p>distyrylbiphenyl Idemitsu</p>	<p>quinacridone Pioneer</p> <p>DPT Mitsubishi</p>	<p>rubrene Mitsubishi</p>	<p>BTX Mitsubishi</p>	<p>ABTX Mitsubishi</p> <p>DCJTB Kodak</p>

순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광효율을 증가시키기 위해 host/dopant계를 많이 사용한다. 이상적인 host/dopant 계는 host의 발광스펙트럼과 dopant의 흡수스펙트럼이 일치하여 host에서 dopant로 에너지 전이가 잘 일어나는 system이나 일반적인 경우 약 1/3 이상의 겹침만 있어도 에너지 전이가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.

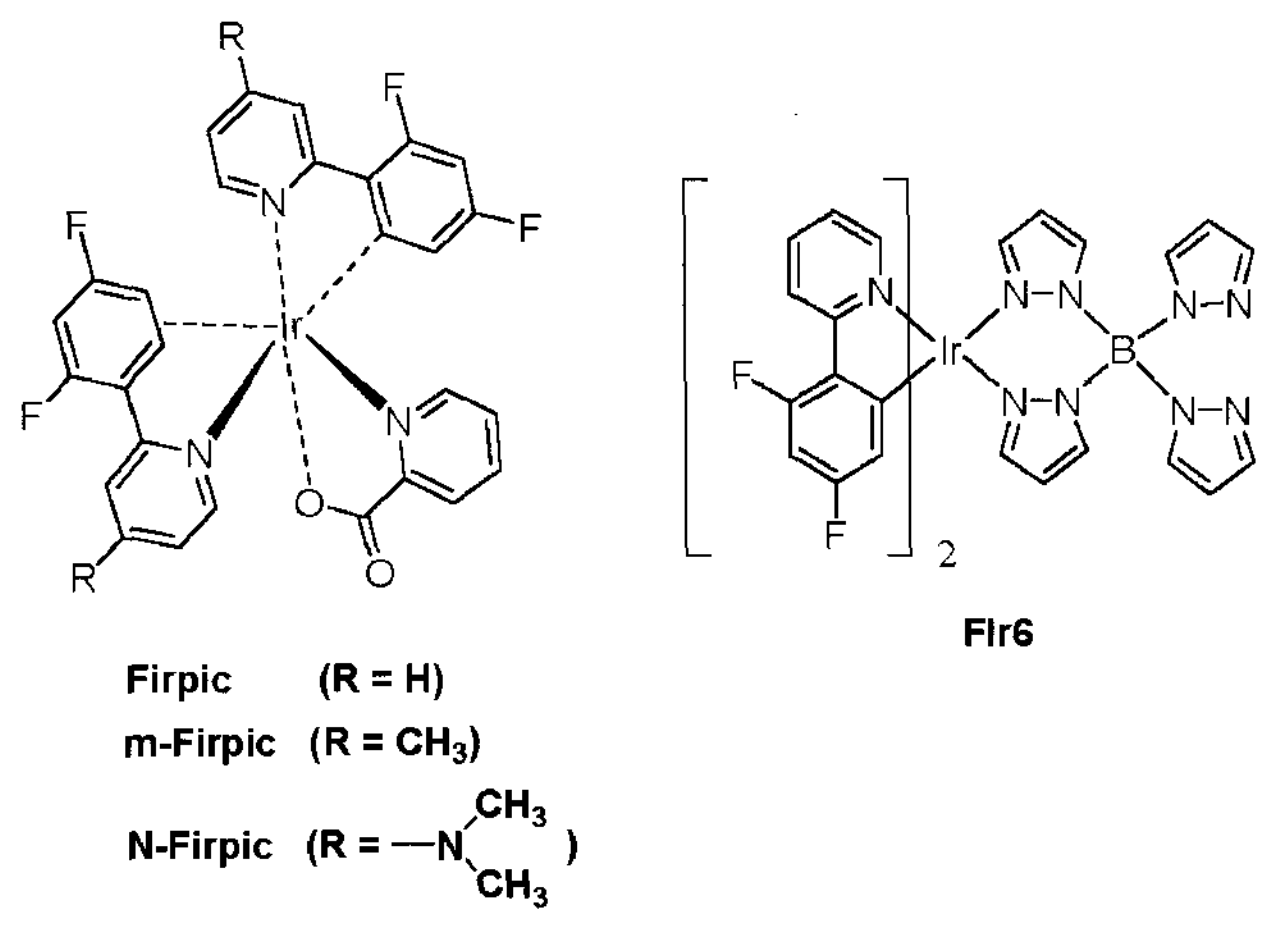
특히 적색 유기 EL의 경우 앞에서 일부 소개된 바와 같이 host/dopant계가 많이 사용되고 있으며 최근에는 적색 뿐 아니라 청색, 녹색, 주황색 유기 EL에서도 host/dopant 계를 많이 사용하고 있으나 순청색의 경우 아직까지 적합한 host 물질이 없어 많이 사용하고 있지는 않다. 대표적으로 알려진 host/dopant 발광 시스템을 정리하면 표 1과 같다.

6) 인광발광재료

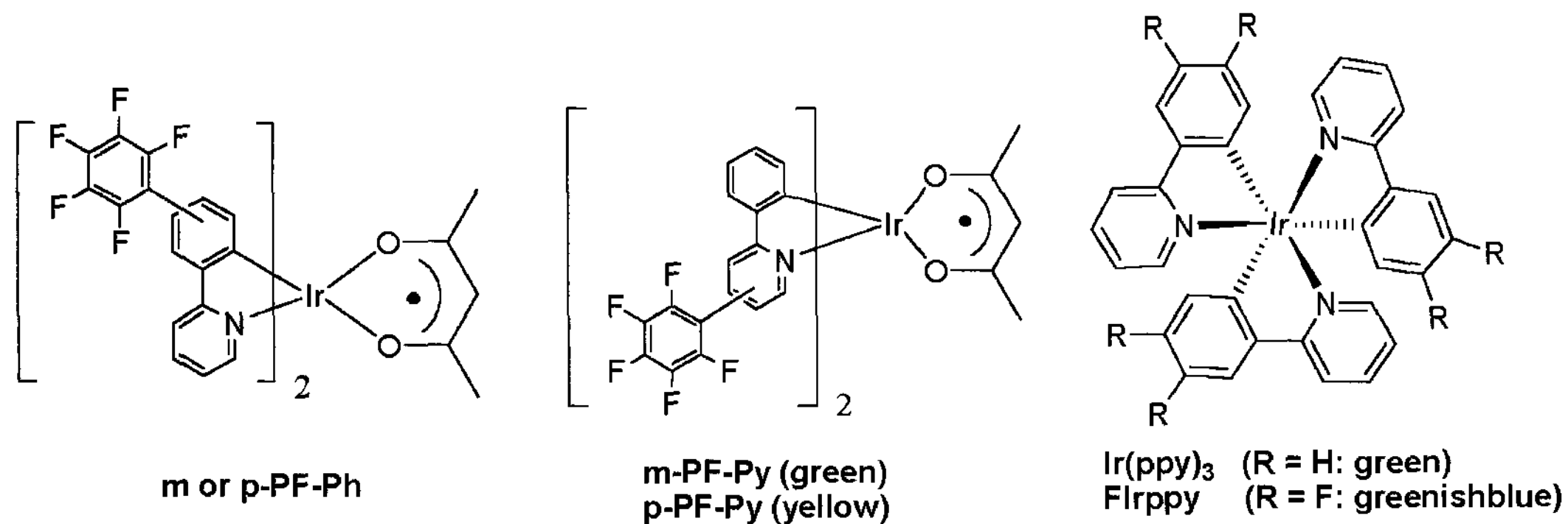
화합물내에서 전자의 여기상태는 일중항 상태와 삼중항 상태가 있다. 일중항 상태의 확률은 4분의 1이며 삼중항 상태의 확률은 4분의 3이다. 일중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 것이 형광이며 삼중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 것이 인광이다.

그러므로 형광을 이용한 발광재료의 내부양자효율의 한계치는 25%이고 인광을 이용한 발광소자의 내부양자효율 한계치는 75%이다. 또한 여기된 삼중항 상태에서 여기된 일중항 상태로 에너지 전이가 일어나는 체계에서는 내부양자효율의 이론적 한계치가 100%에 달한다.(최근 형광을 이용한 소자의 경우에도 내부발광효율이 25%를 초과하는 경우가 보고 되고 있는데 이 경우 분자가 큰 cross sectional area를 가져 일반적인 형광의 경우 비발광감쇄를 일으키는 삼중항 여기상태가 발광감쇄를 일으킨다고 설명하고 있다.) 이러한 점을 이용해 발광효율을 개선한 발광재료가 인광발광재료이다. 인광재료로는 일중항 또는 삼중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로의 계간 전이(intersystem crossing) 또는 에너지 전이가 잘 일어나는 원자번호가 큰 전이금속이 중심원자로 있는 유기금속화합물이 바람직하다. 현재까지 알려진 재료로는 이리듐(Ir), 백금(Pt), 유로피움(Eu), 터비움(Tb)계 화합물 등이 있다. Eu이나 Tb계 화합물들의 경우 스펙트럼의 폭이 매우 좁아 우수한 색상을 보이나 고휘도를 내기 어려우며 안정성이 낮아 진공증착이 어려우며 전하이동도가 낮아 효율이 떨어지는 단점이 있다. 프린스턴대

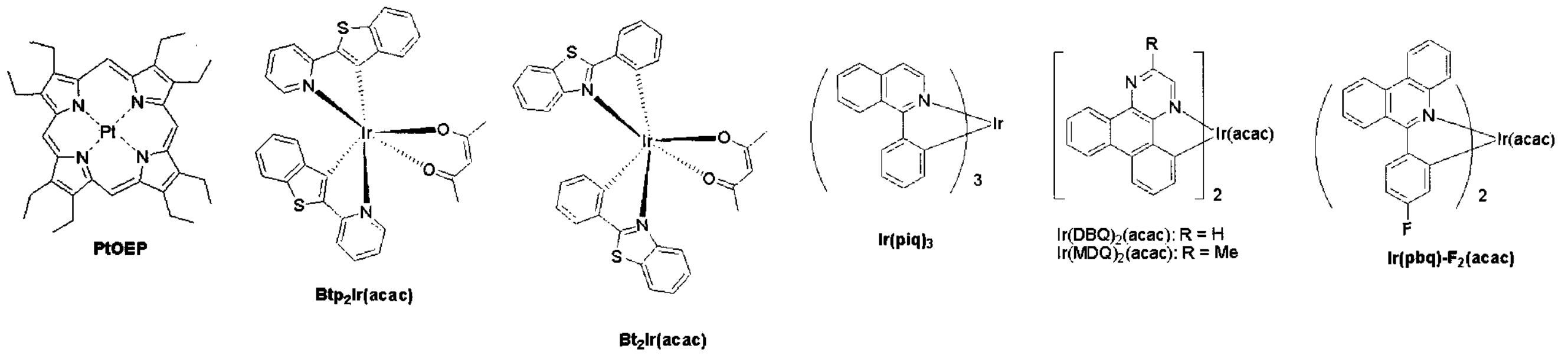
학에서 개발된 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-12H,23H-porphyrine platinum(II) (PtOEP)는 적색이며 매우 우수한 열안정성을 나타내고 발광대역폭이 좁아 색순도가 높은 장점이 있으나 긴 인광 수명으로 인하여 높은 전류밀도에서 삼중항-삼중항 소멸이 일어나 효율과 휘도면에서 문제가 있는 것으로 보고되고 있다. 또 이리듐계 유기금속화합물의 전기인광은 UCLA와 프린스턴 대학의 공동연구팀에 의해 처음 보고되었으며 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium Ir(ppy)<sub>3</sub>의 경우 높은 발광효율인 40lm/W 이상을 나타낸다고 보고되었는데 최근 정공과 exciton blocking 층으로 starburst perfluorinated phenylene을, 정공 전달물질이면서 host물질로 4,4',4''-tris(N-carbazoyl)triphenylamine을, Ir(ppy)<sub>3</sub>을 dopant로 사용한 경우 문턱 전압이 2.4V 이고 발광효율이 72lm/W로 매우 좋은 특성을 보이나 수명에서는 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 인광을 이용한 full color의 소자 구현을 위해 적색 인광물질인 bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N, C<sup>2'</sup>)iridium(acetylacetonate) (Btp<sub>2</sub>Ir(acac))과 청색 인광 물질인 fac-tris[2-(4,5'-difluorophenyl)pyridine-N, C<sup>3'</sup>]iridium(III) (FIrppy)이, 황색물질인 bis(2-phenylbenzothiozolate-N, C<sup>2'</sup>)iridium(acetylacetonate) (Bt<sub>2</sub>Ir(acac))가 보고되었다.[그림 21] Thompson 그룹과 UDC가 공동으로 개발한 FIrpic는 발광효율과 색순도가 개선된 결과를 보인다



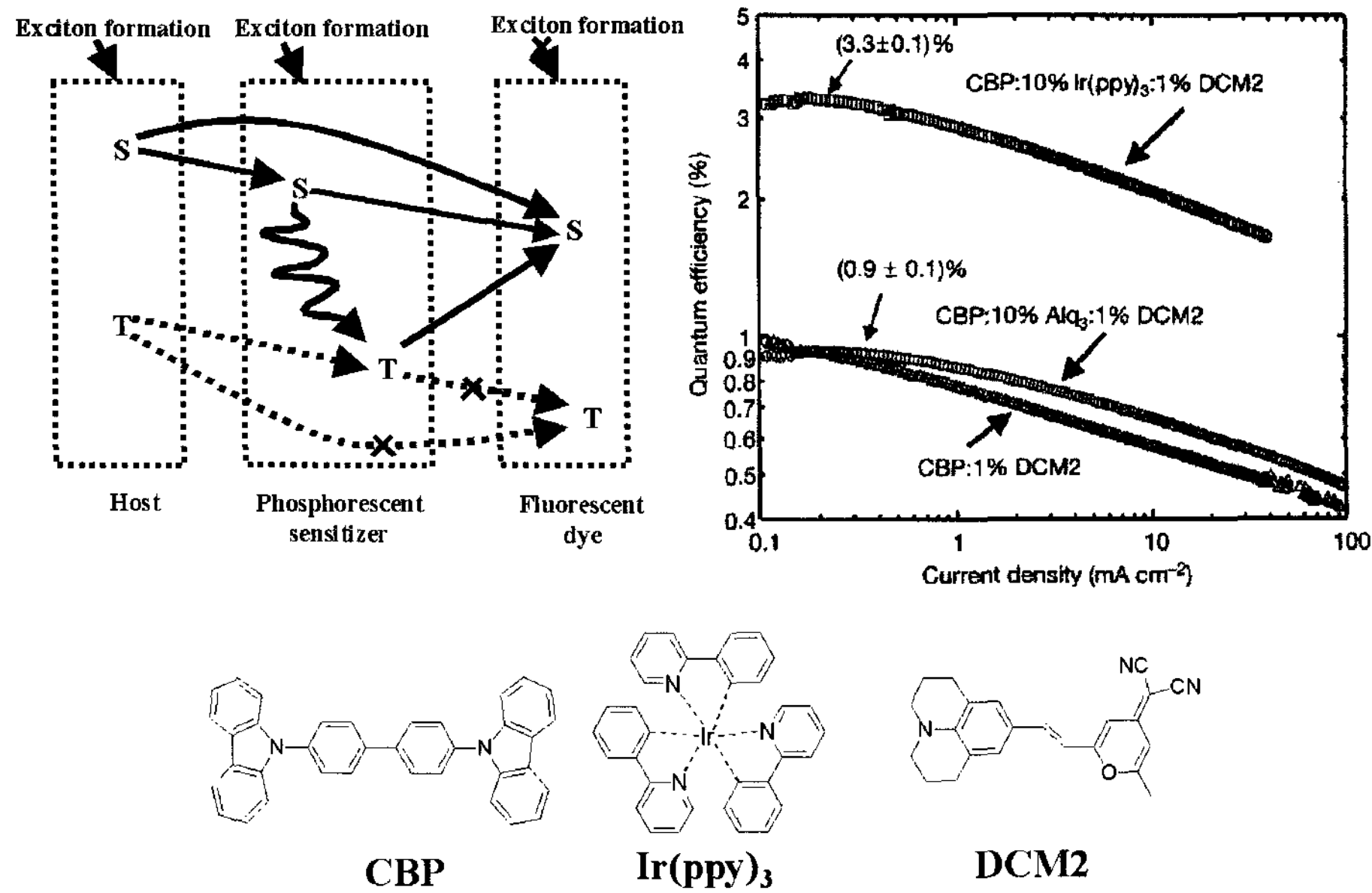
[그림 19] 청색 발광 인광 재료.



[그림 20] 녹색 인광 재료들.



[그림 21] 적색 인광 재료들.



[그림 22] 인광 sensitizer를 이용한 OLED.

고 보고하고 있으나 아직까지 청색으로 보기에는 색순도면에서 문제가 있다. Phenylpyridine 배위자에서 페닐기에 불소와 같은 전자 당김체를 도입할수록, pyridyl기에 아민또는 알킬, 알콕시와 같은 전자공여체를 도입할수록 발광색이 blue shift를 일으켜 색순도가 개선된 청색이 발광 된다고 알려져 있다. 또한, Thompson 그룹과 Forrest 그룹이 공동으로 발표한 청색발광 물질인 iridium(III) bis(4',6'-difluorophenylpyridinato) tetrakis(1-pyrazoyl) borate (FIr 6)는 실리콘 단분자물질인 diphenyldi(o-tolyl) silane (UGH1) 이나 p-bis(triphenylsilyly) benzene (UGH2)를 호스트로 사용했을 때 Firpic보다 발광효율과 색순도가 더 개선된 것으로 보고하고 있다.

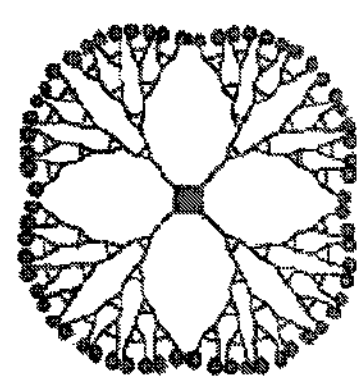
이리듐화합물을 sensitizer로 사용하여 에너지 전이를 일으키는 경우 효율이 급격히 증가하는데 이리듐 화합물을 host로 코닥의 적색 발광물질을 도판트로 사용한 적색 발광 소자의 경우 외부양자효율이 약 1%에서 4%로 증가하였다고 보고되었다.[그림 22]

인광재료를 이용한 소자의 경우 가장 큰 단점은 저전류 밀도에서의 효율은 충분히 실용화할 수 있을 정도로 높으나 고전류 밀도에서의 효율은 삼중항 여기상태의 포화로 인한 소멸현상으로 효율이 급격하게 감소하는 단점이 있다. 이러

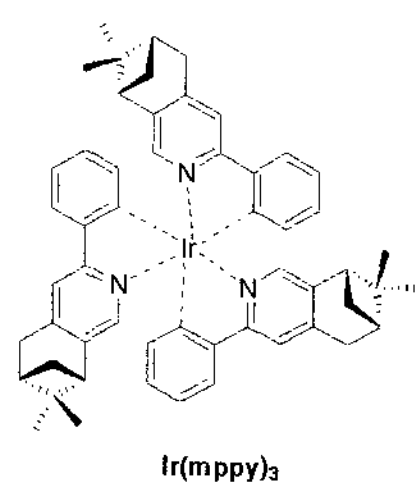
한 단점을 개선하기 위해서는 도판트인 발광체의 삼중항 여기상태의 수명이 짧아야 하며 매우 bulky하거나 덴드리머의 구조를 갖는 결가지를 가져 삼중항-삼중항 소멸현상이 방지되는 재료가 바람직하다. 이러한 재료로서는 [그림 23]과 같은 ligand에 크기가 매우 큰 치환기를 도입하거나 덴드리머의 중심에 인광원자가 도입된 재료가 보고되었으며 Ir(mppy)3의 경우 어느 정도의 삼중항 삼중항 소멸현상의 방지로 높은 도핑 농도, 높은 전류밀도에서 효율이 급격히 떨어지는 현상이 완화되고 있으며 덴드리머의 경우 인광원자간 상호작용이 거의 없어 100 cd/m<sup>2</sup>의 밝기에서 효율이 51 cd/A에 달하며 용액공정이 가능하며 발광특성 또한 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

2003년 Phillips와 암스텔담대학의 공동 연구팀은 host material인 PPV 유도체에 분산된 dinuclear Ru complex를 발광층으로 사용한 간단한 전기발광소자가 forward bias의 경우 Rutenim complex의 발광인 붉은색을, reverse bias의 경우 PPV의 발광인 녹색을 발광하는 가역적인 전기 발광소자를 개발하였다고 보고하였다. 이는 적당한 물질의 조합으로 단일층 소자에서도 2가지 이상의 색을 발광할 수 있다는 사실을 보여준 것이다.

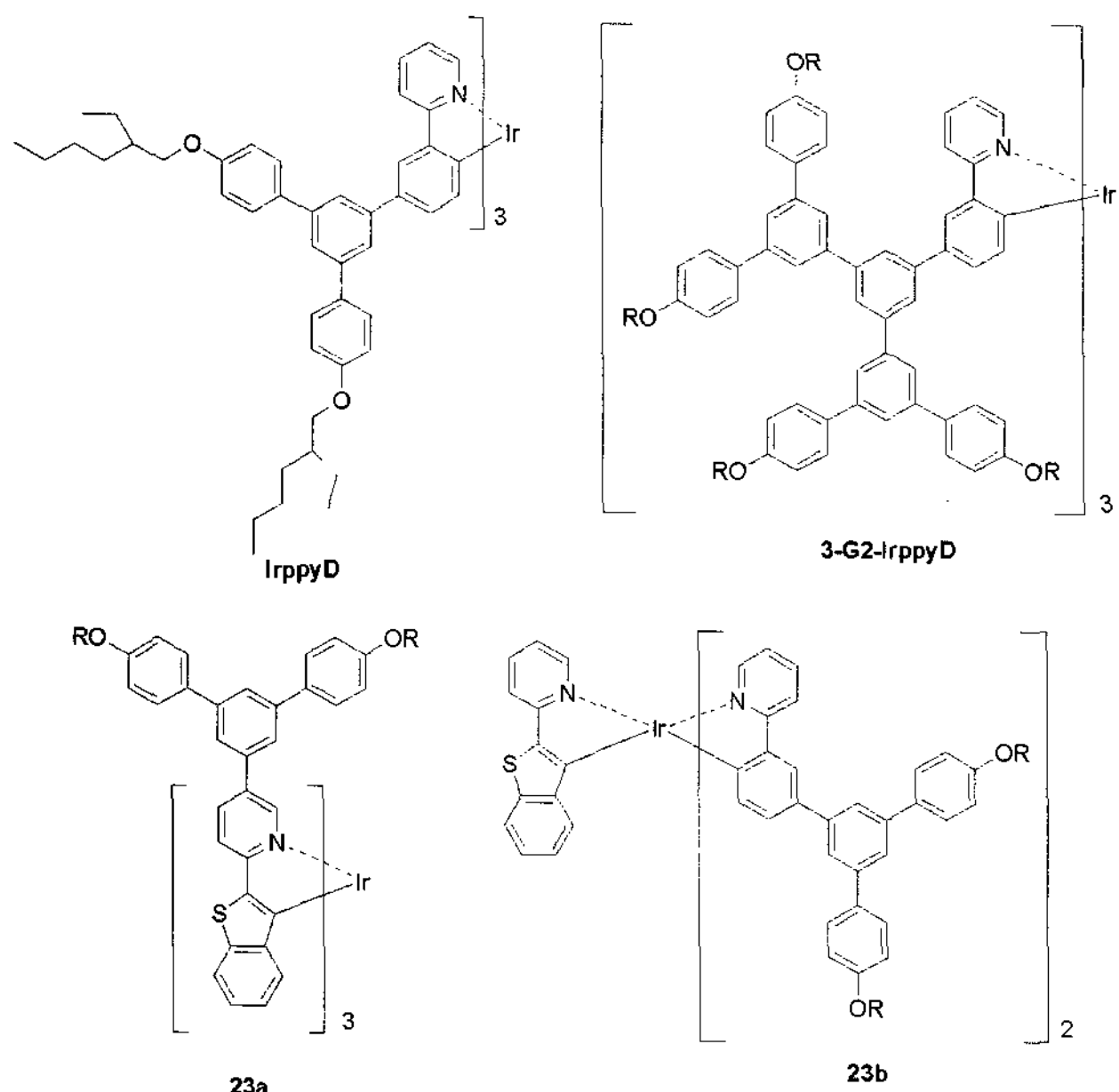




Dendrimer



Ir(mppy)<sub>3</sub>



[그림 23] 덴드리머 및 bulky 치환체를 갖는 인광재료.

### III. 결 론

현재까지 개발된 발광재료의 특성과 실용화를 위해 요구되는 발광특성을 고려할 때 세 가지 기본 발광재료 중 적색 발광물질은 인광을 이용하거나 host/dopant계를 이용하여 수명 및 휘도 측면에서 가장 우수한 수준에 도달하였으며 녹색 발광물질도 효율 및 수명 측면에서 실용화 수준에 도달하였다. 청색의 경우 발광효율은 실용화 수준에 근접하나 수명에서의 문제가 심각하다. 현재까지의 개발결과로 볼 때 형광 적색, 녹색, 청색 발광물질의 경우 cellular phone에 사용될 수준의 재료가 개발되었으나 청색에서는 아직까지 색순도, 수명면에서 더 개발되어야 할 여지가 있다. 인광 발광물질의 경우 적색 및 녹색 발광물질은 실용화 가능한 수준에 도달하였으나 청색의 경우 아직도 수명 및 색순도에서 실용화에 접근한 재료가 없는 실정이다. 그러나 TV, 컴퓨터 모니터와 같이 장수명을 요구하는 평판 디스플레이에 적용하기 위해서는 모든 물질들이 새로이 개발되어야 할 정도로 개발의 여지가 많이 남아 있으며 이러한 물질의 개발국 또는 회사가 앞으로 전기발광소자 및 그 응용제품에서 주도권을 장악할 것으로 보인다.

### 참 고 문 헌

[1] Y. Yang, A.J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1994, 1245.  
 [2] S.A. VanSlyke, C.H. Chen, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 1996, 2160.  
 [3] Y. Gao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A.J. Heeger, Synth. Met. 87, 1997, 171.  
 [4] Z.B. Deng, X.M. Ding, S.T. Lee, W.A. Gambling, Appl. Phys. Lett. 74, 1999, 2227.  
 [5] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, Appl. Phys. Lett. 72, 1998, 2147.  
 [6] Y. Sato, T. Ogata, S. Ichinosawa, M. Fugono, H. Kanai, Proc. SPIE Org. Light Emitting Mater. Dev. III 3797, 1999, 198.  
 [7] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Appl. Phys. Lett. 75, 1999, 1679.  
 [8] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, US Patent 5, 061, 569, 1991.  
 [9] Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, IEEe, J. Selected Top. Quantum. Electron. 4, 1998, 40.  
 [10] I.Y. Wu, J.T. Lin, Y.T. Tao, E. Balasubramaniam, Y.Z. Su, C.W. Ko, Chem. Mater. 13, 2001, 2626.  
 [11] I.D.L. Albert, T.J. Marks, M.A. Ratner, J. Am. Chem. Soc. 119, 1997, 6575.  
 [12] U. Mischke, P. Bauerle, J. Mater. Chem, 10, 2000, 1471.  
 [13] K.R.J. Thomas, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.W. Ko, Adv. Mater. 12, 2000, 1949.  
 [14] S. Yin, Y. Hua, S. Chen, X. Yang, Y. Hou, X. Xu, Synth. Met, 111, 2000, 109.  
 [15] Y. Shao, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, J. Mater. Chem. 10, 2000, 157.  
 [16] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, P. Broms, A. Andersson, W.R. Salaneck, Adv. Mater. 10, 1998, 1136.  
 [17] N. Noda, Y. Shirota, J. Am. Chem. Soc. 120, 1998, 9714.  
 [11] Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, J. Am. Chem. Soc. 122, 2000, 1832.  
 [19] Y.T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, P. Tomasik, Appl. Phys. Lett. 77, 2000, 933.  
 [20] P. Lu, H. Hong, G. Cai, P. Djurovich, W.P. Weber, M.E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 122, 2000, 7480.  
 [21] J.L. Fox, C.H. Chen, US Patent 4, 736, 032, 1988.  
 [22] T. Inoe, K. Nakatani, Japaese Patent 6, 009, 952,



- 1994.
- [23] J. Ito, Japanese Patent 7, 166, 160, 1995.
- [24] K. Yamashita, J. Futenma, T. Mori, T. Mizutani, Synth. Mater, 111, 2000, 87.
- [25] C.H. Chen, J. Shi, K.P. Klubek, US Patent 5, 908, 581, 1999.
- [26] Y. Sato, Semicond. Semimetals 64, 2000, 209.
- [27] K. Okumoto, T. Ohara, T. Noda, Y. Shirota, Synth. Met. 121, 2001, 1655.
- [28] Y.H. Kim, D.C. Shin, S.H. Kim, C.H. Ko, H.S. Yu, Y.S. Chae, S.K. Kwon, Adv. Mater. 13, 2001, 1690.
- [29] Y. Geng, D. Katsis, S.W. Culligan, J.J. Ou, S.H. Chen, L.J. Rothberg, Chem. Mater. 14, 2002, 463.
- [30] L.H. Chan, H.C. Yeh, C.T. Chen, Adv. Mater, 13, 2001, 1637.
- [31] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang, Angew. Chem. Int. Ed. 41, 2002, 182.
- [32] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nat. London 395, 1998, 151.
- [33] M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, Adv. Mater. 11, 1999, 1349.
- [34] C. Adachi, M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, 1999, 4.
- [35] 평판 디스플레이의 현황, 특허청.
- [36] 평판 디스플레이의 기술 개발 전망, 특허청.
- [37] H.Z. Xie, M.W. Liu, O.Y. Wang, X.H. Zhang, C.S. Lee, L.S. Hung, S.T. Lee, P.F. Teng, H.L. Kwong, H. Zheng, C.M. Che, Adv. Mater. 13, 2001, 1245.
- [38] S. Welter, K. Brunner, J.W. Hofstraat, L. De Cola, Nature, 421, 2003, 54.
- [39] K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.H. Chuen, Chem. Mater. 14, 2002, 3852.
- [40] K. Danel, T.H. Huang, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.H. Chuen, Chem. Mater. 14, 2002, 3860.
- [41] Y.T. Tao, C.H. Chuen, C.W. Ko, J.W. Peng, Chem. Mater. 14, 4256.
- [42] K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.H. Chuen, Adv. Mater. 14, 2002, 822.
- [43] H.T. Shih, C.H. Lin, H.H. Shih, C.H. Cheng, Adv. Mater. 14, 2002, 1409.
- [44] S.C. Lo, N.A. H. Male, J.P. J. Markham, S.W. Magennis, P.L. Burn, O.V. Salata, I.D. W. Samuel, Adv. Mater. 14, 2002, 975.
- [45] M. Thelakkat, Macromol. Mater. Eng. 287, 442.
- [46] P. Stroehriegl, J.V. Grazulevicius, Adv. Mater. 14, 2002, 1439.
- [47] T.H. Huang, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.H. Chuen, Chem. Mater, 15, 2003, 4854.
- [48] P. Kundu, K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, Y.T. Tao, C.H. Chien, Adv. Funct. Mater. 13, 2003, 445.
- [49] S.C. Lo, E.B. Namadas, P.L. Burn, I.D. W. Samuel, Macromolecules, 36, 2003, 9721.
- [50] R.J. Holmes, B.W. D'Andrade, S.R. Forrest, X. Ren, J. Li, M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 83, 2003, 3818.
- [51] Y.J. Su, H.L. Hung, C.L. Li, C.H. Chien, Y.T. Tao, P.T. Chou, S. Datta, R.S. Liu, Adv. Mater. 15, 2003, 884.
- [52] P. Wang, Z. Xie, S. Tong, O. Wong, C.S. Lee, N. Wong, L. Hung, S. Lee, Chem. Mater. 15, 2003, 1913.
- [53] J. Li, D. Liu, Z. Hong, S. Tong, P. Wang, C. Ma, O. Lengyel, C. S. Lee, H.L. Kwong, S. Lee, Chem. Mater. 15, 2003, 1486.
- [54] Y. Kan, L. Wang, Y. Gao, L. Duan, G. Wu, Y. Qiu, Synthetic Metals, 141, 2003, 245.
- [55] H. Benmansour, T. Shioya, Y. Sato, G. C. Bazan, Adv. Funct. Mater. 13, 2003, 883.
- [56] K. D. Belfield, M.V. Bondar, A.R. Morales, O. Yavuz, O.V. Przhonska, J. Phys. Org. Chem. 16, 2003, 194.
- [57] K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.T. Tao, C.H. Chuen, Adv. Funct. Mater. 14, 2004, 83.
- [58] T.D. Anthopoulos, M.J. Frampton, E.B. Namdas, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, Adv. Mater. 16, 2004, 557.
- [59] W.J. Shen, R. Dodda, C.C. Wu, F.I. Wu, T.H. Liu, H.H. Chen, C.H. Chen, C.F. Shu, Chem. Mater. 16, 2004, 930.
- [60] W.J. Shen, R. Dodda, C.C. Wu, F.I. Wu, T.H. Liu, H.H. Chen, C.H. Chen, C.F. Shu, Chem. Mater. 16, 2004, 930.