

기술특집

저분자 OLED 소자기술

이준엽 (단국대학교 고분자공학과)

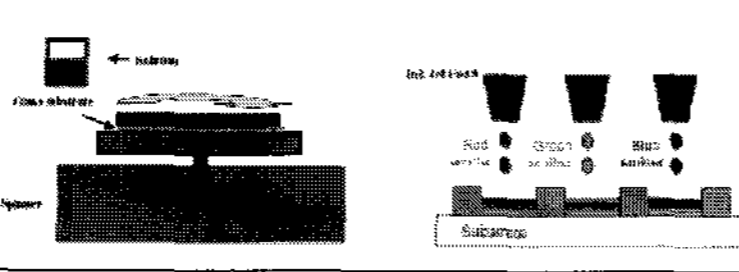
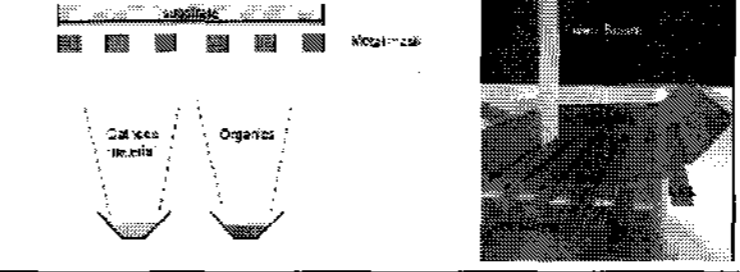
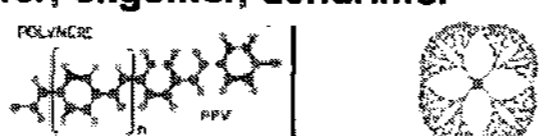



I. 서론

Organic light-emitting diode(OLED)는 1982년 유기 물질에서의 전기적인 발광현상을 발견한 이후 빠른 속도로 발전해 왔으며^[1], 현재 휴대폰의 외부창 및 내부창, 카스테레오 및 MP3 등 여러 분야에 다양하게 응용되고 있다. 특히 OLED는 liquid crystal display(LCD) 등의 다른 평판디스플레이에 비하여 얇고, 무게가 가벼우며, 공정 및 구조가 단순한 장점을 가지고 있으며, 소비전력 측면에서도 우수한 장점을 가지고 있다. 또한 수광형 소자인 LCD와 비교하여 OLED는 자체 발광형이기 때문에 색재현 범위가 넓으며, 전기적인 발광 현상을 이용하기 때문에 응답속도가 빠르며, 향후 미래의 디스플레이로 촉망받고 있는 플렉서블 디스플레이의 적용에 적합하기 때문에 향후 그 응용 가능성이 매우 크다고 할 수 있다. 그러나 자체 발광형 소자이기 때문에 수명 특성이 저하되는 문제점이 있으며, 고해상도 디스플레이를 제작하기 위해서는 고해상도 패터닝 기술의 개발이 필요한 단점도 있다.

OLED는 크게 사용하는 물질의 종류에 따라 고분자 발광 물질로 대표되는 용액성 재료를 사용하는 OLED와 증착이

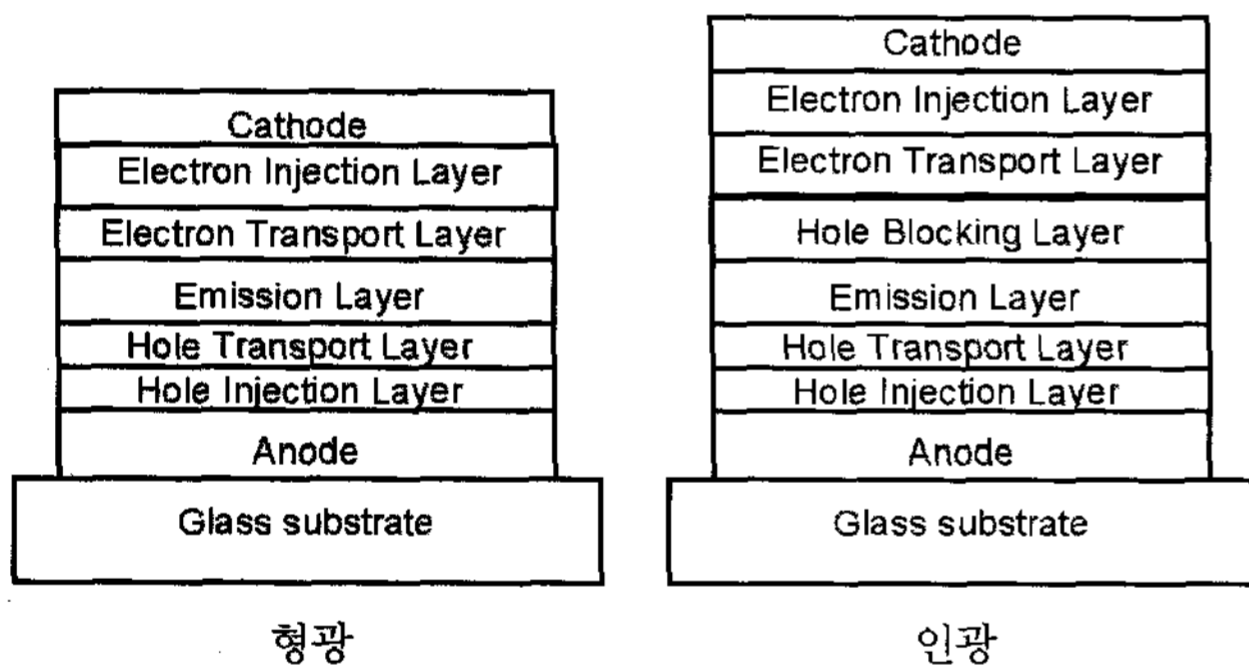
가능한 저분자 OLED로 크게 구분할 수 있다. 용액성 OLED는 박막 형성을 위하여 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅 등의 공정을 적용하며, 저분자 OLED는 진공 열증착법을 이용하여 박막을 형성하는 것이 일반적이며, 최근에는 레이저를 이용하는 laser induced thermal imaging(LITI) 등의 방법을 이용하여 박막 형성이 가능하다. 용액성 OLED의 경우에는 용액 공정을 사용하기 때문에 공정이 단순하며, 재료의 사용효율이 높고, 대형화에 있어서 유리한 장점이 있는 반면에, 다층 박막의 형성이 어렵고 재료의 특성이 저하되는 문제로 인하여 현재 제한적으로 제품에 적용되고 있다. 반면 저분자 OLED는 진공공정을 이용하는 진공 열증착법을 사용하기 때문에 공정이 복잡하며, 칼라 패터닝시 사용하는 fine metal mask(FMM)의 대형화에 제약이 있기 때문에 대형 디스플레이의 적용이 제한된다는 단점이 있는 반면에, 다층 박막 형성이 용이하고, 소자의 소비전력 및 수명의 특성이 우수하여 현재 널리 제품에 적용되고 있다. [표 1]에 용액성 소자와 저분자 소자의 장단점을 비교 설명하였다. 본 내용에서는 용액성 소자와 저분자 소자 중 현재 널리 적용되고 있는 저분자 소자를 위한 소자 기술에 대하여 주로 기술하고자 한다.

[표 1] 용액성 소자와 저분자 소자의 비교

	Soluble OLED	Vacuum evaporable OLED
Process	Spin coating, Ink-jet printing, LITI 	Vacuum evaporation, LITI 
Material	Polymer, oligomer, dendrimer 	Small molecule 
Characteristics	2~3 organic layers Short lifetime Easy process Suitable for large size application 	4~5 organic layers Long lifetime Not suitable for large size 

II. 저분자 OLED 소자 구조

저분자 OLED 소자는 크게 양극(anode), 정공수송층(hole transport layer, HTL), 발광층(emission layer, EML), 전자수송층(electron transport layer, ETL) 및 음극(cathode)의 다층 박막 구조로 이루어져 있으며, 효율적인 정공(hole)과 전자(electron)의 주입을 위하여 양극과 정공수송층 사이에 정공주입층(hole injection layer, HIL)이 추가적으로 도입되기도 하며 전자수송층과 음극 사이에는 전자주입층(electron injection layer, EIL)이 사용되기도 한다. 발광 물질로 인광 물질을 사용하는 인광 소자의 경우에는 추가적으로 발광 물질과 전자수송층 사이에 정공방지층(hole blocking layer, HBL) 또는 엑시톤 방지층으로 불리는 유기막층이 사용되기도 한다. [그림 1]에 형광 및 인광 소자의 대표적인 소자구조를 나타내었다. 현재 형광 물질을 발광에 사용하는 형광소자의 경우에는 전극을 포함하여 7층의 박막을 사용하는 경우가 가장 일반적이며, 인광 물질을 발광에 사용하는 인광소자의 경우에는 전극을 포함하여 8층의 박막을 사용하는 것이 일반적이나, 최근에는 인광소자의 경우에도 정공방지층을 제거한 7층의 박막을 사용하는 구조가 개발되었다.



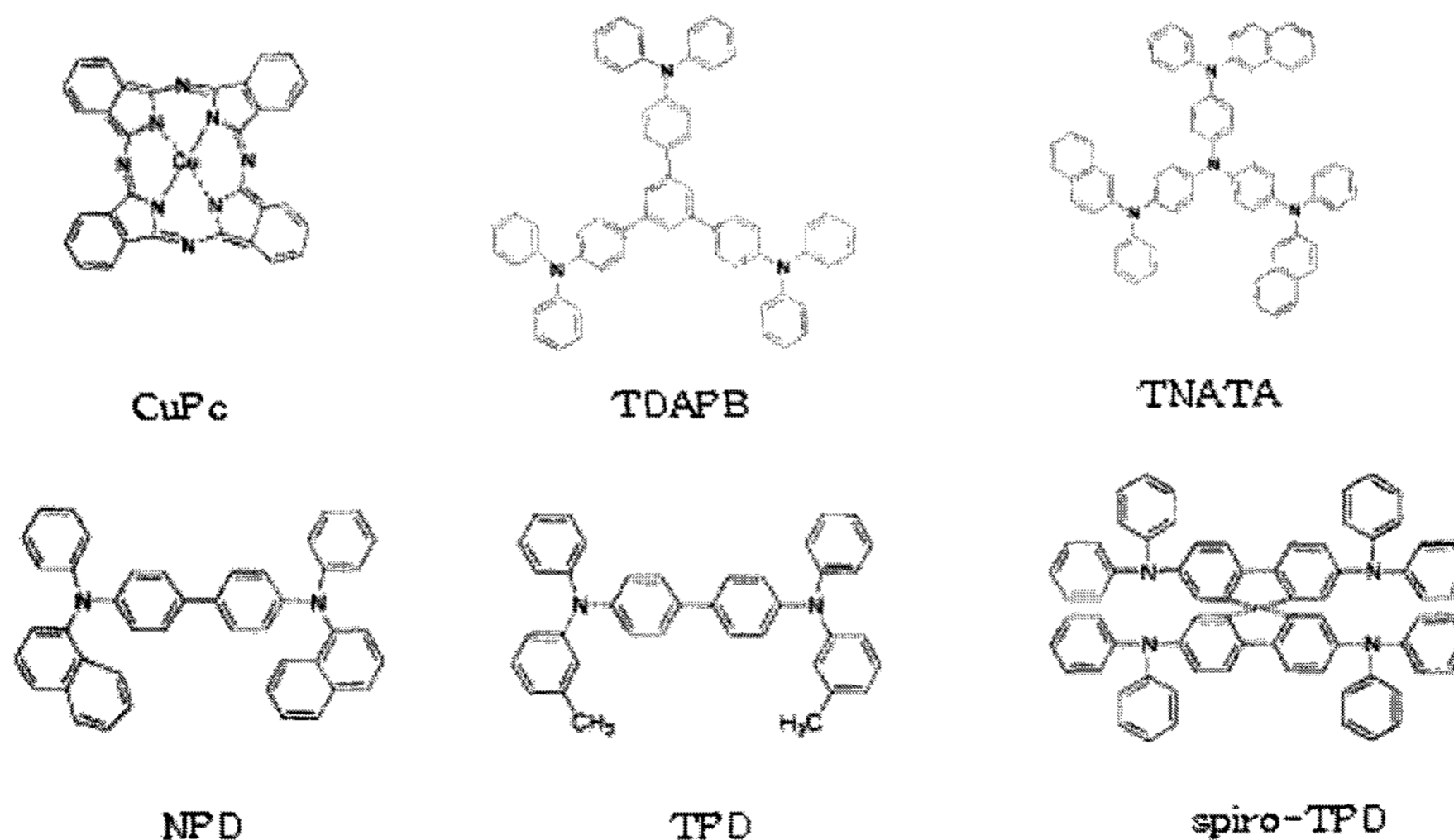
[그림 1] 형광 및 인광 소자의 대표적인 소자 구조

1. 양 극

OLED 소자의 양극으로는 배면 발광(bottom-emitting OLED, BOLED)의 경우 내부에서 발생한 빛이 기판 외부로 효율적으로 발광될 수 있도록 투과도가 높은 투명전극인 ITO(indium tin oxide)가 널리 사용되며, 최근에는 우수한 투과도를 갖는 IZO(indium zinc oxide) 등도 투명전극으로 사용된다. 빛의 진행방향이 음극 방향인 전면 발광(top-emitting OLED, TOLED)의 경우에는 반사율이 높은 반사전극으로서 Ag, Al, Ni, Pt, Cr 등의 전극이 사용된다^[2-13]. 그러나 금속 반사 전극의 경우 Ni, Cr 등의 전극은 유기물과 에너지 준위가 유사하여 정공 주입이 우수한 장점이 있는 반면 반사율이 저하되는 단점이 있고, Ag, Al 등의 전극의 경우 반사율은 우수한 반면에 유기물과의 에너지 준위의 차이가 커서 정공주입이 저하되는 단점이 있다. 따라서 최근에는 반사율이 우수한 Ag, Al 등의 금속과 에너지 준위가 유기물과 유사한 ITO, IZO 등의 투명전극을 이층 구조로 적용하여 사용하는 기술이 개발되었다. 이층 구조의 전극을 적용할 경우 반사율도 우수하며 정공주입 특성도 우수한 장점이 있다. 양극전극은 정공주입층 또는 정공전달층 등의 유기물층으로의 정공의 주입을 원활하게 하기 위하여 산소플라즈마 처리 또는 UV/오존 등의 방법을 이용하여 전극의 일함수와 유기물의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 사이의 에너지 장벽을 최소화한다. 산소플라즈마 처리시 ITO의 일함수는 4.7~4.8eV에서 5.1eV로 변화하게 되어, 정공주입층 물질의 일함수(5.1~5.3eV)와 유사한 수준이 되어 에너지 장벽이 감소하게 된다.

2. 정공주입층 및 정공수송층

정공주입재료는 일반적으로 양극으로부터 발광층으로의 정공주입을 원활하게 해주는 재료로 전극으로부터 정공 주입을 용이하게 하기 위하여 양극전극의 일함수와 HOMO



[그림 2] OLED 소자의 정공주입 및 정공 수송 재료

준위가 유사하고 전극과의 계면 특성이 우수해야 한다. 또한 발광 효율을 향상시키기 위해서는 가시광선 영역에서의 흡수가 적을 것이 요구되며, 고온에서의 안정성을 위하여 유리전이온도가 높아야 한다. 정공주입층으로 사용되는 저분자 재료는 구리프탈로시아닌(Copper phthalocyanine, CuPc)이 정공주입특성이 우수하고 안정성이 우수하여 널리 사용되어 왔으나, 적색 및 청색 영역에서의 흡수가 크고, 공정성이 좋지 않아 풀칼라 소자에는 사용이 제한되고 있으며 단색 등의 단순한 디스플레이에만 사용되고 있다. 최근에는 공정성이 우수하고, 가시광선 영역에서의 흡수가 없는 방향족 아민 계열의 물질이 널리 사용되고 있다. 주로 starburst 계열의 방향족 아민 물질이 널리 사용되며, 표면처리시 약 5.1 eV의 일함수를 갖는 ITO와의 에너지 준위를 맞추기 위하여 HOMO 준위를 5.1eV~5.3eV 범위로 조절한다. 대표적인 방향족 아민 계열의 정공주입재료를 [그림 2]에 표시하였다. 정공수송재료는 정공주입층으로부터 주입된 정공을 발광층으로 빠르게 운반시키는 역할 및 발광층으로부터 전자가 정공수송층 영역으로 전달되는 것을 저지하여 전자를 발광층 내에 속박하는 역할을 한다. 정공수송층은 정공주입을 원활하게 하기 위하여 정공주입층과 발광층의 중간 정도의 HOMO 준위를 가져야 하며, 효율적인 정공 이동을 위하여 정공의 이동도가 커야 한다. 또한 효과적인 전자 주입 억제 위하여 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)는 2.5eV보다 작을 것이 요구된다. 정공수송물질로는 방향족 아민 계열의 물질이 널리 사용된다. NPD(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)이 정공수송재료로 가장 널리 사용되고 있으나, 고온에서의 구동 특성을 요구하는 분야에서는 NPD의 유리전이온도가 낮아(<100°C) 유리전이온도가 높은 정공수송재료가 사용되고 있다. 대표적인 정공수송재료를 [그림 2]에 표시하였다.

3. 발광층

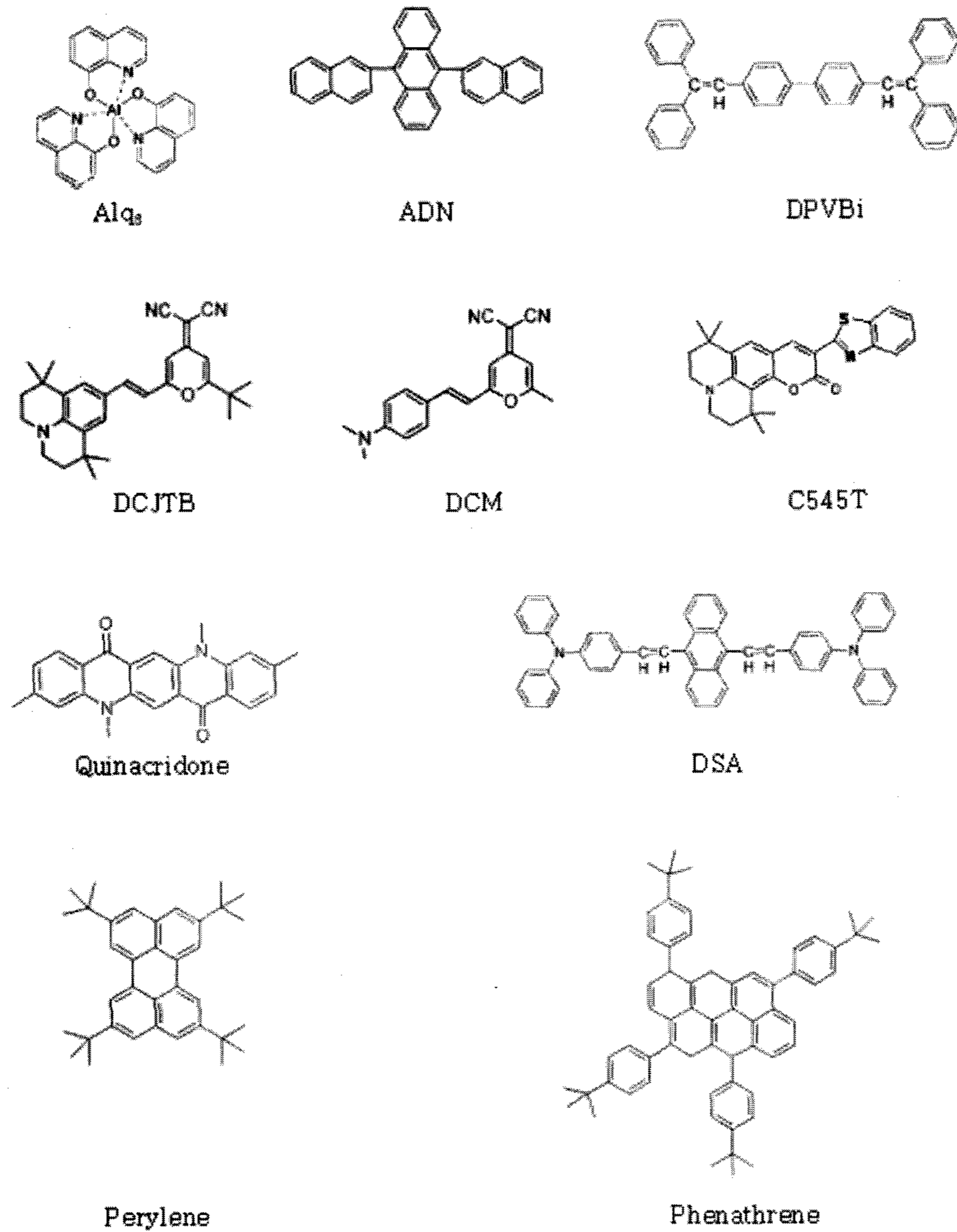
저분자에서의 발광층은 일반적으로 고효율, 고휘도 및 장수명을 얻기 위하여 호스트 및 도펀트를 사용하는 도핑 시스템으로 구성되어 있다. 호스트 또는 도펀트의 단일 물질로 발광층을 구성하는 것도 가능하지만 이 경우 효율 및 휘도가 매우 낮으며 호스트 또는 도펀트 물질 사이의 상호작용에 의하여 각 분자의 고유한 특성이 아닌 excimer에 의한 특성이 나타나기 때문에 바람직하지 않다. 호스트는 정공수송층 및 전자수송층으로부터 주입된 홀과 전자를 받아서 엑시톤을 형성하고 형성된 엑시톤을 도펀트로 전달하는 역할을 하며, 도펀트는 호스트로부터 전달된 엑시톤을 흡수하여 발광하는 역할을 한다. 호스트의 발광을 도펀트가 흡수해야 하므로 효율적인 에너지 전달을 위해서는 호스트의 발광 영역이 도펀트의 흡수영역과 중첩이 되어야 한다. 에너지 전달에 의하여 발광특성이 결정되므로 소자의 색특성, 효율, 안정성 등은 호스트 및 도펀트 물질에 의하여 크게 좌우되게 되며, 소자의 특성은 주로 도펀트의 특성에 의존하게 된다. 호스트 및 도펀트의 발광 기구에 따라서 일중항 상태의 에너지 전달 및 발광을 이용하는 형광재료와 삼중항 상태의

에너지 전달 및 발광을 이용하는 인광재료로 구분할 수 있다. 일반적으로 여기 상태에서의 일중항 상태와 삼중항 상태의 비율은 1:3으로 형성되게 되며, 형광재료의 경우 일중항 상태만 발광에 이용하고, 인광 재료의 경우 일중항 상태와 삼중항 상태를 모두 발광에 이용할 수 있기 때문에 이론적인 발광 효율의 비율은 형광 재료와 인광 재료가 1:4의 비율이 된다.

적색에 사용되는 형광 저분자 발광재료는 Alq₃(tris-(8-quinolinato) aluminum)와 DCJTb(4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)의 도핑 시스템이 가장 널리 사용되고 있다. Alq₃는 전자수송성 호스트로 사용되며, DCJTb의 경우에는 bandgap을 줄이기 위하여 극성이 큰 cyanine 단위를 포함하고 효율 향상을 위한 아민 단위를 포함하고 있다. DCJTb는 극성이 큰 구조이므로 분자간의 aggregation에 의한 excimer 형성을 막기 위하여 낮은 도핑 농도로 사용된다. Alq₃/DCJTb를 사용할 경우(0.65, 0.35)의 색좌표와 3cd/A 정도의 효율을 얻을 수 있으며, 추가적으로 rubrene를 co-dopant로 사용할 경우 5cd/A 정도의 효율을 얻을 수 있다. Alq₃ 이외에 다른 유기-금속 착체 화합물이 호스트로 사용될 수 있으며, DCJTb 계열의 다른 도펀트 물질도 많이 보고되어 있다. [그림 3]에 적색에 사용되는 형광호스트 및 도펀트 재료가 표시되어 있다.

녹색에 사용되는 형광 저분자 발광재료는 큐마린 계열의 도펀트를 이용한 Alq₃/C545T(10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo-pyrano[6,7,8]quinolizin-11-one)이다. 녹색 도펀트는 bandgap을 조절하기 위하여 적색 도펀트에 비하여 극성이 작은 화학구조로 되어 있으며, 발광효율 향상을 위하여 아민 단위를 포함하고 있다. C545T와 함께 많이 사용되는 도펀트는 quinacridone 계열의 DEQ(N,N'-diethylquinacridone)이 있으며, 열적으로 우수한 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 청색에 사용되는 대표적인 호스트는 bandgap이 크고, 극성이 작은 구조로 되어 있으며, 일반적으로 DSA(distyrylarylene)의 구조가 널리 사용되어져 왔다. 그러나 DSA를 근거로 하는 구조는 열적 안정성 및 소자 안정성이 저하되어 최근에는 lanthracene 계열의 유도체 물질들이 널리 사용되고 있다. 코닥에서는 DNA(9,10-di(2-naphthyl)anthracene)의 호스트 물질을 보고하였으며, DNA의 methyl 치환구조는 소자의 안정성이 더 우수하다. 또한 DNA 계열의 호스트는 적색 및 녹색 계열의 호스트로서도 응용이 가능하다. 청색 도펀트로서는 아민이 치환된 DSA 구조의 도펀트가 알려져 있으며, TBPp(tetrakis(t-butyl)perylene)와 같은 perylene 계열의 도펀트도 보고되어 있다. 또한 최근에는 새로운 계열의 도펀트로서 anthanthrene계열의 도펀트가 보고되었다.

발광재료로서는 형광재료뿐 아니라 인광 재료도 널리 알려져 있으며, 적색 및 녹색 재료는 형광재료와 유사한 소자 안정성을 보이고 있으나, 청색 인광 소자는 아직까지 많은 개발 노력이 필요하다. 인광 소자의 호스트는 인광 도펀트의 효율적인 에너지 전달을 위하여 삼중항 에너지 갭이 도

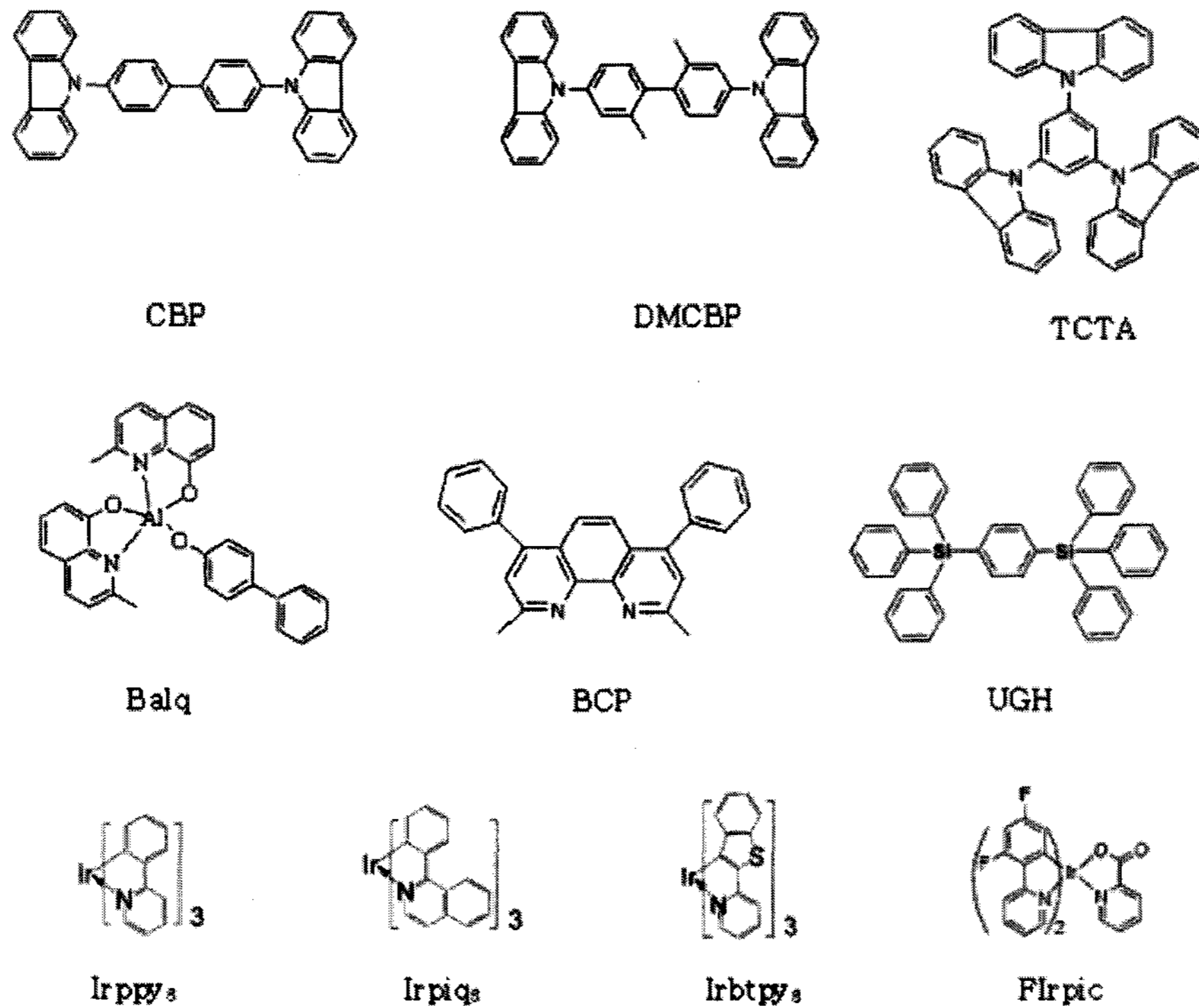


[그림 3] OLED 소자의 형광 발광 재료

펀트에 비하여 커야 할 것이 요구되며, 삼중항 상태에서의 lifetime이 수백 μs 가 되어야 한다. 일반적으로 삼중항 에너지 준위가 큰 카바졸 단위를 포함하는 호스트들이 많이 사용되며, 전자수송특성을 갖는 호스트들도 널리 사용되고 있다. Balq (bis(2-methyl-8-quinolinolato) (p-phenylphenolato) aluminum)과 같은 경우에는 삼중항 에너지 준위가 낮아 적색에만 사용될 수 있다. 청색인광재료의 호스트로 사용하기 위해서는 삼중항 밴드갭이 3.0eV 이상이 될 것이 요구되며, 따라서 밴드갭을 크게 할 수 있는 구조인 twist 구조 등을 도입하거나, silicon 단위를 도입한 재료들을 청색 인광재료의 호스트로 사용한다. 대표적인 인광 호스트 재료를 [그림 4]에 표시하였다.

인광 도펀트 재료들은 삼중항 상태를 발광에 이용하기 위하여, spin-orbit coupling이 큰 중금속을 포함하는 Pt 또는 Ir계의 유기-금속 착체 화합물이며, 리간드의 종류에 따라서 발광 특성이 결정된다. 현재는 Ir계의 효율 및 수명의 안정성이 우수하여 Ir계의 인광화합물이 널리 사용되고 있

다. 적색 인광 재료로 가장 먼저 알려진 물질은 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-12H,23H-porphine platinum (PtOEP)이다. 카바졸계 호스트에서 5.6%의 외광 효율이 얻어진 결과가 보고되었으나, 안정성이 저하되는 문제가 있다. PtOEP의 개발 이후 다양한 Ir계열의 적색 인광 재료가 보고되었으며, 리간드의 공액 정도를 크게 하여 적색의 인광 재료를 얻을 수 있다. 적색 인광 재료의 경우 현재 색좌표 (0.67, 0.33)의 NTSC 칼라를 갖는 재료가 개발되어 있으며, 외광효율은 약 12% 정도의 효율값을 보이고 있다. 따라서 현재의 형광재료와 비교하여 효율은 약 3배 정도의 값을 보이고 있으며, 색특성 및 수명도 우수한 특성을 보이고 있다. 녹색 인광 재료로 가장 먼저 알려진 것은 fac-tris (2-phenylpyridine) iridium (Irppy3)으로 카바졸계 호스트와 함께 사용시 효율 30 cd/A이 보고되어 있다. 녹색 인광 재료의 경우 적색 인광재료에 비하여 공액 정도가 작은 리간드를 사용하며, phenylpyridine 리간드의 유도체가 리간드로 주로 사용된다. 청색 인광재료는 FIrpic (fac-tris



[그림 4] OLED 소자의 인광 발광 재료

[2-(4,5'-difluorophenyl)pyridine-C², N]iridium)이 대표적으로 보고되어 있으며, 42 cd/A의 효율이 보고되었으나, 색특성이(0.17, 0.32) 수준으로 색특성이 저하되는 단점이 있으며, 안정성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 최근 UDC에서 FIrpic 도펀트에 대하여 200 cd/m²에서 15,000 시간의 수명 데이터를 보고하였으나, 저분자 형광재료에 비해서는 수명 측면에서 크게 저하되어 실용화를 위해서는 수명의 대폭 향상이 요구된다. 색특성 측면에서는 청색 인광 재료에서도 순청색 수준인(0.15, 0.15)의 데이터가 보고되고 있으며, 따라서 수명 안정성 측면에서 개선되면 청색 인광도 곧 실용화될 수 있을 것으로 기대된다. 대표적인 인광 도펀트를 [그림 4]에 표시하였다. 현재 발광재료의 특성 측면에서는 지난 수년간 매해 1.5배 이상 개선되고 있으며, 향후 추가적인 재료 개발 및 소자 구조 개발을 통하여 특성의 추가적인 개선이 기대된다. 참조로 현재 각 RGB 재료의 대표특성을 [표 2]에 정리하였다.

4. 정공방지층 및 전자수송층

정공방지층 재료는 인광 소자에서 생성된 엑시톤 및 홀의 확산에 의한 소자의 특성 감소를 억제하고자 개발되었으며, 따라서 전자수송층으로의 홀의 주입을 막기 위하여 발광층 재료의 HOMO 준위에 비하여 0.5eV 정도 큰 HOMO 준위를 가질 것이 요구되며, 또한 전자수송층으로부터 주입된 전자를 발광층으로 전달해야 하므로 발광층 및 전자수송층 재료의 LUMO 준위와 유사한 LUMO값을 가져야 한다. 정공방지층 재료로는 Balq가 정공방지 능력이 우수하고 수명 안정성이 우수하여 널리 사용되고 있으며, 4,7-diphenyl-1,

10-phenanthroline(DPA) 및 perfluorinated phenylene 등도 정공 방지층 재료로 효율적으로 사용될 수 있다. 전자 전달 재료는 음극으로부터 주입된 전자를 발광층으로 효과적으로 전달하는 역할을 하며, 전자이동도가 크고 음극과 발광층의 중간정도의 LUMO 준위를 가져야 한다. Alq₃가 전자이동도가 우수하고, 안정성이 우수하기 때문에 전자전달재료로 가장 널리 사용되고 있으며, Alq₃ 이외에도 oxadiazole, triazole, phenanthroline, silole 등의 재료가 전자전달재료로 사용될 수 있다. 특히 silole 재료의 경우 전자이동도가 우수하여 전자전달재료로 사용시 구동전압을 낮출 수 있는 장점이 있다.

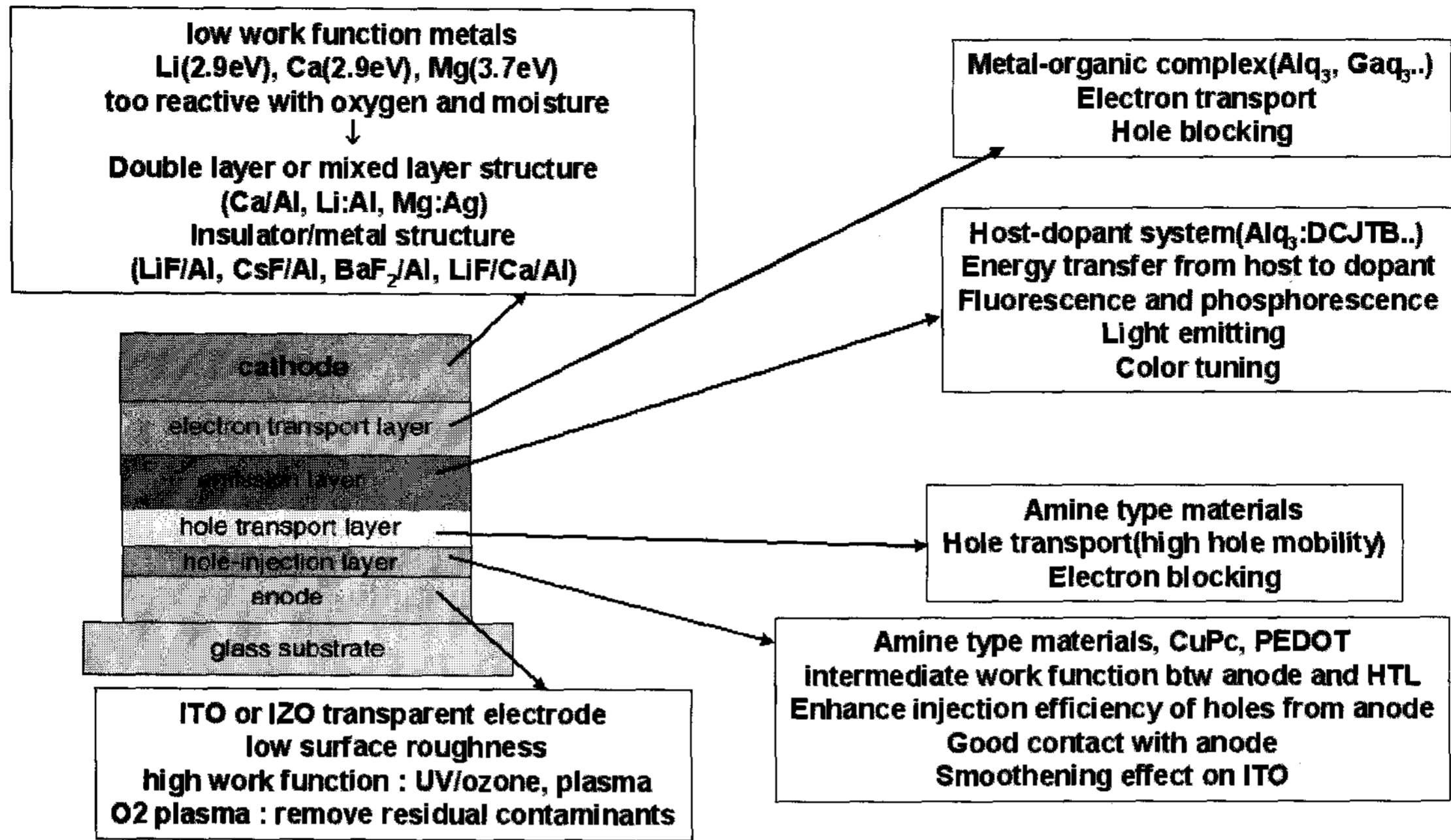
[표 2] 형광 및 인광 소자의 재료 효율 및 수명

		Color	Efficiency (cd/A)	Lifetime
Fluorescence	R	0.66, 0.33	4.0	>60,000 h
	G	0.28, 0.65	30	>60,000 h
	B	0.14, 0.14	6	>30,000 h
Phosphorescence	R	0.65, 0.35	15	>30,000 h
		0.68, 0.33	12	>60,000 h
	G	0.30, 0.63	60	>40,000 h
	B	0.15, 0.14	8	-
		0.16, 0.37	22	15,000 h @200 cd/m ²

R : 800 cd/m² G : 1000 cd/m² B : 600cd/m²

5. 음극

OLED 소자의 음극 전극으로는 일함수가 낮아서 전자수송층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital,



[그림 5] OLED 소자의 구조 및 각 층의 역할

2.8~3.2eV)로 전자주입이 용이한 Ca(2.9eV), Li(2.9 eV), Ba(2.7 eV), Mg(3.7 eV) 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 사용될 수 있으나, 상기 금속 전극의 경우 수분과 산소에 매우 취약한 단점으로 인하여 단일 물질로 전극으로 사용되기 어렵다. 따라서 이를 개선하기 위하여 Li:Al, Mg:Ag 등의 합금 구조가 음극 전극으로 개발되었으며, 또한 Li/Al, Ca/Ag 등의 다층 구조의 전극도 개발되었다. 또한 최근에는 절연물질인 LiF, CsF, NaF, BaF₂ 등의 물질을 전자주입층으로 사용하고 음극전극으로 Al을 사용하는 구조가 개발되어 소자에 적용되고 있다. 여러 전극들 중 현재 배면발광 구조에서는 LiF/Al을 사용하는 전극 구조가 낮은 구동전압 및 높은 효율 등의 장점으로 인하여 가장 널리 적용되고 있다. 반면 전면발광 소자에서는 음극을 통하여 빛이 발광하게 되므로 음극의 전자주입 특성 뿐 아니라 투과율이 중요한 특성이 된다. 따라서 금속 전극들 중 투과율이 우수한 Mg:Ag 전극이 전면발광 소자의 음극전극으로 가장 널리 사용되며, 배면발광 소자에서 사용되는 Al의 경우 투과율이 저하되어 전면발광 소자에서는 음극으로 적용하기 어렵다. 지금까지 설명한 OLED 소자의 각 층의 역할에 대하여 [그림 5]에 요약하였다.

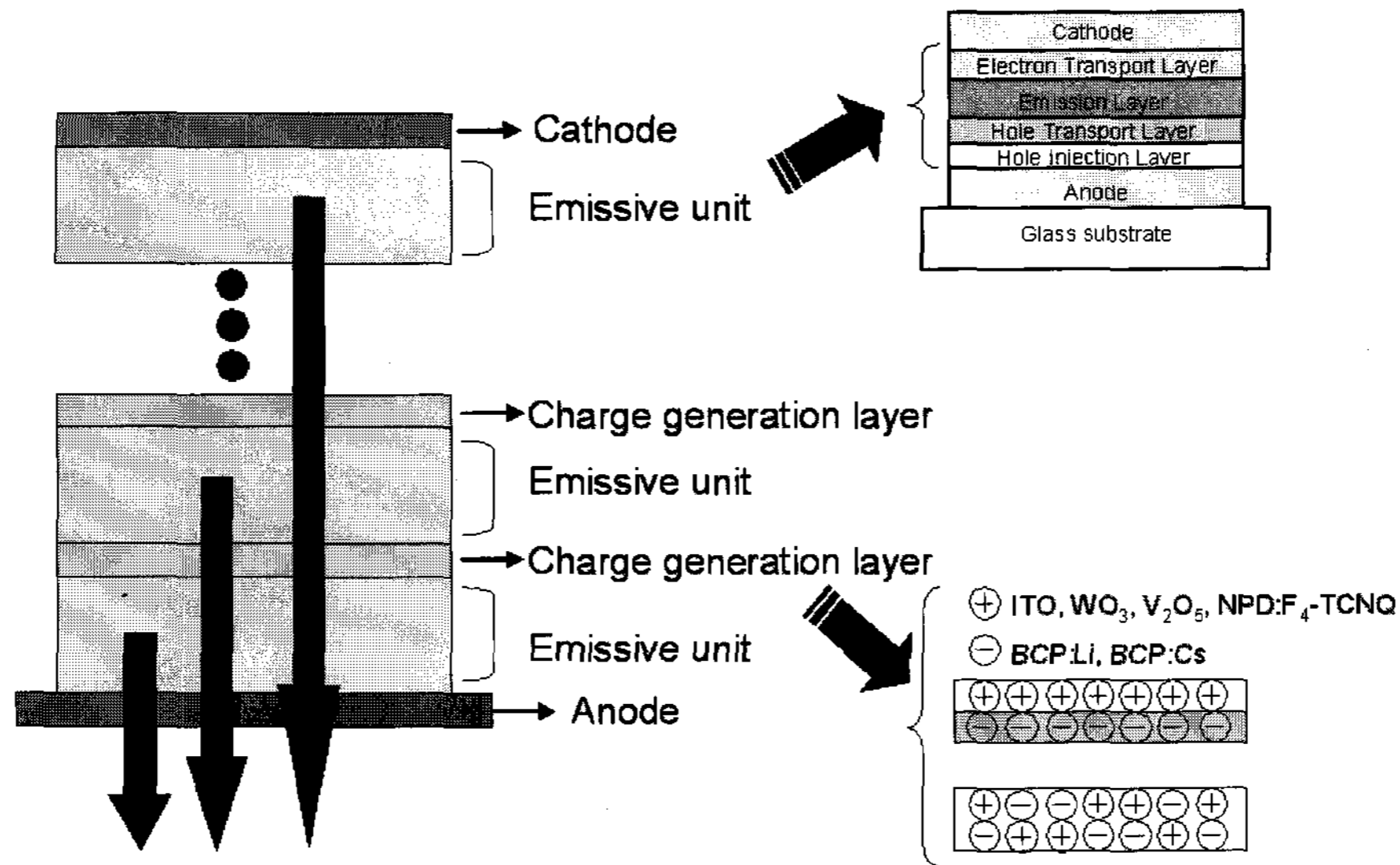
III. 저분자 OLED 소자 기술

1. 소비전력 개선기술

현재 휴대폰, MP3 등의 휴대기기에 주로 적용되고 있는 OLED 소자에서의 중요한 특성은 소비전력과 수명이다. OLED 소자의 소비전력은 주로 소자의 구동전압 및 발광효율에 의존하게 되므로 소자의 구동전압을 낮추고 발광효율

을 높이기 위한 기술의 개발이 필수적으로 요구된다. OLED 소자의 구동전압은 각 박막층간의 에너지 장벽의 크기와 박막층 내에서의 전하이동도에 의하여 결정되게 되며, 따라서 구동전압을 낮추기 위해서는 물질의 전하이동도를 높이고 각층간의 에너지 장벽을 줄여야 한다. 최근 구동전압을 낮추기 위하여 활발하게 개발되고 있는 기술은 PIN(p-doping/insulator/n-doping) 도핑기술로서 정공주입 또는 정공수송층을 p형 도펀트를 이용하여 도핑하여 양극전극으로부터 에너지 장벽을 제거하여 정공의 주입 및 전달을 용이하게 하며, 전자수송층의 경우에는 n형 도펀트를 도핑하여 음극전극으로부터 전자수송층으로의 전자의 주입 및 전달을 원활하게 한다. P 도핑 물질로서는 F₄-TCNQ, FeCl₃, SbCl₅ 등의 물질이 보고되어 있으며, n 도핑 물질로는 알칼리 금속인 Cs, Li 등이 효과적인 것으로 알려져 있다^[14-20]. 최근에 안정적인 유기 도핑 물질이 개발되었다고 보고되었으나, 아직 안정적인 유기 도핑 물질의 개발이 추가적으로 요구되며, 소자의 안정성 및 공정기술의 개발이 필요하다. PIN 도핑기술을 적용할 경우 기존의 소자와 비교하여 소자의 구동전압을 1V 이상 낮출 수 있으며, 소자의 전력 효율(power efficiency) 또한 증가하게 된다.

소자의 구동전압을 낮추기 위한 다른 방법은 전극과 유기물 사이의 전하 주입을 돕기 위한 버퍼층(buffer layer)을 도입하는 것이다. 버퍼층을 도입할 경우 버퍼층과 전극 사이의 계면에서 interface dipole이 형성되어 에너지 장벽을 낮출 수 있으며, 따라서 구동전압이 감소하는 효과를 얻을 수 있다. 특히 SAM(self-assembled monolayer)을 처리할 경우 계면에서의 유기막과 ITO 전극 사이의 밀착성을 증가시켜 소자의 특성을 개선할 수 있다. Marks 등은 정공전달특성을 갖는 SAM 물질을 개발하여 소자에 적용하였으며, SAM 물질 적용시 구동전압 개선 및 효율이 증가하는



[그림 6] Multiphotoemission 소자의 구조

결과를 관찰하였다^[21-26]. SAM 이외에도 탄소 계열의 C60도 계면에서의 에너지 장벽을 낮추어 구동전압을 감소시키는 효과가 큰 것으로 보고되었다^[27].

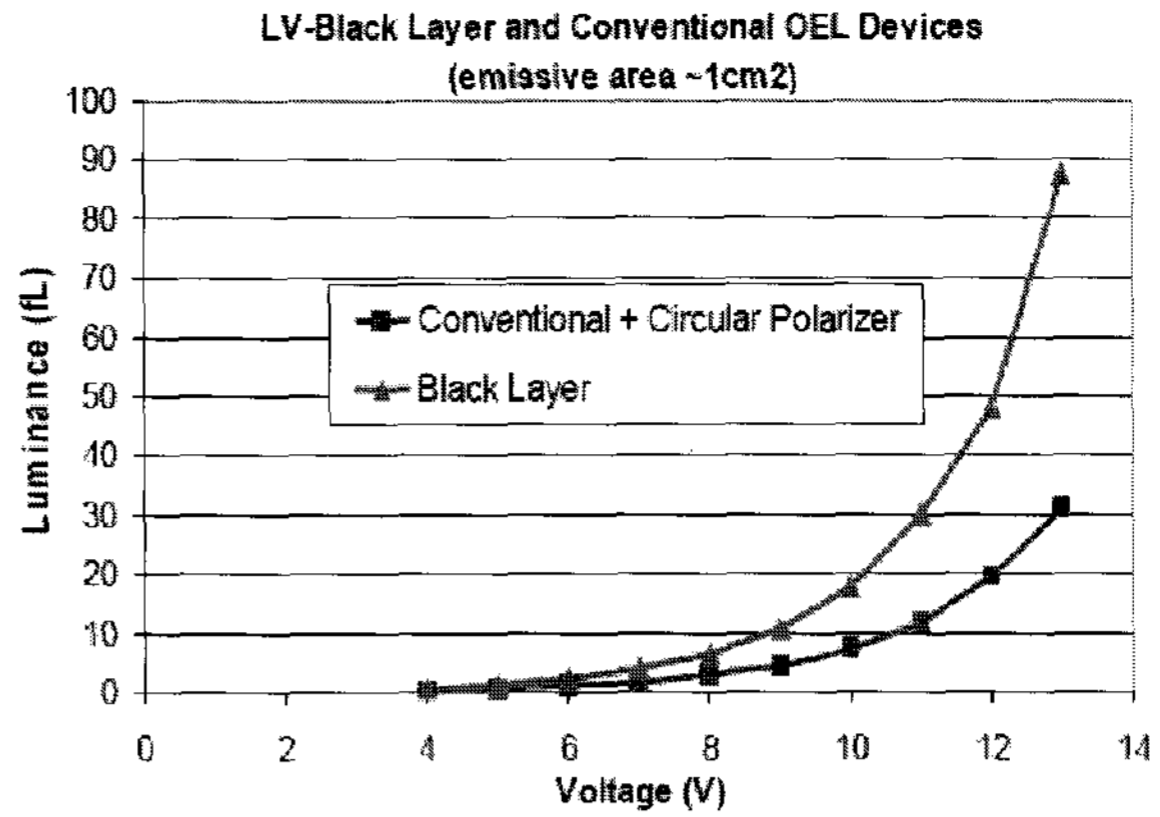
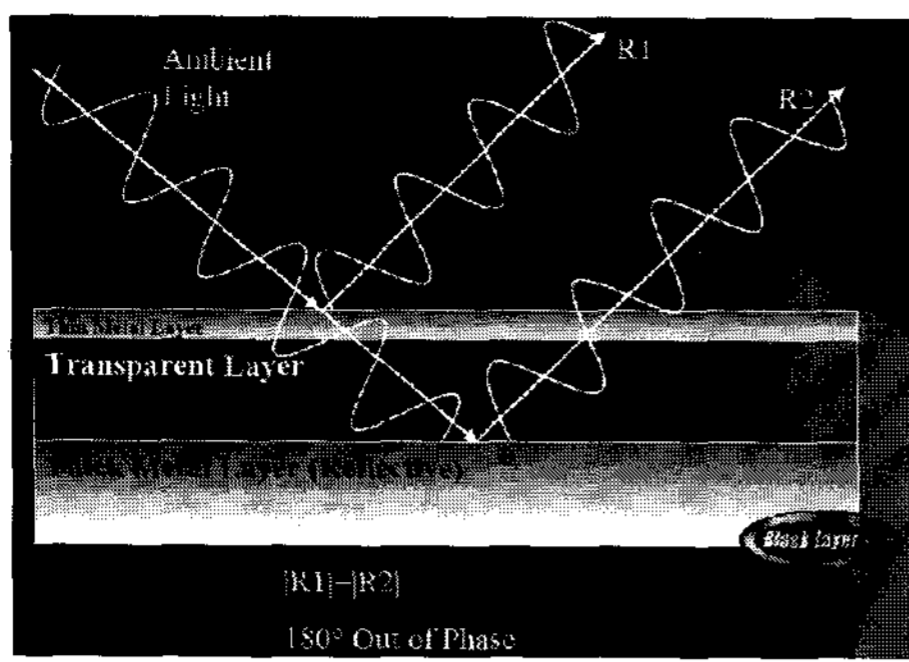
OLED 소자의 소비전력 개선을 위하여 구동전압과 함께 고려해야 하는 중요한 특성 중의 하나는 발광 효율이다. 발광효율은 크게 내부 발광 효율과 외부 발광 효율로 구분할 수 있으며 효율 개선을 위해서는 두 효율 모두의 개선이 필요하다. 내부 효율 증가를 위해서는 소자 내에서의 정공과 전자의 균형을 맞추어서 재결합(recombination) 효율을 증가시켜야 하며, 여기 상태에서의 일중항과 삼중항을 모두 발광에 이용하는 것이 바람직하다. 따라서 일중항 여기 상태에서의 발광을 이용하는 형광 소자보다는 일중항 및 삼중항 상태에서의 발광을 모두 이용할 수 있는 인광 소자를 사용할 경우 내부 발광 효율을 개선할 수 있다. 저분자 소자의 경우 일반적으로 정공의 이동도가 전자의 이동도에 비하여 크기 때문에 정공의 이동도를 낮출 수 있는 CuPC 등의 물질을 적용할 경우 소자의 재결합 효율을 증가시킬 수 있으며, 정공수송층에 정공의 전달을 억제할 수 있는 도핑 물질을 사용할 경우에도 효율을 개선할 수 있다.

효율 증가를 위하여 최근에 활발하게 개발되고 있는 기술의 하나는 다중발광(multiphotoemission) 소자이다. 다중발광 소자는 하나의 주입된 전차 여러 번 빛을 발생시키는 기술로 소자의 구조는 발광층 구조를 여러층 적층하고 발광층 사이에 전하생성층(charge generation layer)이라고 하는 중간층을 도입하여 소자내에서 전하가 주입되도록 하는 구조로 이루어져 있다[그림 6]. 다중발광소자의 경우 각 발광층이 독립적으로 발광하게 되므로 적층하는 발광층의 개수에 따라 나오는 빛의 양이 달라지게 되며, 단일층 소자에 비하여 두층을 적층할 경우 두배, 세층을 적층할 경우 세배의 빛이 나오게 된다. 다중발광소자에서는 전하생성층의 역할이 중요하며, 전하생성층은 각 발광층으로 정공과 전자를 제공하는 역할을 한다. 전하생성층은 일반적으로 p형 물질층과 n형 물질층의 이층 구조 또는 두 물질이 혼합된 단일

층 구조로 이루어져 있으며, 전하생성층의 효율에 따라 소자의 발광 특성이 달라지게 된다. P형 물질로는 ITO, V₂O₅, WO₃, NPD:F₄-TCNQ 등의 물질이 보고되어 있으며, n형 물질로는 Bhen:Cs, Bphen:Li 등이 보고되어 있다^[28-33]. 다중발광소자는 소자의 효율면에서는 두배, 세배의 개선이 가능하지만 발광층의 수가 증가함에 따라 구동전압이 증가하는 단점이 있기 때문에 소비전력에서의 개선효과는 효율 개선의 효과에 미치지 못한다. 그러나 여러층의 발광층을 형성하는 것이 용이하기 때문에 백색을 구현하기 위한 백색 발광 소자에서는 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

OLED 소자의 외부 발광 효율은 약 20~25%로 알려져 있으며, 내부에서 발생한 빛의 약 75% 정도는 외부로 나오지 못하고 소자 내에서 유실되게 된다. 따라서 외부 발광 효율을 향상시킬 경우 소자의 효율을 크게 개선할 수 있으며, 이를 위한 다양한 기술들이 개발되고 있다. Forrest 그룹에서는 microlens를 이용하여 외광 효율을 약 60% 향상시킨 결과를 보고하였다. 그러나 이 기술은 빛이 집광되어 외광 효율은 향상되나 시인성이 떨어지는 문제점이 있다. 또한 유사한 기술로 prism sheet를 이용하여 외광 효율을 약 60% 향상시킨 결과도 보고되었다. 외광 효율 향상 방법으로 보고된 유용한 방법중 하나는 nano 크기의 photonic crystal을 기관 위에 형성하여 빛의 굴절을 최소화하여 외부 발광 효율을 높이는 것이다. 이 방법에 의하여 외광효율을 약 70% 향상시킬 수 있었으나, photonic crystal 형성 공정이 복잡하여 실제 적용하는데 어려운 문제점이 있다. 이 외에도 외광 효율 향상을 위하여 저굴절율의 aerogel을 이용한 기술도 보고되었으며, 전면 발광 소자에서는 반투명 금속 전극 위에 고굴절율의 절연체 박막을 코팅하여 외광 효율을 향상시킬 수 있다는 결과가 보고되었다^[34-36].

외광 효율 향상에 있어서 중요한 기술의 하나는 편광판(polarizer)를 대체할 수 있는 black cathode 구조의 개발이다. 현재 OLED 소자의 경우 외광 반사를 최소화하기 위하여 편광판을 사용하고 있으며, 편광판을 사용할 경우 내부



[그림 7] 외광 반사를 감소시키기 위한 black cathode 구조

에서 발생한 빛의 50% 이상이 편광판에 의하여 흡수되므로 외부로 나오는 빛의 양이 감소하게 된다. 따라서 편광판을 사용하지 않고 외광 반사를 줄일 수 있는 구조를 사용할 경우 외광 효율이 향상되게 된다. 외광 반사를 줄이기 위하여 Luxell사에서는 박막의 금속층 사이에 절연층을 사용하는 구조를 개발하였으며[그림 7], 음극에 빛을 흡수할 수 있는 탄소계의 물질을 도입한 구조도 보고되었다. 또한 전면발광 소자에서는 저굴절율 물질과 고굴절율 물질을 교대로 적층한 반사방지층(anti-reflection layer)를 적용한 구조가 보고되었다. 그러나 아직까지 편광판을 사용하는 것에 비하여 반사율이 높은 실정으로 실용화를 위해서는 추가적인 외광 흡수 구조의 개발이 요구된다.

2. 수명 개선 기술

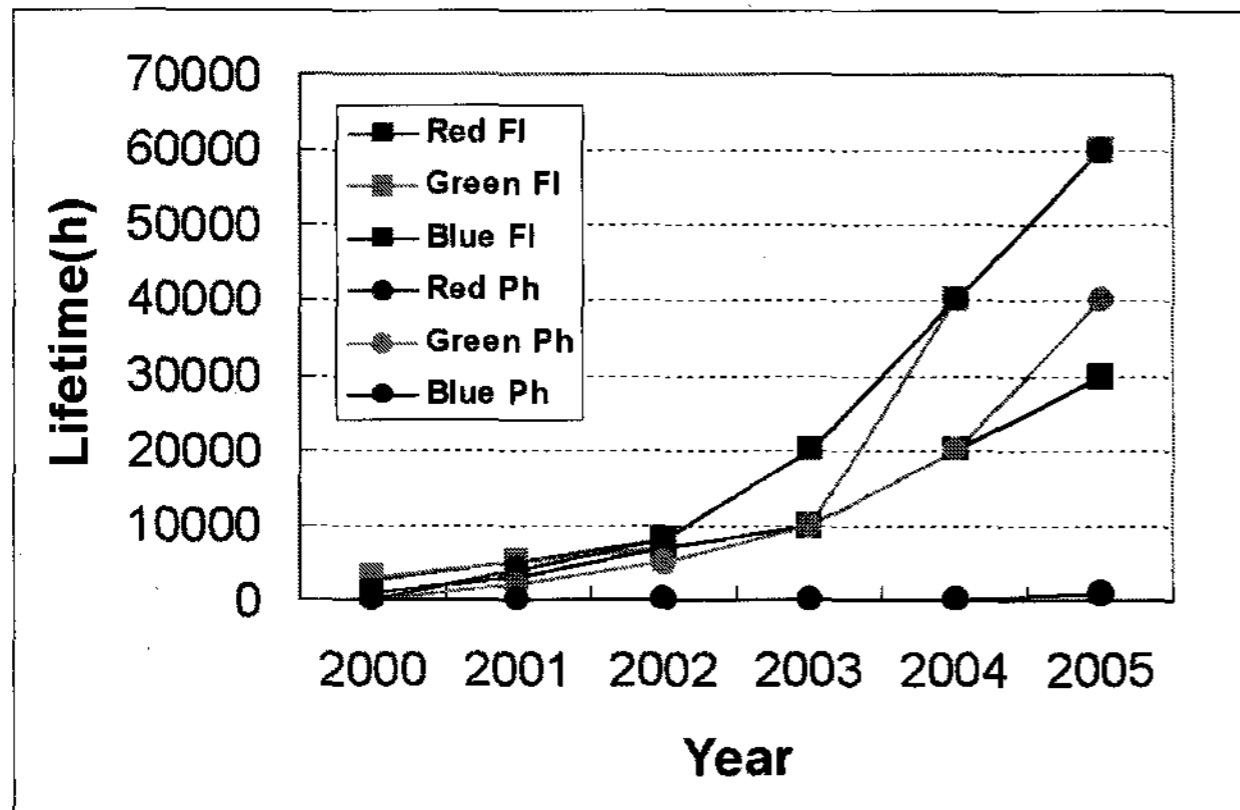
OLED 소자의 수명은 크게 암점에 의한 급격한 휘도의 감소와 소자 자체의 열화에 의한 시간에 따른 휘도 감소의 두 가지 형태로 표현되게 된다. 암점에 의한 휘도 감소는 일반적으로 비발광부가 형성되어 성장하면서 진행되게 되며, 소자 내에서의 비발광부의 형성은 외부에서의 수분 및 산소의 유입 등에 의한 외부 인자와 기판 형성 과정에서의 기판 표면에서의 불순물, 불규칙한 ITO 표면의 돌기, 유기물 증착 공정에서의 결함 형성 등에 의한 소자 내주 인자에 의하여 발생한다. 암점의 형성은 외부에서의 수분 및 산소 유입에 의하여 가속되며, 암점 형성시 단락 형성에 의하여 누설 전류의 증가와 휘도의 급격한 감소가 수반된다. 암점 형성에 의한 휘도 감소의 경우 기판 표면의 세정 공정 개선, 유기물 증착 공정 안정화, 외부에서의 수분 및 산소의 투입 방지를 통하여 많은 개선이 이루어지고 있다. 소자 자체의 원인에 의한 휘도 감소의 경우 국부적으로 발생하는 암점과는 달리 소자 전체에 걸쳐 균일하게 발생하게 되며, 정전류 구동시 점진적으로 휘도의 감소가 나타나게 된다. 대표적인 소자 수명 감소의 원인은 소자내에서의 전하의 축적, 유기물질의 전기화학적 변성, 유기물질의 광분해 등으로 알려져 있으나, 소자의 휘도 감소는 여러 가지 인자들이 복합적으로 작용하여 나타나게 되므로 아직까지 많은 연구가 필요한 부분이다.

소자 자체의 휘도 감소는 크게 재료 자체에 의한 열화와

계면에서의 열화로 구분할 수 있다. 재료 자체의 열화는 열적인 열화와 전기화학적 열화로 구분할 수 있으며, 두 가지 관점에서 많은 연구들이 진행되었다. 열적 요인에 의한 소자의 열화는 유기 물질의 유리 전이 온도가 낮은 경우 주로 발생하게 되며, 이 경우 사용되는 유기 물질의 유리전이온도를 높일 경우 개선이 가능하다. OLED 소자 내부에서는 구동시 지속적으로 열이 발생하여 외부로 발산되지 못하고 소자내에 축적되게 되므로 소자내의 온도는 지속적으로 상승하게 되므로 열적 안정성이 우수한 유기물질의 사용이 요구된다. 특히 정공주입층 및 정공수송층 물질의 유리전이온도가 낮아 소자내의 온도 상승에 의한 소자의 열화가 진행되므로 정공수송층 물질의 개선이 지속적으로 진행되어 왔다. 초기에는 TPD(63°C)가 사용되었으나, 유리전이온도가 개선된 NPD(96°C)를 개발하여 열적 특성을 개선하였으며, 최근에는 유리전이온도가 100°C가 넘는 다양한 재료들이 개발되고 있다.

열적인 열화와 함께 중요한 소자 열화의 원인은 전기화학적 열화이며, OLED 소자의 장수명화에 관한 대부분 연구는 소자의 전기화학적 안정성을 향상시키는 방향으로 진행되어 왔다. OLED 전기화학적 열화와 관련된 가장 중요한 연구는 Popovic 등이 보고한 Alq₃ 소자의 전기화학적 분해에 관한 연구이다^[37]. Alq₃의 경우 과량의 정공에 의하여 형성되는 Alq₃ cation이 불안정한 것으로 알려져 있으며, 따라서 Alq₃로의 정공의 주입에 의하여 Alq₃를 사용하는 소자의 수명이 감소하게 된다. 이를 해결하고자 여러가지 기술들이 개발되었으며, 발광층의 호스트 및 전자수송층 재료로 사용되는 Alq₃의 cation 형성을 방지하기 위하여 발광층의 호스트를 정공수송층 호스트 재료와 Alq₃를 혼합하여 사용함으로써 수명을 개선하였고, 전자수송층으로 정공의 주입을 억제하기 위한 정공수송층을 rubrene으로 도핑하는 기술, 정공주입층으로 CuPc를 사용하는 기술 등에 의해서도 정공에 취약한 Alq₃의 열화를 제어하여 수명을 개선할 수 있었다. 최근에는 탄소화합물인 C60(fullerene)을 정공수송층에 도핑하여 수명을 개선하는 연구가 보고되었으며, C60 도핑에 의하여 수명이 2배 이상 개선되는 결과를 얻었다^[38].

유기재료에 의한 열화와 함께 소자 수명에 영향을 미치는 중요한 인자는 전극과 유기 재료의 계면 특성이다. 일반적으로



[그림 8] 저분자 OLED 소자의 수명 개선 추이

로 무기물 또는 금속인 전극과 유기물과의 계면 특성은 좋지 않은 것으로 알려져 있으며, 따라서 계면 특성의 개선을 통해 OLED 소자의 수명을 개선할 수 있다. 대표적인 계면 특성 향상 기술로는 산소 플라즈마, UV/오존, SAM을 전극 위에 표면 처리하는 기술, SAM 물질과 정공주입층 물질을 혼합하는 기술, 탄소 및 CHF_3 등의 박막 버퍼층을 사용하는 기술 등이 있으며, 상기 방법에 의하여 소자의 수명이 크게 개선되었다. 상기의 SAM 또는 버퍼층 들은 소자의 수명 증가 뿐 아니라 소자의 구동에 따른 투명 전극인 ITO로부터의 유기막층으로의 In의 확산을 억제하는 효과를 보인다. 소자내에 이온형태의 불순물이 존재할 경우 전기장에 반대되는 방향으로 소자 내부에서 전기장을 형성하게 됨으로써 소자의 구동전압 상승을 유발하게 되며, 이에 따른 소자의 수명 감소가 수반된다. 따라서 소자 내에서의 이온형태의 불순물을 최소화하여야 소자의 수명을 개선할 수 있다.

OLED 소자에서의 수명에 대한 부분은 아직 많은 부분 규명되지 않고 있지만 지속적인 재료의 개발 및 소자 구조의 개발과 함께 수명은 현재 매년 약 1.5배 이상 개선되고 있으며 앞으로도 빠른 속도로 개선되어 수년 내에 TV에 적용할 수 있는 수준의 수명이 달성될 것으로 기대된다. [그림 8]에 현재 수명 개선 추이를 표시하였다.

IV. 맺음말

지금까지 저분자 소자의 구조와 저분자 소자의 특성 향상 기술에 대하여 소개하였다. 현재 저분자 소자는 재료 및 소자 기술의 개발과 함께 소비전력과 수명 측면에서의 특성이 빠른 속도로 개선되어 휴대용 기기에서의 응용을 위한 특성의 수준은 확보되어 있는 실정이다. 그러나, 아직까지 모니터, TV 등 중대형 디스플레이의 응용을 위한 특성 수준에 도달하기 위해서는 수명 측면에서의 많은 개선이 요구된다. 특히 모니터 등에서 정지화상 구동시 나타나는 image sticking 문제 해결을 위해서는 절대 수명의 개선이 필수적으로 요구되므로 이를 해결하기 위한 기술이 개발되어야 한다. 또한 소비전력 측면에서도 경쟁 상대인 TFT-LCD와 경쟁하기

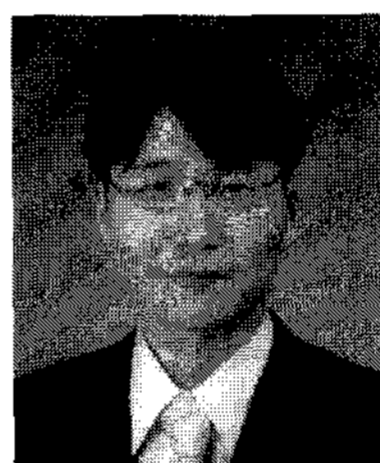
위해서는 현재의 약 50% 수준의 소비전력을 달성해야 하며, 이를 위하여 재료적인 측면과 소자 측면에서의 효율 향상 기술이 개발되어야 한다. 재료 측면에서는 청색 인광 재료의 개발을 통한 소비전력 개선이 필요하며, 소자 측면에서는 저전압 구동 기술 및 외광 효율 향상 기술이 개발되어야 한다. 이러한 재료 측면과 소자 측면에서의 기술 개발이 진행된다면 수년내에 OLED가 휴대용 기기에서부터 중대형 디스플레이까지 TFT-LCD를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang, US patent 4356429(1982).
- [2] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett., 68, 2606(1996).
- [3] P. E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 73, 435(1998).
- [4] G. Partharathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 72, 2138(1998).
- [5] G. Gu, V. Khalfin, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 73, 2399(1998).
- [6] G. Gu, G. Partharathy, P. E. Burrows, P. Tian, I. G. Hill, A. Kahn, S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 86, 4067(1999).
- [7] P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, T. X. Zhou, J. Appl. Phys., 87, 3080(2000).
- [8] A. Yamamori, S. Hayashi, T. Koyama, Y. Taniguchi, Appl. Phys. Lett., 78, 3343(2001).
- [9] M-H. Lu, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Rothman, R. C. Kwong, M. Hack, J. J. Brown, Appl. Phys. Lett., 81, 21(2002).
- [10] H. Riel, S. Karg, T. Beiertein, B. Ruhstaller, W. Ries, Appl. Phys. Lett., 82, 466(2003).
- [11] S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, R. Wood, Appl. Phys. Lett., 82, 2715(2003).
- [12] C. Chen, P. Hsieh, H. Chiang, C. Lin, H. Wu, C. Wu, Appl. Phys. Lett., 83, 5127(2003).
- [13] S. Son, S.-H. Yoon, J.-G. Jang, M.-S. Kang, S.-Y. Jeon, SID digest, 52(2004).
- [14] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz, Org. Electronics, 4, 89(2003).
- [15] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, Adv. Mater. 14, 1633(2002).
- [16] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 73, 729(1998).
- [17] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 73, 3202(1998).
- [18] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M.

- Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Org. Electronics*, 2, 97(2001).
- [19] J. Endo, T. Matsumoto, J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L358(2002).
- [20] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2147(1998).
- [21] Q. L. Huang, J. Cui, J. G. C. Veinot, H. Yan, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 82, 331(2003).
- [22] J. Cui, Q. Huang, Q. Wang, T. J. Marks, *Langmuir* 17, 2051(2001).
- [23] J. Cui, Q. Huang, J. G. C. Veinot, H. Yan, T. J. Marks, *Adv. Mater.* 14, 569(2002).
- [24] Q. Huang, J. Cui, J. G. C. Veinot, H. Yan, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3528(2002).
- [25] H. Yan, Q. Huang, J. Cui, J. G. C. Veinot, M. M. Kern, T. J. Marks, *Adv. Mater.* 15, 835(2003).
- [26] H. Yan, Q. Huang, B. J. Scott, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3873(2004).
- [27] J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* in press.
- [28] S. Tanaka and C. Hosakawa, U. S. Patent No. 6, 107, 734(2000).
- [29] G. W. Jones, W. E. Howard, U. S. Patent No. 6, 337, 492 B1(2002).
- [30] T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kavamura, A. Yokoi, J. Kido, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, 979(2003).
- [31] J. Kido, T. Hayashi, U. S. Patent No. 2003/0189401 A1(2003).
- [32] L. S. Liao, K. P. Klubek, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 84, 167(2004).
- [33] T. Tsutsui, M. Terai, *Appl. Phys. Lett.* 84, 440(2004).
- [34] L. S. Hung, C. H. Chen, *Mat. Sci. Eng.*, R39, 143(2002).
- [35] S. Miyata, H. S. Nalwa, *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam(1997).
- [36] J. Kido, *Organic Electroluminescence Materials and Displays*, CMC, Tokyo(2001).
- [37] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, G. Xu, *Science*, 283, 1900(1999).
- [38] J. Y. Lee, J. H. Kwon, *Appl. Phys. Lett.* 86, 063514(2005)

저자 소개



이준엽

1989~1993 : 서울대학교 공업화학
 학사, 1993~1995 : 서울대학교 공업
 화학 석사, 1995~1998 : 서울대학교 공
 업화학 박사, 1998~1999 : Rensselaer
 Polytechnic Institute Postdoc, 1999~
 2005 : 삼성SDI 중앙연구소 AMOLED

사업팀, 2005~현재 : 단국대학교 고분자공학과 조교수