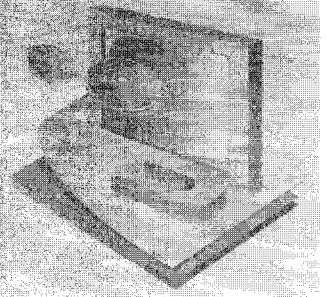


## OLED 조명재료 기술동향 (2)



백경갑 교수 (대전대 전자공학과)

## 1. 서론

유기물을 이용한 전기 발광 현상은 1963년 New York 대학의 Pope 등에 의해 확인되었고, 당시 안트라센 (Anthracene) 10~20  $\mu\text{m}$ 의 박막에 100~2,000 V의 전압을 가하여 1% 이하의 낮은 효율을 얻었다. 전도성 고분자 재료는 1977년 일본의 Hideki Shirakawa 교수팀이 우연한 계기로 폴리아세틸렌 (Polyacetylene)을 합성하고 이 고분자가 산화 도핑에 의해서 금속 수준의 전도도까지 나타낼 수 있다는 것이 보고되면서 알려지기 시작했다. 이후 Cambridge 대학에서 Poly(p-phenylenevinylene)라는  $\pi$ -공액 고분자 (Conjugated Polymer)에서 전기 발광현상이 관찰되어 고분자를 이용한 OLED 연구가 급격히 활발해졌다.

1987년 Kodak의 Tang [1,2] 등에 의해 빛을 낸 최초의 OLED 소자가 소개되었으며, 당시 10 V 이하의 전압에서 휘도가 1,000  $\text{cd}/\text{m}^2$  이상인 소자가 발표되었다. 또한, 1998년 Forrest 그룹의 Baldo 등에 의해 인광재료를 이용한 100% 발광효율의 OLED가 제안되었으며, 이후 Kodak에서 Tandem 구조를 이용해 형광 및 인광 재료의 발광 효율을 향상시키는 등 OLED는 재료적인 측면에서 급속한 발전을 이루었다. 20년이 지난 2007년에는 Sony가 OLED TV를 발매하기 시작했다. 아직은 시험판이라는 영역을 벗어나지 못하고 있지만 OLED가 새롭게 도약하기 위해 첫걸음을 크게 내딛었다고 해도 과언이 아닐 것이

다. 또한 OLED의 특징을 살릴 수 있는 분야로 기대되고 있는 조명 분야에 전개되어 제품화를 향한 개발이 활발해지고 있는 점을 볼 때 특수 용도라면 이른 시기에 산업화될 가능성도 높다. OLED 조명은 OLED 디스플레이 기술을 응용한 면광원으로 LED에 비해 구부릴 수 있고, 형태가 자유로우며, 얇고 가벼운 특성을 지니고 있다. 또 LED 조명에 못지않은 낮은 전력소모율을 지니고 있다. 특히 유기물질을 재료로 사용한다는 점에서 친환경성이 높다. 여기에 이르기까지 증착기술, 봉지기술, 기판기술, 회로기술 그리고 재료기술과 같이 OLED 소자를 구성하는 모든 요소에 있어서 기술이 진전되었고, 그 결과 위에서 말한 상황을 맞이할 수 있었다.

여기서는 OLED 진공 증착 공정에 사용되는 저분자 유기재료에 주목하여 OLED 소자의 진전과 거기에 수반하여 변화된 유기재료에 대한 요구 특성, 그리고 원래 유기재료에 필요한 기본적 기능 향상을 위해 재료 제작사가 어떻게 도전해 왔는가를 소개하고 이것을 통해 유기재료의 개발동향을 개략적으로 다루려 한다.

## 2. 저분자 유기재료

일반적으로 발광재료는 R/G/B만 있으면 거의 모든 색을 구현할 수 있다. 하지만 빛의 삼원색을 혼합하면 흰색에 가까워지므로 풀 컬러를 구현하기 위해서 노란색과 주황색을 구현하는 것도 필요하다.

또한, 발광재료로 한 물질만을 적용하는 경우 색순도와 발광효율이 떨어질 수 있으므로 호스트의 발광스펙트럼과 도펀트의 흡수스펙트럼이 일치하는 호스트/도펀트계를 이용하여 색순도와 발광효율을 향상시키는 방법을 많이 사용하고 있다.

저분자 유기 물질로는 청색을 내는 OLED 연구의 초창기 재료라고 할 수 있는 안트라센, DVPBi 등이 있으며 대표적인 저분자 물질인 초록색 빛을 발하는  $Alq_3$ 가 있다. 이 물질에 유기물 색소를 도핑함으로써 초록색부터 빨간색까지의 넓은 영역에서 빛을 낼 수 있으며 한 예로 DCM 색소를  $Alq_3$ 에 도핑함으로써 적색 발광하는 물질 제도가 가능하다 [3].

## 2.1 적색 형광 물질

적색 발광재료는 본질적으로 낮은 발광효율, 고농도시 분자 간 상호작용에 의한 발광감쇄(Quenching) 효과, 넓은 발광대역으로 인한 색순도의 저하 등의 단점을 갖고 있어 풀 컬러 OLED 실용화에 가장 큰 걸림돌이었다. 따라서 호스트 물질에서부터 적색 발광물질로의 에너지 전이를 이용함으로써 효율과 색순도를 개선하는 방법이 사용되고 있다. 그러나 호스트/도펀트에 의한 발광소자는 호스트에 의한 발광 및 높은 전압 구동 시 발광재료의 트래핑(Trapping) 효과 등의 문제점을 갖고 있다. Kodak의 DCM과 DCJTb는 적색 발광재료로서 가장 많이 알려졌으며, Sony의 BSN 유도체는 높은 열적 안정성과 균일한 도펀트의 분포로 높은 발광효율과 색좌표를 갖는 것으로 알려져 있다. 대표적인 적

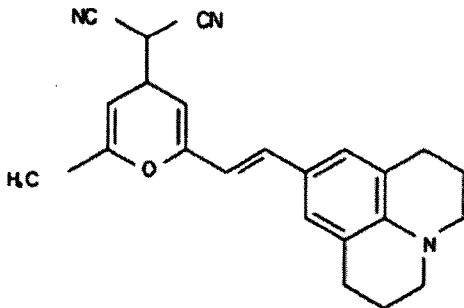


그림 1. 대표적인 Kodak의 적색 형광 물질.

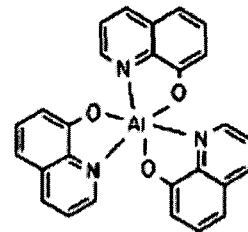
색 형광 물질을 그림 1에 나타냈다.

## 2.2 녹색 형광 물질

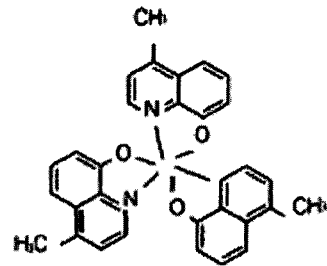
녹색 발광재료는 현재 사용되고 있는 전기발광재료 중 가장 먼저 개발된 재료로 실용화에 충분한 발광특성을 나타내는 것이 녹색발광재료인  $Alq_3$ 다.  $Alq_3$ 는 1987년 Kodak에서 발표한 재료로 발광특성은 최대효율은  $15 \text{ cd/m}^2$  이상이며 이들 유도체중 4위치에 메틸이 치환된 변형  $Alq_3(4-MAlq_3)$ 가 가장 발광효율이 높은 것으로 알려져 있다. 대표적인 녹색 형광 물질을 그림 2에 나타냈다.

## 2.3 청색 형광 물질

청색 발광재료로 가장 효율이 좋다고 알려진 재료는 일본 Idemitsu社의 디스트릴(Distryl)화합물이다. 이 화합물의 구조는 변형 DPVBi를 호스트로, 아



$Alq_3$   
(a)



4-M $Alq_3$   
(b)

그림 2.  $Alq_3$ 와 유도체들 [4,5].



민을 치환시킨 디스트릴 아릴 화합물을 게스트로 사용하며, 발광효율은 61 lm/W이고 수명은 30,000시간 이상이다. 그러나 시간에 따라 색순도가 급격히 떨어져 풀 컬러 디스플레이에 적용했을 경우 수명이 불과 수천 시간에 불과하다. 그림 3에 대표적인 청색 형광 물질을 나타냈다.

### 2.4 인광재료

인광재료로 현재까지 알려진 것들은 Ir, Pt, Eu, Tb 계열의 화합물 등이 있으며, Eu나 Tb 계열의 화합물들은 스펙트럼의 폭이 매우 좁아 우수한 색상을 보이나 고휘도를 내기 어렵고 진공증착이 어려우며 전하이동도가 낮은 단점이 있다.

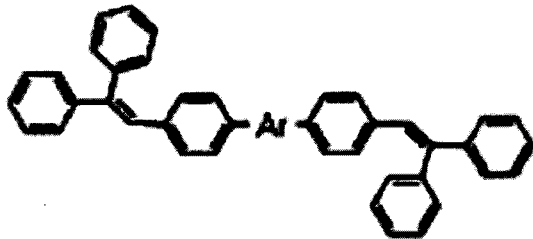
인광재료는 저전류밀도에서 높은 효율을 가져 실용화의 가능성이 있지만, 고전류밀도에서는 삼중항

여기상태의 포화로 인해 효율이 감소하므로 아주 치명적인 단점을 가지고 있다. 따라서 도펀트인 발광체의 삼중항 여기상태의 수명이 매우 짧아야 하며 삼중항-삼중항 소멸이 방지되는 재료 개발이 요구된다.

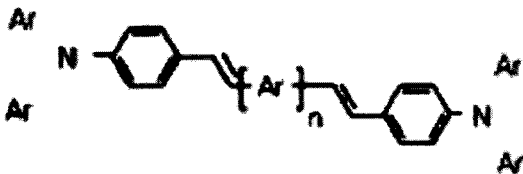
Princeton 대학에서 개발된 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-12H, 23H-포르피린 플래티넘(II) (PtOEP)은 적색 인광물질로 매우 우수한 열안정성과 색순도를 보유했지만, 인광 수명이 길어 전류밀도에서 삼중항-삼중항 소멸이 일어나 효율과 휘도면에서 문제가 있는 것으로 나타났다.

UCLA와 Princeton 대학의 공동 연구로 처음 보고된 이리듐계 유기 금속 화합물 역시 40 lm/W 이상의 높은 발광 효율을 보이는 등 매우 좋은 특성을 보이거나 수명에서는 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

현재 청색 인광재료는 하늘색 영역의 색순도로 8~9 cd/A 수준에 도달하였고, 정공 차단재료를 적용하여 휘도 200 cd/m<sup>2</sup>에서 18 cd/A 효율을 갖는다고 발표되었으며, 녹색 인광 재료 역시 고성능의 정공 차단재료 개발로 82 cd/A에 이르는 소자를 구현하기에 이르렀다. 그림 4에 대표적인 인광 재료를 나타냈다.



(a)



(b)

그림 3. 호스트 변형-DPVBi (a)와 도펀트 DSA-아민 (b)의 구조.

### 3. 유기재료 개발동향

OLED 소자의 실용화를 검토하게 된 출발점은 위에 언급한 Tang 그룹의 발표였고 그것을 발전시켜 현재에 이르렀다. 우선 Tang 그룹이 발표한 소자에 대해 확인한다. Tang 그룹의 돌파구 (Break-through)는 크게 3가지였다. 첫째, 기능분리형 소자 구조를 채택한 점이다. 즉, 정공 수송성 재료로 이루어진 정공 수송층과 전자수송 성능을 아울러 가진 발광재료로 이루어진 발광층의 2층 구조로 한 점이다. 둘째, 박막화이다. 이것을 실현하게 한 것이 진공 증착법이고, 또 비정질 막을 안정적으로 형성하는 유기재료를 선정한 점도 중요하다. 셋째, 일함수가 작은 안정된 금속을 음극에 사용한 점이다. 이로써 전례에 없던 저전압·고효율로 유기물을 발광시키

는데 성공했다.

현재 진행되고 있는 드라이 공정에 의한 OLED 소자도 그 기본적인 부분은 위에서 말한 아이디어를 답습하고 있다. 이하에서는 그 후에 진전된 소자와 그에 따르는 유기재료 및 재료 제작사의 입장 변화를 소개한다.

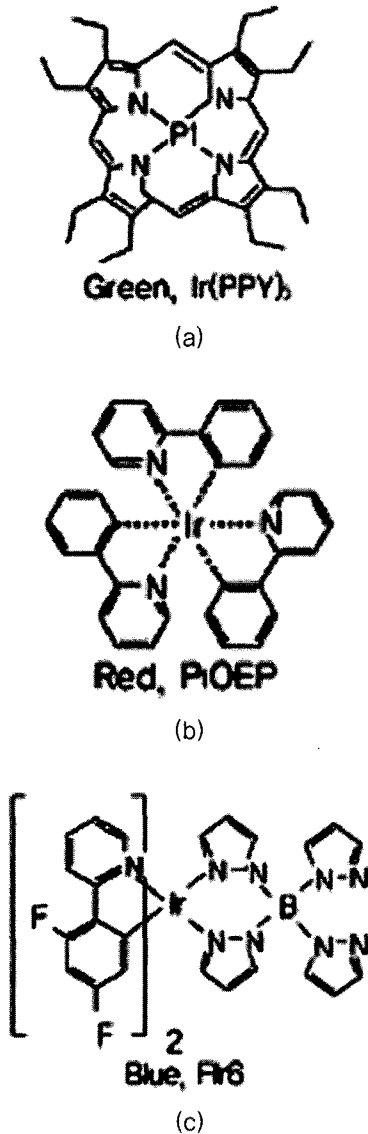


그림 4. 대표적인 인광재료.

### 3.1 기능분리의 진전

소자 구성은 초기의 2층 구조에서 다층 구조를 취하게 됐다. 그림 4에서는 소자구성의 변화를 나타낸다. 현재는 (c)의 구성(정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층)을 기본으로 하는 소자가 주류인데, 이것은 기능 분리가 발전됐기 때문이다. 즉, 복수의 기능이 평균점 레벨에 있는 유기 재료를 사용해서 단순한 소자를 편입한 것보다도 막 증착 수가 많아져 공정 면에서는 복잡하지만 하나의 기능이 높은 레벨에서 발현되는 재료를 다층으로 조합하는 방법을 선택한 결과이다. 이로써 한 층의 저전압화와 고효율화가 진행되어 실용 소자로 그 기본적인 성능을 보유하게 됐다.

이 같은 진전을 유기재료의 관점에서 바라보면 다음과 같은 점을 들 수 있고, 그 결과 방대한 수의 재료가 제안되기에 이르렀다.

- (1) 요구 기능을 압축함으로써 적용할 수 있는 재료의 종류가 많아졌다.
- (2) 각 층의 재료를 고정한 다음에 특정 층의 재료를 변화시키므로 분자구조와 기능과의 상관관계를 체계적으로 파악할 수 있게 됐다.
- (3) 그 결과 재료를 효율적으로 개발하게 됐다.

기능분리가 진전되면서 유기재료 설계에 적지 않은 영향을 주고 있다. 왜냐하면 각 소자 제작사가 도입하는 다양한 재료의 조합을 독자적으로 검토하여 제품화하는 소자 구성(Layer 구성, 재료 종류, Layer 두께)을 결정하는데, 그 결과 소자 제작사마다 각 Layer의 재료에 허용되는 에너지 준위와 전하 수송층이 달라지기 때문이다. 이로써 A社에서는 양호한 결과를 낸 유기재료가 B社에서는 당치도 않은 결과를 초래하는 사례가 많이 발생한다.

예를 들어, 이동도비(정공 이동도와 전자 이동도의 비율)가 기존의 재료와 미묘한 변화를 보이기만 해도 경계선을 넘으면 소자의 성능이 저하되는 일이 발생한다. 따라서 복수의 소자 제작사에 일일이 세세하게 대응하려면 발광 호스트 재료일 경우에는 동일한 기능을 가지면서 IP값, EA값 및 이동도비가 다른 재료 상품을 구성할 필요가 있다.

또한 재료 제작사는 될 수 있으면 모든 층의 재료



를 다루고 싶지만 자사가 먼저 개발했던 재료를 중심으로 개발하기 때문에 결국은 재료 제작사마다 전문으로 하는 층이 분화되는 경향이다.

### 3.2 도핑 도입

1989년에는 Tang 그룹 [6]이 호스트 도펀트계에 의한 발광을 OLED 소자에 응용했다고 보고했다. 이로써 단독으로 사용하면 농도소광(濃度消光: 용액이나 기체 상태의 형광 물질이 일정 농도 이상이 될 때에 형광의 세기나 형광 수율이 낮아지는 현상)을 일으키거나 혹은 안정된 막을 얻을 수 없는 발광효율이 높은 발광분자를 사용할 수 있게 됐다. 이것을 더욱 진전시킨 내용이 Hamada 그룹 [7]에 의해 보고됐다. 어시스트 도펀트 (Assist Dopant)라고 하는데, 호스트와 도펀트의 여기 에너지 준위차가 너무 커서 호스트에서 도펀트로 에너지가 원활하게 이동하기 힘든 계에서 호스트와 도펀트의 중간 에너지 준위를 가진 재료를 동시에 도핑함으로써 에너지 이동을 도와 목적하는 도펀트와의 발광을 얻는다(그림 6에 Hamada 그룹이 보고한 내용의 개요를 기술한다).

이와 같은 기법은 3원(源) 이상의 공(共)증착을 쉽게 달성할 수 있는 장치나 시스템이 보급된다면 호스트 재료의 공통화 등에 있어서 적극적으로 채택될 것이다.

도핑 실시를 전제로 하는 유기재료를 개발함에

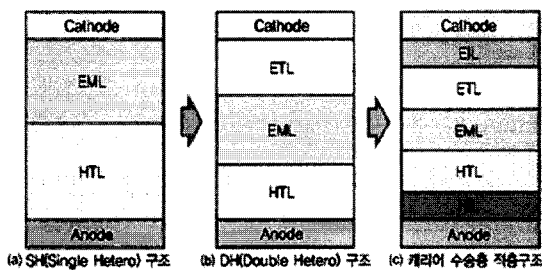


그림 5. 소자 구성의 변화.

있어 주의해야 할 점은 엑시플렉스(Exciplex, 여기 착체)의 생성이다. 엑시플렉스를 형성하는 것은 에너지적으로 안정될 경우에 생성한다. 발광성 엑시플렉스가 생성되면 도펀트와 함께 엑시플렉스도 빛을 발산하기 때문에 도펀트 본래의 빛이 발산하지 못한다. 따라서 이른 단계부터 엑시플렉스의 생성 유무를 확인할 필요가 있다. 엑시플렉스의 생성에 대해서는 Shirota의 총설 [8]을 참고할만하다.

당연한 말이지만 엑시플렉스는 호스트 도펀트계는 물론 적층 계면에서도 생성될 가능성이 있기 때문에 발광분자와 인접하는 Layer의 재료를 개발함에 있어서도 위에서 말한 바와 마찬가지로 확인할 필요가 있다.

### 3.3 형광소지에서 인광소자로

OLED 발광기구에는 형광 발광과 인광 발광이 존재하고 인광 발광은 이론적으로 형광 발광의 4배에 달하는 발광효율을 가진 것으로 알려져 있다. 인광 발광에 관해서는 1999년 Princeton 대학의 Forrest 그룹[10]이 발표한 내용이 기점이 됐다. 그림 7에서는 그 소자의 구성을 나타낸다. 극저온에서만 관찰되던 인광 발광을 이리듬계 착체 화합물(Irpp3)을 발광분자로 하고 호스트 도펀트 방식의 발광층 및 홀 블로킹층을 수반하는 구성으로 OLED를 실현했

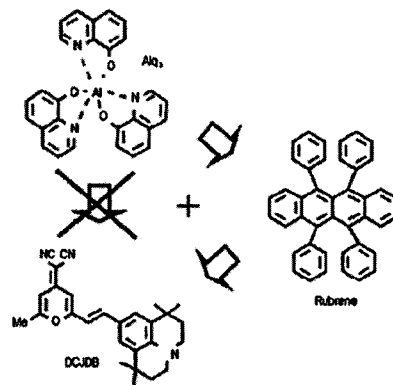


그림 6. Hamada 그룹이 보고한 어시스트 도펀트(루브렌이 에너지 이동을 도와 목적물이 효율적으로 빛을 발산한다).

표 1. 백색 OLED 제작 시 사용되는 재료 [9].

List of various host materials, fluorescent and phosphorescent dyes used for making white OLEDs

| Host materials      |  |
|---------------------|--|
|                     | 1. Poly( <i>N</i> -vinylcarbazole) (PVK)<br>2. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene (TPD)<br>3. 4,4', <i>N,N'</i> -Dicarbazole-biphenyl (CBP)<br>4. 9,10-Bis(3'5'-diaryl)phenyl anthracene (JBEM)<br>5. 9,10-Bis(2'-naphthyl)anthracene (BNA)<br>6. Bis(2-methyl-8-quinolato) (triphenylsiloxy) aluminum (III) [SAIq]<br>7. 4-{4-[ <i>N</i> -(1-Naphthyl)- <i>N</i> -phenylaminophenyl]}-1,7-diphenyl-3,5-dimethyl-1,7-dihydro-dipyrzolo[3,4-b;4'3'-e]pyridine [PAP-NPA]<br>8. Bis [2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate]zinc [Zn(BTZ) <sub>2</sub> ]<br>9. 4,4'-Bis[ <i>N</i> -(1-naphthyl)- <i>N</i> -phenyl-amino]-biphenyl [ $\alpha$ -NPD] |
| Fluorescent dyes    |  |
| Red                 | 1. 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-( <i>p</i> -dimethyl-aminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran (DCM1)<br>2. 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -benzo[ <i>l,j</i> ]quinolizin-8-yl)vinyl]-4 <i>H</i> -pyran (DCM2) (-)<br>3. 4-(Dicyanomethylene)-2,6-di-(4-dimethylaminobenzaldehyde)- $\gamma$ -pyran [DCDM]<br>4. 4-(Dicyanomethylene)-2- <i>tert</i> -butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4 <i>H</i> -pyran (DCJTB)<br>5. 5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacene (Rubrene) (orange)<br>6. Zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP)   |
| Green               | 1. Coumarin6<br>2. 9-Cyanoanthracene (CNA)<br>3. Tris(8-quinolato)aluminum (III) (AlQ <sub>3</sub> )   |
| Blue                | 1. (perylene)<br>2. 4,4'-Bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl(DPVBi)<br>3. 9,10-Bis(3'5'-diaryl)phenyl anthracene(JBEM)   |
| Phosphorescent dyes |  |
| Red                 | 1. Fac-tris(2-phenyl)-bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato- <i>N,C'</i> ](acetylacetonate)Ir(III) (Bt <sub>2</sub> Ir (acac))<br>2. Bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato- <i>N,C'</i> ](acetylacetonate)Ir(III)[Btp <sub>2</sub> Ir (acac)]<br>3. Bis(2-phenylbenzothiazolato- <i>N,C'</i> )(acetylacetonate)Ir(III)[Bt <sub>2</sub> Ir (acac)]  |
| Green               | Fac-tris(2-phenylpyridyl)iridium(III)(Ir(ppy) <sub>3</sub> )   |
| Blue                | 1. Bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- <i>N,C'</i> ](picolino)Ir(III)(FIrpic)<br>2. Bis[2-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-pyridinato- <i>N,C'</i> ](picolino)Ir(III)(CF <sub>3</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(pic) (greenish-blue)   |

다. 그 후에는 디스플레이 제작사를 중심으로 인광 발광 소자에 대한 실용화가 적극적으로 검토되면서 실용화에 목적을 두는 보고서가 다수 나왔다. 그리고 재료 제작사에서조차 세대 OLED 재료로 인광 재료를 활발히 개발하고 있음이 특허출원 수의 추이를 보더라도 확실하다.

인광 발광의 원리를 간단히 기술하면 다음과 같다. 발광성 화합물을 여기 시켰을 경우 여기 에너지는 일중항 상태와 삼중항 상태가 1:3의 비율로 배분된다. 일중항에서 발산하는 빛이 형광 발광이므로 여기 에너지의 1/4 정도만 발광으로 사용할 수 있고 나머지 3/4은 열실활(熱失活, 열에 의해 활성을 잃음)한다. 한편 인광 발광은 삼중항에서 발산하는 빛으로, 단순히 여기 에너지의 3/4이 발광에 사용된다. 더 나아가서는 일중항 여기 에너지도 항간 교차로 인해 인광 발광으로 이행(移行)하기 때문에 전체적으로는 여기 에너지의 전부가 빛을 발산하는 데 사용된다. 이것을 모식적으로 나타내면 그림 8과 같다.

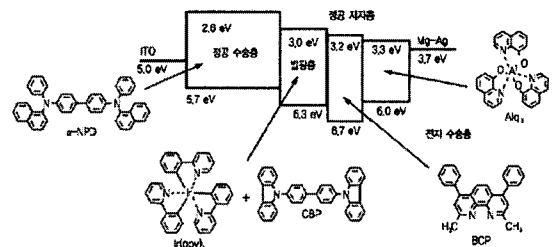


그림 7. Forrest 그룹이 보고한 인광소자의 구성.

따라서 인광 소자를 사용하여 휘도가 동일하면 형광 소자에 비해 1/4 소비전력이면 되고, 또 열실활이 없어지기 때문에 패널 크기가 대형화할수록 문제되는 내부 발열을 저감시킬 수도 있다.

2003년에는 Hujitsu(주)의 휴대전화 (F505iGPS) 배면 디스플레이에 풀 컬러 OLED 디스플레이가 탑재



재됐는데 적색 발광은 신일철화학(주)의 호스트 재료 NS11과 UDC의 도펀트 재료 RD07을 조합한 인광 발광이었다. 여기서 세계 최초로 인광 발광 재료가 상품화됐다. 그 이후 현재에 이르기까지 적색 발광에 대해서는 인광 재료가 많이 사용되고 있다. 신일철화학(주)에서는 이미 녹색 발광의 인광 호스트 재료 개발을 끝냈고 청색에 관해서도 개발 최종단계에 와 있다. 표 2에서는 신일철화학(주)이 생산하는 인광 호스트 재료의 성능을 나타낸다.

표 2. 신일철화학(주)이 출시한 인광 호스트 재료의 특성 (@1,000 cd/m<sup>2</sup>)

| 호스트  | 도펀트      | CIE(α,y)     | 발광효율 (cd/A) | 외부 양자 효율(%) | 휘도 반감 시간(h) |
|------|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| NS11 | Deep Red | (0.67, 0.33) | 19          | 18          | 90,000      |
| NS11 | Red      | (0.65, 0.31) | 24          | 20          | 300,000     |
| NS60 | Green    | (0.36, 0.61) | 56          | 15          | 75,000      |
| NS60 | Green    | (0.38, 0.59) | 67          | 19          | 250,000     |

#### 4. OLED 소자의 고성능화를 위한 유기재료의 조건

앞에서는 OLED 소자의 진화에 따르는 유기재료의 설계 요건에 대해 살펴보았는데 여기서는 소자의 진화라든가 사용되는 층에 상관없이 소자의 고성능화·장수명화를 위해 앞으로도 유기재료에 요구되는 기능과 그 대응책에 대해 설명한다. 표 3은 OLED 조명의 비용-성능 파라미터이고 표 4는 OLED 패널 (\$/m<sup>2</sup>)에서의 재료 및 공정비용을 보여주고 있다. 변환 효율, 소자 안정성 및 수명, 재료 선택 및 최적화, 봉지 (Encapsulation), 대면적 균일도, 제조비용과 같은 항목은 조명에서 큰 변수가 되지만, 섬세한 패터닝, 콘트라스트, 픽셀 스위칭, 컬러 포화는 조명 시장에서는 큰 변수가 아니다.

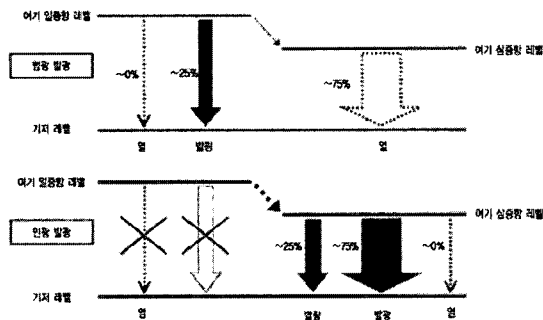


그림 8. 형광발광과 인광발광의 발광기구.

#### 4.1 비결정성

OLED 소자 내의 유기재료는 모두 비정질 막으로써 안정적으로 존재해야 한다. 그렇지 않으면 표시 소자로는 기능하지 못한다. 따라서 결정화되기 쉬운 재료는 사용할 수 없다. 결정화는 분자 배향에 따라 일어나므로 평면 구조가 발달한 분자는 결정화되기 쉽다.

결정화를 억제하는 방법으로는 분자 내에 부피가 큰 관능기를 도입하거나 분자를 비틀어 평면성을 깨뜨리는 등의 방법이 일반적이다. 후자의 경우는 분자의 안정성과 트레이드오프 (Trade-off) 관계에 있으므로 심하게 비틀지 않도록 주의한다. 이 방법들은 유용한 유기재료를 개량하기 위한 방법이 될 경우에도 채택할 수 있지만 새로운 재료의 분자를 설계함에 있어서는 안정적인 배좌 (配座)를 많이 취함으로써 배향 (配向)하기 힘든 분자구조를 지향할 수 있다. 이 내용을 검토함에 있어서는 컴퓨터화학 (Computational Chemistry, 화학·물리 현상의 연구에 컴퓨터를 응용하는 화학의 새로운 분야로 계산기화학이라고도 한다)이 위력을 발휘한다.

Mori 그룹 [12]은 정공 수송 재료인 TPD와 α-NPD를 1:1로 공중착하면 증착막의 결정화가 현저히 억제된다고 보고했다. 양자 (兩者)의 구조는 유사하고 (그림 9) 상용성 (相溶性)도 좋으므로 양 (兩)분자는 단독으로 존재했을 때와 같은 응집과 배향 거동을 취할 것으로 예상되나 분자구조가 다르기 때문에 결정구조를 안이하게 취하지는 못한다. 이와 같은 접근법도 막 형성 시스템이 진화하는 상황에서는 현실화될 가능성이 있다.

표 3. OLED 조명의 비용-성능 파라미터 [11].

| 성질                                   | 단위                 | 단계 1 | 단계 2 | 단계 3 | 단계 4 |
|--------------------------------------|--------------------|------|------|------|------|
| 년도                                   | 년                  | 2004 | 2007 | 2010 | 2013 |
| Diode energy efficiency              | %                  | 5    | 12.5 | 20   | 30   |
| Diode efficacy                       | lm/W               | 20   | 50   | 80   | 120  |
| Color rendering index                | CRI                | 75   | 80   | 85   | 90   |
| Lifetime from 2000 cd/m <sup>2</sup> | h                  | 10K  | 20K  | 40K  | 50K  |
| Maximum panel width                  | in                 | 14   | 40   | 40   | >40  |
| Panel thickness                      | mm                 | 2.0  | 1.0  | 0.5  | 0.5  |
| Panel weight                         | gm/cm <sup>2</sup> | 0.5  | 0.25 | 0.1  | 0.1  |
| Fabrication costs                    | \$/m <sup>2</sup>  | 120  | 60   | 40   | 30   |

표 4. OLED 패널(\$/m<sup>2</sup>)에서의 재료 및 공정 비용[11].

| 부류 | 응용분야          | 2004 | 2007 | 2010 | 2013 |
|----|---------------|------|------|------|------|
| 재료 | Display cell  | 500  | 160  | 80   | -    |
|    | Display array | 300  | 160  | 80   | -    |
|    | Lighting      | 80   | 40   | 25   | 20   |
| 공정 | Display cell  | 800  | 200  | 100  | -    |
|    | Display array | 1600 | 440  | 200  | -    |
|    | Lighting      | 20   | 10   | 7    | 4    |

## 4.2 열적 안정성

유기재료의 Tg가 낮으면 구동 시의 소자 온도가 상승하거나 혹은 사용 환경온도가 상승함에 따라 분자운동이 증가하여 결정화되기 쉽다. 특히 OLED 소자가 차량탑재 용도 등에 사용될 경우에는 재료의 고(高) Tg화가 필수이다.

최근에는 소자 제작사가 소자 생성의 생산성 향상을 위해 증착속도를 올리는 경향에 있다. 증착속도를 올리려면 증착 셀에 투입되는 열량만 크게 하

면 되지만, 실제로는 셀 온도도 올려서 대응하고 있기 때문에 유기재료의 열적 안정성에 대해서는 막형성 공정 면에서도 요구가 거세다.

유기재료의 고(高) Tg화에 대해서는 정공 수송 재료의 계통적인 검토가 진행되고 있다. Tokito 그룹의 총설 [13]에 따르면 제안된 기법은 다음과 같은 접근법으로 정리되어 있다.

- (1) 강직기(剛直基)를 도입한다.
- (2) 분자 내에서의 회전을 억제한다.
- (3) 몇 가지의 방법으로 다량 생산한다.

어느 접근법이든 IP값을 기존의 정공 수송층 값에서 크게 변화시키지 않아도 고(高) Tg화 화합물을 얻을 수 있었다. 또한 이 기법들은 방법론에 따라서는 비정질화에도 기여한다.

열적 안정성을 확인하는 방법에서는 열분석장치가 도움이 된다. 그림 10에서는 온도를 올렸을 때 중량감소 패턴의 모식도를 나타낸다. (a)는 열적 안정성을 가진 재료의 패턴으로, 중량 감소가 원만하다가 가파르게 떨어지는 모습이 관찰된다. (b)는 열적 안정성을 갖지 않은 재료의 패턴으로, ① 저온 영역에서 뚝뚝 떨어지는 중량감소, 본래대로라면 ② 가파른 중량 변화 영역에서의 계단화, ③ 잔사가 남아 있음 중의 어느 것 또는 그 조합이 관찰된다. 그 모습들은 재료 분해 및 분해 생성물에서 유래한다.

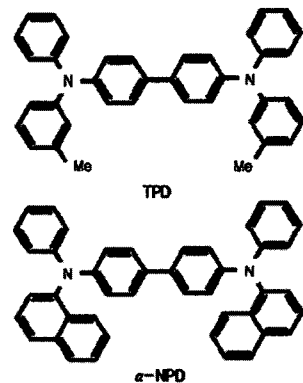


그림 9. TPD와  $\alpha$ -NPD의 분자구조.



신일철화학(주)에서는 이른 단계에서부터 고진공 하에서 열분석이 가능한 장치를 도입하여 실제로 재료가 사용되는 환경에서의 열적 안정성을 확인하면서 재료를 개발하고 있다.

### 4.3 전기화학적 안정성

OLED 소자 내의 재료는 항상 산화·환원이 반복되는 상태로 되어 있어 열적 안정성과 더불어 전기화학적 안정성이 필요하다. 전기화학적 안정성을 확인하는 방법으로는 CV (Cyclic Voltammetry)가 일반적이고 양음 전위를 반복 소인하여 얻은 파형이 흩어졌을 경우에는 분해열화가 진행하고 있다고 판

단할 수 있다. 단, 산란(散亂)은 측정조건에 좌우되므로 예를 들면 사용하는 소자 등에서 안정적인 재료를 동일한 조건으로 측정하고 그것을 기준으로 산란의 정도(대소)를 판단한다.

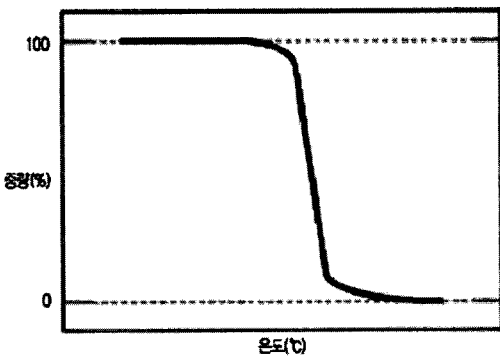
### 4.4 고순도화

유기재료의 순도와 소자 성능이 밀접하게 연관되어 있음은 누구나 사실로 경험하고 있다. 이것은 불순물이 전하의 트랩이 되기도 하고 불순물이 기점이 되어 재료가 분해되거나 하기 때문이다. 여기서 순도에 대해 주의해야 할 점은 무엇을 순도로 할 것인가? 그리고 측정장치와 조건에 따라 얻는 수치가 크게 다르다는 점이다.

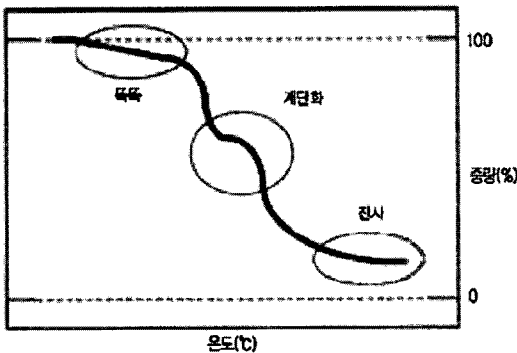
일반 케미컬의 순도 분석에서 많이 사용되는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)는 순도치를 직접 얻을 수 있는 편리한 분석장치인데 당연한 말이지만 검출기로 검출되는 것만을 검출 대상으로 한다. HPLC는 자외선 영역에 흡수를 가진 분자를 검출하므로 자외선 영역에 흡수를 갖지 않은 불순물은 검출대상 외로 한다. 그리고 흡수강도는 분자에 따라 다르므로 흡수계수가 작은 불순물은 함유량이 과소평가되어 버린다.

원래 유기물을 완전한 100%의 순도로 단리(單離)하기란 지극히 어려운 일이고 또한 수백~수천 정도의 분자량을 갖고 다단 합성을 경유해서 얻어지는 OLED 재료에서 순도를 구한다는 것은 현실적이지 않다. 이에 신일철화학(주)에서는 소자 성능에 영향을 주는 불순물이 어느 것인지를 확인하여 그것을 철저히 배제하고 있다. 하지만 결과적으로는 상당한 레벨의 고순도화가 이루어져 있어 순도에 관해서는 자신 있게 재료를 제공하고 있다. 그리고 복수의 방법을 병행해서 분석하고 그 결과를 종합적으로 판단하고 있다.

재료개발의 관점에서는 얼마나 빠른 단계에서부터 재료를 고순도로 하는가가 중요하다. 스크리닝 단계이더라도 고순도화를 소홀히 하면 본래 갖고 있는 포텐셜이 발현되지 않을 가능성이 있기 때문이다. 이와 관련한 기술도 신일철화학(주)이 전문으로 하고 있다.



(a) 열적 안정성을 가진 재료의 패턴



(b) 열적 안정성을 갖지 않은 재료의 패턴

그림 10. 열분석의 차트 패턴.

## 5. 결론

OLED 소자의 3대 과제인 장수명화, 고효율화, 저전압화에 대해서는 앞으로도 유기재료가 맡아야 할 부분이 크다. 마구잡이로 진행하면 얻는 소득이 별로 없으므로 한 가지에 전념하여 꾸준히 검토할 필요가 있다. 그리고 적층 계면이 전하이동의 장벽이 되고 있으므로 계면의 장벽을 완화하면 물리화학적으로 큰 효과를 가져다 줄 것이다. 예를 들어, 그것을 유기재료로 해결해 가는 접근법도 생각할 필요가 있다. 그렇게 하려면 계면을 물리화학적으로 고찰하고 그것을 재료설계에 Feedback할 필요가 있는데, 아직 해야 할 일이 많다. 표면화되고 있는 요구에 대응할 뿐만 아니라 앞으로 예상되는 소자 구성이라든가 막 형성 시스템의 혁신적인 진화도 염두에 두어 유기재료의 고성능화를 추구하는 것이 급선무라고 사료된다.

## 참고 문헌

[1] I. Kazuo, "저분자 OLED 재료의 개발동향", Monthly 'DISPLAY', 2008.  
 [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.  
 [3] 최종찬, 경신수, 김영목, 성만영, 주병권, "저분자 OLED를 중심으로 알아본 AMOLED 최신기술 및 시장동향", 월간 전자부품, 2008.  
 [4] L. S. Sapochak, A. Padmaperuma, N. Washton, F. Endrino, G. T. Schmetz, J. Marshall, D. Fogarty, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, "Effects of systematic methyl substitution of metal (III) tris(n-methyl-8-quinolinolato) chelates on material properties for optimum electroluminescence device performance", J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, p. 6300, 2001.  
 [5] Y. Shirota and H. Kageyama, "Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices", Chem. Rev., Vol. 107, p. 953, 2007.  
 [6] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films",

J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3610, 1989.  
 [7] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, and T. Usuki, "Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 1682, 1999.  
 [8] Y. Shirota, "OLED 소자와 그 공업화의 최전선", 제2장, STS, 1998.  
 [9] D. Gupta and M. K. Deepak, "Various approaches to white organic light emitting diodes and their recent advancements", Opt. Mater., Vol. 28, p. 295, 2006.  
 [10] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 4, 1999.  
 [11] J. N. Bardsley, "International OLED technology roadmap: 2001-2010", U. S. Display Consortium.  
 [12] Mori et al., 제3회 OLED 토론회 예고집, p. 13, 2006.  
 [13] Tokito et al., "OLED 재료와 디스플레이", 제9장, CMC, 2001.

## 저자약력



성 명 : 백경갑

◆ 학 력

- 1987년 고려대 전자공학과 공학사
- 1990년 고려대 대학원 전자공학과 공학 석사
- 1994년 고려대 대학원 전자공학과 공학 박사

◆ 경 력

- 1994년 - 현재 대진대 전자공학과 교수
- 2003년 - 2004년 한국과학기술연구원 마이크로시스템 연구센터 방문교수