

유기 전계발광 소자의 최근의 개발동향

기술해설 2

The Recent Trend of Organic Electroluminescent Devices

구할본*, 김주승*, 조재철**

(Hal-Bon Gu, Ju-Seung Kim, Jae-Cheol Cho)

Key Words(중요용어) : Organic Electroluminescent Device(유기전계발광소자), Electron Transport Layer(전자수송층), Hole Transport Layer(정공수송층), Emissive Layer(발광층)

1. 서 론

최근 컴퓨터, TV등 멀티미디어 기기의 보급과 마이크로 전자공학의 발전과 더불어 많은 정보를 효율적으로 전달할 수 있는 시각 표시장치에 대한 요구가 증대되고있다. 현재 가장 널리 보급되어 있는 CRT(cathode ray tube)는 고전압하에서 작동하고 크기및 무게등의 제약을 받으므로 향후 전력 소모가 적고 대형 화면화가 가능한 평판표시기(flat panel display)로 대체되리라 예상된다. 강한 형광을 발하는 물질에 전계를 인가하면 발광하는 전계발광(electroluminescence) 현상을 이용한 전계발광 소자(electroluminescent device)도 이들중의 하나로 ZnS, Mn등의 무기 형광체를 발광중심으로 사용하는 무기 전계발광 소자와, 유기물 또는 유기물을 고분자 매트릭스에 분산시켜 제작하는 유기 전계발광 소자가 있다. 무기 전계발광 소자의 경우에는 이미 Sharp(사), Planar(사)에 의해 상품화되었다¹⁾.

그러나 이들은 앞에서 언급한 바와 같이 수십V의 높은 전기장에서만 작동가능하며, 또한 다양한 색상을 얻기 어렵기 때문에 차후 천연색 표시(full color display)에는 부적합하다. 반면 유기 전계발광 소자는 청색에서 자색까지 거의 모든색이 발광가능하며 발광휘도, 발광효율 면에서도 다른 소자와 비교해 손색이 없을 정도이다. 이러한 유기 전계발광 소자는 1987년 Tang등이 유기 적층형 박막 전계발광 소자를 제조하여 고휘도, 안정성이 우수한 녹색발광이 가능함을 보고한 이후 적층형 박막 전계발광 소자에 대한 관심이 고조되어 현재 활발한 연구가 진행중이다. 이들은 diamine유도체를 발광층으로, Alq₃를 전자수송층으로 사용하여 15V이하의 저전압에서 1,000cd/m² 정도의 높은 휘도를 얻을 수 있음을 보고하였다²⁾.

고성능 표시기의 실현을 위한 전계발광 소자의 개발을 위해서는 다음 몇가지의 문제가 해결되어

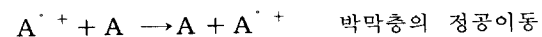
야 한다. 첫째 낮은 동작전압에서 충분한 캐리어를 전극에서 유기층(발광층)으로 주입시켜야 한다. 두 번째로 높은 형광효율을 가지는 유기물질의 적절한 선택이 필요하다. 세째로 전극과 접합이 쉬운 박막층의 제작이 용이해야 한다. 네째로 동작중의 소자의 안정성과 견고성이 보장되어야 한다. 이상의 사항들은 유기화합물을 이용할 경우 다양한 화학구조의 물질을 사용할 수 있으며 소자제작에 있어서도 가공성이 뛰어나므로 이들의 특징을 살려 연구개발이 진행된다면 천연색 표시(full color display)를 실현할 수 있는 완벽한 표시소자가 얻어지리라 예상된다.

2. 유기 전계발광 소자의 발광원리와 구조

2.1 유기 전계발광 소자의 발광원리

유기 전계발광 소자의 기본 동작 원리를 이해하기 위해서 그림 2에 나타낸 것과 같이 유기박막을 중심으로 한 2중의 전극으로 샌드위치(sandwich)한 형태의 간단한 구조를 생각해 보기로 한다.

전계발광 소자에 전계를 인가하면 전자와 정공의 주입에서부터 발광까지의 과정은 다음과 같다.



전극에서 전자가 주입되면 A라는 형광체가 라디칼 음이온이 되며 색소분자로부터 전극쪽에 전자

를 빼앗길 경우 라디칼 양이온이 생성된다. 생성된 라디칼 양이온과 음이온이 형광체에 전하를 이동시켜 반대편 전극을 향해 이동하게 되는데, 이동하는 라디칼 양이온과 라디칼 음이온이 가까워질 경우 충돌하여 양자는 재결합하게 된다. 이때 재결합 에너지는 형광체를 여기상태로 만들고, 생성된 여기상태는 어느정도 이동한후 발광하며 기저상태로 돌아간다. 양쪽 전극에서 주입된 전자와 정공이 형광체에서 재결합하여 1중항 여기자와 3중항 여기자를 생성하고, 1중항 여기자로부터 형광이 발생하는 과정을 그림 2에 간단하게 나타내었다.

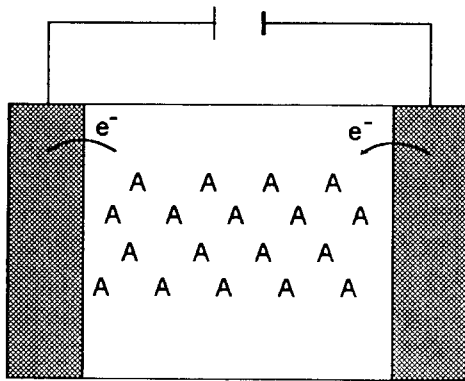


그림 1. 유기 전계발광 소자의 간단한 모델
Fig. 1. A simple model of organic electroluminescent device.

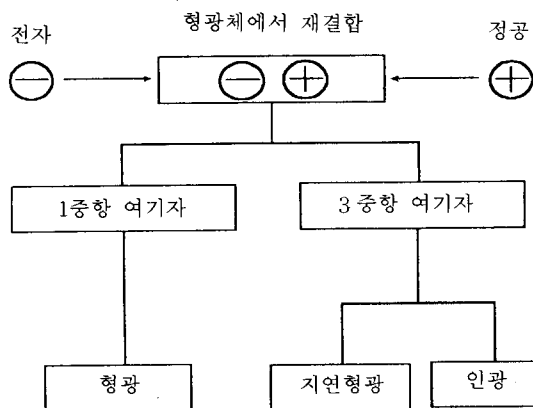


그림 2. 캐리어 주입에서 발광까지의 과정
Fig. 2. Process from carrier injection to emission.

2.2 유기 전계발광 소자의 구조

유기 전계발광 소자에 사용되는 형광체는 전자와 정공을 운반시킬수 있는 성질을 지녀야 하고

여기상태로부터 좋은 발광 현상이 일어나기 위해서는 발광 양자수율(quantum efficiency)이 높아야 한다. 그러나, 형광체가 이러한 모든 기능을 갖추기는 어렵기때문에 2층 또는 3층의 유기박막을 적층해서 사용하게 되었다.

2층의 구조를 갖는 전계발광 소자는 ITO, 정공수송층(hole transport layer), 전자수송층(electron transport layer)과 금속전극(예 ; Mg/Ag)로 구성되어 있다. 정공수송층은 ITO로부터 정공을 효과적으로 주입하는 것을 돕고 유기박막층의 경계면으로 주입된 정공을 수송하는 역할을 한다. 전자수송층은 금속전극으로부터 전자의 주입을 돕고, 주입된 전자를 수송하는 역할을 한다. 이밖에도 다층 전계발광 소자에서 캐리어 수송층이 하는 역할은 1) 낮은 동작 전압으로 전극에서 발광층으로 효과적인 캐리어 주입을 돕는다. 2) 발광층을 지나오는 캐리어를 차단하고, 이것으로 발광층에서 이루어지는 재결합 과정을 제어할수 있다. 3) 발광층과 전극사이의 경계에서 정공과 전자에 의한 재결합에 의해 생성되는 형광체 여기자의 소멸을 막아주기 때문에 높은 발광 효율을 가질수 있게 해준다³⁾.

일반적으로 전자와 정공의 재결합 영역이 전자수송층내에 위치하면 전자수송층이 발광층(emissive layer)의 역할을 한 것이다. 반대로 정공수송층이 발광층으로 사용된 경우도 볼 수 있다. 따라서 2층의 적층형 유기 전계발광 소자는 두가지 타입으로 나누어 볼수 있다.

첫째로, 위에서 언급한 바와같이 전자 수송층이 발광층으로 사용된 투명전극/정공수송층/전자수송층(발광층)/금속전극과 정공 수송층이 발광층으로 사용된 투명전극/정공수송층(발광층)/전자수송층/금속전극을 생각할수 있다. 사용된 재료가 전자와 정공을 동시에 수송할 수 있다면 정공수송층과 전자수송층 사이에 독립된 얇은 발광층이 샌드위치된 투명전극/정공수송층/발광층/전자수송층/금속전극을 이용할수 있다. 그림 3에 2층의 적층형 유기 전계발광 소자의 구조와 3층의 적층형 유기 전계발광 소자의 구조를 나타내었다.

적층형 유기 전계발광 소자의 제작에 있어서 소자 구조의 선택은 사용되는 재료의 특성에 달려있다. 따라서 사용할 재료의 특성을 잘 파악한 후 그 특성에 맞는 소자구조를 형성하는 것이 소자의 발광특성을 높이는데 중요한 요소가 된다.

3. 유기 전계발광 소자를 구성하는 물질의 특성

3.1 전극

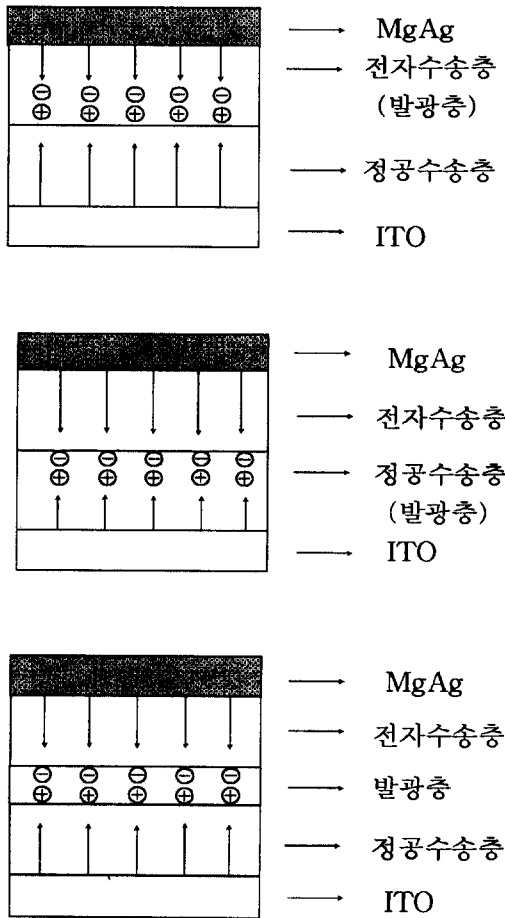


그림 3. 다층 유기 EL소자의 전형적인 세가지 형태

Fig. 3. Three typical device structures in multilayer organic EL.

전계발광 소자의 전극의 한쪽은 발광된 빛이 투과할 수 있도록 투명 전극을 사용하고 다른 한 쪽은 거울의 반대면과 같은 효과를 낼수있는 즉, 발광된 빛이 반사되어 나올수 있는 금속전극을 사용한다. 투명전극은 유리위에 In-SnO₂(ITO)를 증착한 전극을 사용한다. 금속전극에서는 전자의 주입이 쉽게 일어나야 하기때문에 일함수가 작은 금속을 사용하는데 보통 Mg가 많이 사용된다. 표 1에 여러가지 금속물질의 일함수를 나타낸다.

표 1에서 나타낸 일함수가 작은 Na, Ca 등은 공기중에서 산소나 수분과 격렬히 반응하여 산화된다. 따라서 산소와 수분이 완전히 차단된 진공 시스템을 갖추지 않는한 사용하기 어렵다. 반면 가장 널리 쓰이는 Mg은 산화속도가 위의 금속들보다

표 1. 금속의 일함수

Table 1. Work function of metals.

금 속	일함수 ϕ [ev]	금 속	일함수 ϕ [ev]
K	2.30	Al	4.28
Na	2.75	Zn	4.33
Ca	2.87	Sn	4.42
Li	2.90	Fe	4.50
Mg	3.66	W	4.55
In	4.12	Cu	4.65
Ta	4.25	Au	5.10
Pb	4.25	Ni	5.15
Ag	4.26	Pt	5.65

느리고 일함수도 작은 편에 속하므로 Ag와 함께 증착하여 쓰인다. Mg에 Ag를 첨가하는 이유는 Mg의 점착계수를 높여 유기층에 잘 증착하도록 하고, Mg의 산화 속도를 완화시키기 위함이다. Mg이외에도 Al, Au등도 전극으로 사용되는데 이들은 증착이 비교적 용이하고 공기중에서 산화나 기타 다른 반응을 보이지 않으면서 일함수가 비교적 작기 때문이다. 그러나 Al과 Au를 사용하였을 때는 Mg/Ag를 사용할때보다 다소 특성이 떨어진 다.

3.2 캐리어 수송층과 발광층재료

적층형 유기 전계발광 소자의 기본을 이루는 캐리어 수송재료는 현재 여러가지 방향에서 연구가 진행되고 있다. 기존에 발견된 형광체의 유도체를 개발하는 것과 새로운 색소의 개발과 더불어 유기 전계발광 소자의 특성을 저하시키는 재료의 결정화를 줄이기 위해 유리 전이온도(T_g)가 높은 고분자 재료를 개발하는 것이다.

일반적으로 정공수송재료로서는 그림 4에 나타낸 각종의 트리페닐아민계^{4),5)}와 diamine유도체²⁾등이 사용되며 이들은 이온화 포텐셜이 작은 특징이 있다.

전자수송재는 그림 5와같이 킬레이트 화합물인 8-hydroxyquinoline aluminum(Alq₃)⁶⁾와 옥시디아졸(oxadiazole)류⁷⁾가 많이 사용된다.

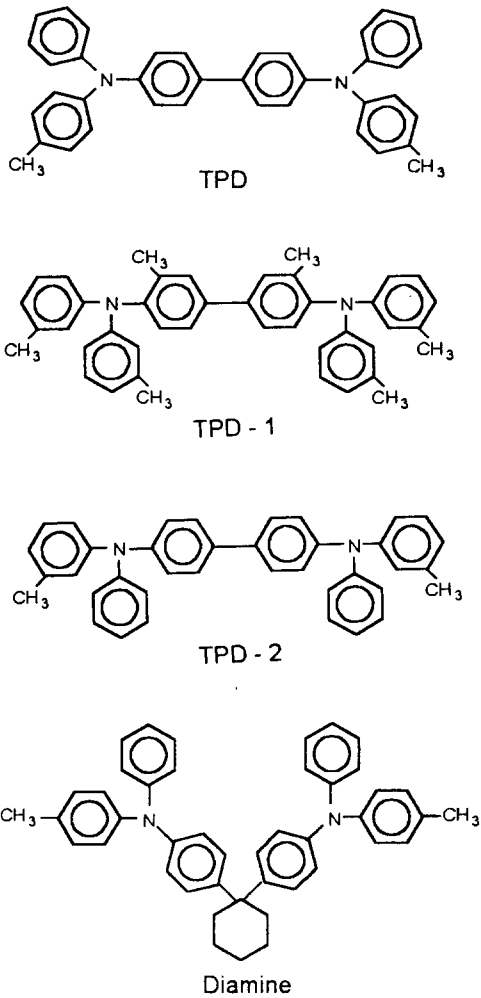


그림 4. 정공수송재의 분자구조

Fig. 4. Molecular structure of hole transport materials.

유기 전계발광 소자의 발광층 재료로서 요구되는 특성은 1) 균일한 진공증착 박막이 형성되어야 한다. 2) 적절한 전자수송성과 정공수송성을 가져야 한다. 3) 승화정제와 같은 적절한 수단으로 통제하면 고순도의 색소가 얻어져야 한다. 4) 고체상태에서 높은 형광 양자효율을 나타내야 한다. 이러한 특성을 만족시키는 재료로서 anthracene, coronene, perylene 등과 같은 방향족 화합물이 있다. 이들은 소자 제작시 암실에서 50V의 전압을 인가할때 발광을 확인할수 있으며 3mA/cm²의 전류밀도에서 0.01 μW/cm²의 휘도를 나타내는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 그림 6에 이들의 분자구조를 나타낸다.

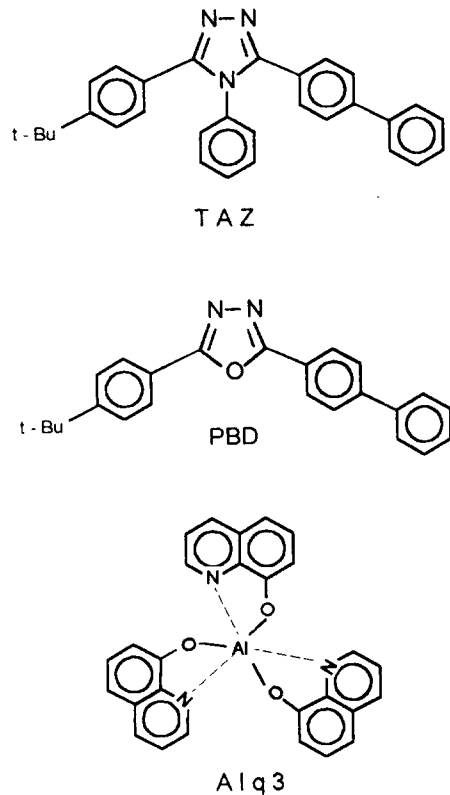


그림 5. 전자수송재의 분자구조

Fig. 5. Molecular structure of electron transport materials.

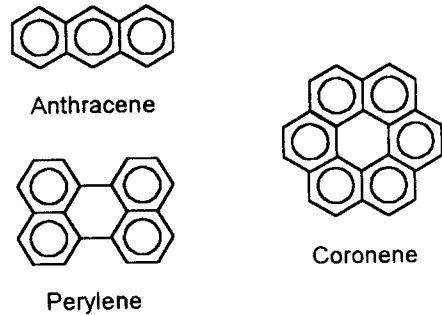


그림 6. 발광재의 분자구조

Fig. 6. Molecular structure of emissive materials.

유기 전계발광 소자의 캐리어 수송재의 또다른 연구방향은 고분자 재료의 개발이다. 유기 전계발광 소자의 성능을 저하시키는 요인중의 하나인 재료의 결정성을 낮추기 위해서 캐리어 수송재로 고분자 재료를 사용하는 방법이 연구되고 있다.

PVK(Poly(N-vinylcabazole))는 전하수송체인 카

바졸(carbazole) 그룹을 포함하고 있으며 N-vinylcarbazole을 라디칼 중합함으로써 쉽게 얻을 수 있다. 발광피크는 자외선-청색영역이며 정공수송 특성을 나타낸다. PVK를 이용해 제작한 소자는 14V에서 700cd/m^2 의 휘도를 나타내며 이것은 현재의 CRT의 청색영역에서 나타내는 $20\sim 30\text{cd/m}^2$ 의 값보다 월등히 높은 것이다⁹⁾.

3.3 도전성 고분자의 유기 전계발광 소자에의 응용

도전성 고분자는 작은 밴드갭 때문에 큰 주목을 받아왔으며 이의 EL소자에의 응용도 관심을 가져왔다. 그러나 강한 공액 2중결합때문에 일반적인 유기용매에 대부분 녹지않아 가공이 쉽지 않다는 큰 문제가 있었다. 최근 이러한 문제를 해결하는 두가지 방법이 제시되었다. 첫째는 적당하게 분자구조를 변형시킴으로써, 즉 긴 알킬(alkyl)체인을 고분자에 붙임으로써 유기용매에 녹을수 있는 성질을 부여하는 것이다. 알킬체인을 가지는 poly(3-alkylthiophene)^{10),11)}의 유도체들이 대표적인 예이다. 두번째 방법은 어떠한 물리적 형태의 변화 없이 열처리에 의해 도전성 고분자의 형태로 되는 precursor고분자를 만드는 것이다. Polyacetylene, poly(arylene vinylene)과 poly(p-phenylene) 등은 precursor고분자의 대표적 예이다. 이들중 특히 poly(arylene vinylene)의 유도체들 즉 PPV¹²⁾, PNV¹²⁾, RO-PPV¹³⁾ 등은 유연하고 치밀한 필름형태로 얻어질 수 있기 때문에 높은 도전성을 가지는 도전성 고분자로서의 응용뿐만 아니라 비선형 광학에도 이용될 수 있어 커다란 관심을 보이고 있다. 그림 7에 poly(arylene vinylene)의 중합경로를 나타내었다.

4. 유기 전계발광 소자의 발광특성과 장시간 동작특성

무기 형광체를 이용한 무기 전계발광 소자에서 시작된 전계발광 소자는 청색발광을 얻는데 어려움이 있는데 반해, 유기 전계발광 소자는 청색에서 좋은 발광을 나타내는 재료들이 있다. 이장에서는 이러한 청색발광을 나타내는 발광재료들을 중심으로 제작한 소자의 발광특성을 알아보도록 한다.

일본 큐슈대학의 Yuji⁴⁾등은 oxadiazole dimer (OXD-7, OXD-8)와 TPD유도체를 이용해 전자수송층이 발광층인 형태(SH-A형), 정공수송층이 발광층인 형태(SH-B형), 얇은 발광층이 독립적으로 존재하는 형태(DH형)의 세가지 형태의 소자를 제

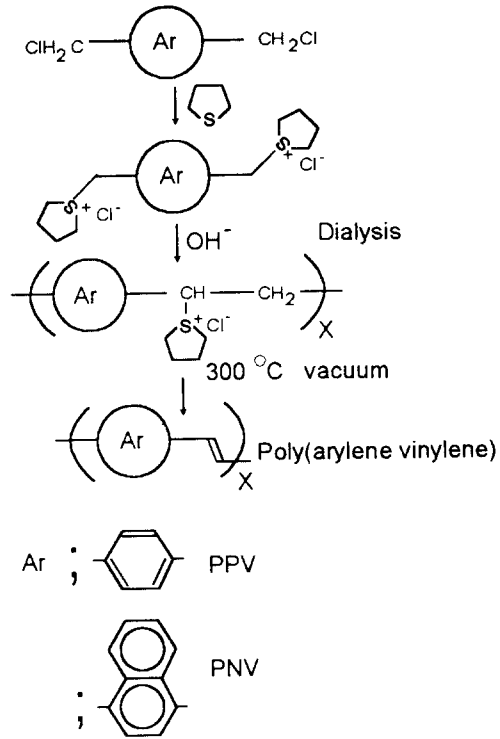


그림 7. Poly(arylene vinylene)의 중합경로
Fig. 7. Schematic diagram of the synthetic route to poly(arylene vinylene).

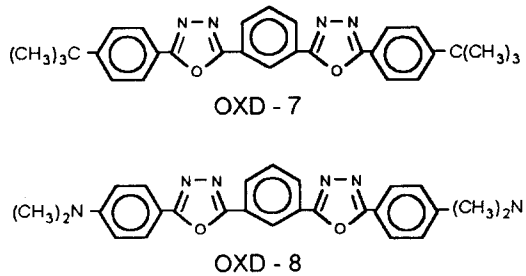


그림 8. OXD-7과 OXD-8의 분자구조
Fig. 8. Molecular structure of OXD-7 and OXD-8.

작하였다. 소자제작에 사용된 분자구조를 그림 8에 나타낸다.

모든 형태의 소자에서 1000cd/m^2 을 넘는 휘도가 관찰되었다. 이것은 OXD-8이 3층구조의 전계발광 소자에서 뛰어난 발광물질이라는 것을 증명한다. 즉 OXD-8이 적당한 전자수송성 물질과 정공수송성 물질과 결합하면 전자나 정공 두가지 캐리어를 전달할 수 있다는 뜻이며, 외부로부터 충분한 전자나 정공을 주입하면 OXD-8안에서 수송될 수 있

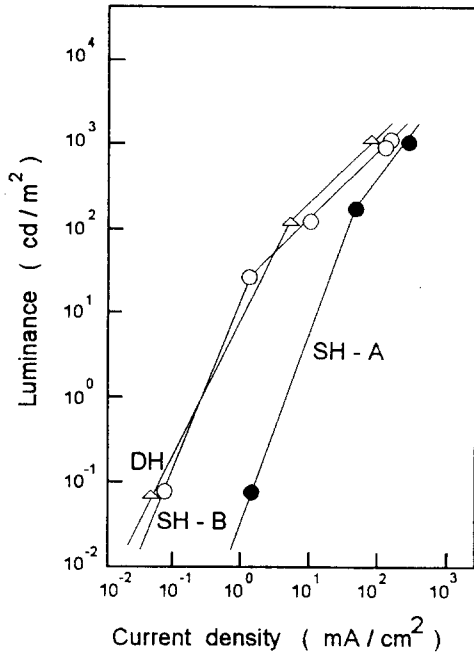


그림 9. 소자형태에 대한 루미넌스-전류밀도 관계
 Fig. 9. Luminance-current density relationships in three types of the EL devices.

음을 뜻한다. 그림 9에 전류밀도와 휘도의 관계를 나타내며, 표 2에 최대 휘도에 대한 인가전압과 전류밀도의 관계를 나타낸다.

표 2. EL소자에서의 최대 휘도, 동작전압, 전류밀도의 비교

Table 2. The maximum luminance, drive voltage and current density in three EL devices.

소자구조	최대 휘도 (cd/m ²)	동작전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)
SH-A	1000	14	300
SH-B	1000	17	225
DH	1100	16	100

세가지 형태의 소자로부터의 발광은 모두 청색이었다. SH-A, SH-B, DH형태의 소자로부터의 EL과 PL이 거의 유사하게 관측되었다. 그림 10에 OXD-8의 PL 스펙트럼과 제작된 3가지 형태의 소자의 EL 스펙트럼을 나타내었다.

그림 11은 장시간 보관하면서 측정한 DH형의 동작변화를 나타낸다. 전류밀도 10mA/cm²과 30mA/cm²에서의 휘도를 일정한 시간 간격을 두고

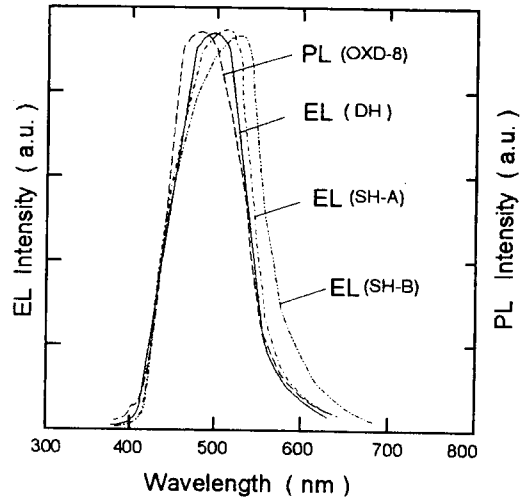


그림 10. 소자의 EL, PL 스펙트럼
 Fig. 10. EL and PL spectra of devices.

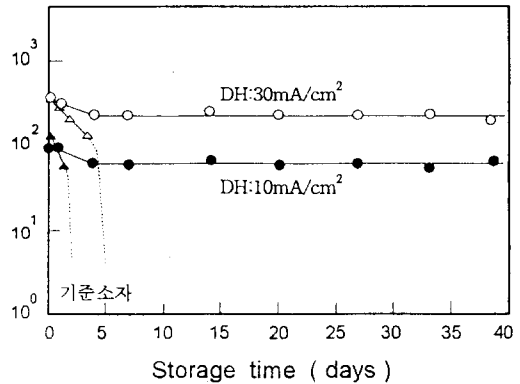


그림 11. 장시간 보관시 DH소자의 루미넌스 변화
 Fig. 11. Change of luminance of DH cell at fixed driving current densities during long-term storage.

측정하였다. 초기 휘도는 30mA/m²에서 400cd/m²였으나 4일후 200cd/m²으로 반으로 감소했다. 그러나 200cd/m²의 휘도를 35일 동안 지속적으로 유지했다. 초기 발광의 감소는 현재 확실한 원인 규명은 되어있지 않지만 금속 전극과 유기층과의 경계면에서 주울열이 발생하여 소자의 동작특성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.

또한 Takeshi¹⁴⁾등은 TPD와 rubrene를 혼합하여 발광층으로 사용한 소자를 제작하여 10000cd/m²이 넘는 휘도를 얻어냈으며, 소자의 장시간 동작특성도 보고하였다. 제작한 4종류의 소자를 일정 전류밀도로 동작시켰을때 23시간에서 3554시간까지 소자마다 수명에 큰 차이가 있는 것으로 나타났다.

그러나 이전까지 100시간 정도의 동작시험에 그쳤던 것에 비하면 큰 진전이라 할 수 있으며 적절한 재료의 선택으로 장시간 안정한 발광을 얻어낼 수 있는 전계발광 소자의 제작이 가능함을 제시했다.

5. 결 론

이상으로 최근 주목받고 있는 적층형 유기 전계발광 소자의 일반적 형태와 발광특성등에 대해 알아보았다. 현재 완전한 유기 전계발광 소자의 개발을 위해 캐리어 수송재 즉, 정공수송재와 전자수송재의 캐리어 수송능력을 증가시키기 위해서 여러 가지 새로운 물질들이 연구되고 있으며, 고효율의 발광특성을 얻어내기 위한 발광재료의 개발과 동작시의 안정성을 향상시키기 위한 소자구조의 개선에 대해서도 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 특히, 조만간 일본에서 30 cd/m²의 휘도를 갖는 적층형 유기 전계발광 소자가 상용화될 것으로 알려져있어 이를 계기로 고휘도, 고효율의 유기 전계발광 소자의 개발이 가까운 시일내에 이루어지리라 전망된다.

참 고 문 헌

- 1.. Shoichi Matsumoto, "Electronic Display Devices", JOHN WILEY & SONS, pp. 180-218, 1990.
2. C.W. Tang and S.A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol.12, No.12, pp.913-915, 1987.
3. K.C. Ka and W. Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon, New York, pp.486, 1981.
4. Yuji Hamada, Chikau Ohtaki, Tetsuo Tsutsui and Shogo Saito, "Blue-Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices with Oxadiazole Dimer Dyes as an Emitter", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, pp.1812-1816, 1992.
5. Yuji Kido, Chikan Ohtaki, Kenich Hongawa, Katsuro Okuyama and Katsutoshi Nagai, "1,2,4-Triazole Derivative as an Electron Transport Layer in Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, pp.L917-L920, 1993.
6. Junji Kido and Katsutoshi Nagai, "Poly (methylphenylsilane) film as a hole transport layer in electroluminescent devices", Appl. Phys. Lett., Vol.59, No.21, pp.2760-2762, 1991.
7. Chihaya Adachi, Tetsuo Tsutsui, and Shogo Saito, "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer", Appl. Phys. Lett., Vol.55, No.15, 1989.
8. Chihaya Adachi, Shizho Tokito, Tetsuo Tsutsui and Shogo Saito, "Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, No.2, pp.L269-L271, 1988.
9. Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama and Katsuteshi Nagai, "Bright Blue Electroluminescence from Poly(N-vinylcarbazole)", Appl. Phys. Lett., Vol.63, No.19, pp.2627-2629, 1993.
10. Guangming Wang, Chunwei Yuan, Haiming Wu and Yu Wei, "Influence of Doped Poly(N-vinylcarbazole) on Poly(3-octylthiophene) Electroluminescence", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34, pp.L182-L184, 1995.
11. H.B. Gu, S.Nakajma, R. Sugimoto and K.Yoshino, "Absorption and Emission Spectral Changes in a Poly(3-Alkylthiophene) Solution with Solvent and Temperature.", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26, No.12, pp.2406-2408, 1987.
12. Mitsuyoshi Onoda, Masao Uchida, Yutaka Ohmori and Katsumi Yoshino, "Organic Electroluminescence Devices Using Poly (arylene vinylene) Conducting Polymer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, pp.3895-3899, 1993.
13. Masao Uchida, Yutaka Ohmori, Takanobu Noguchi, Toshihiro Ohnishi and Katsumi Yoshino, "Color-Variable Light-Emitting Diode Utilizing Conducting Polymer Containing Fluorescent Dye", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, pp.L921-L924, 1993.
- [14]. Yuji Hamada, Takeshi Sano, Kenichi Shibata and Kazuhiko Kuroki, "Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys. Phys. Vol.34, pp.824-826, 1995.

저자소개



김주승
1969년 8월 15일생. 1995년 2월 전남대학교 공대 전기공학과 졸업. 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 석사과정 재학중.



구현분
1951년 10월 24일생. 1974년 2월 영남대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 3월 일본 Osaka대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1993년 6월 - 8월 일본 Osaka대 파견교수. 현재 전남대학교 전기공학과 부교수.



조세철
1964년 9월 18일생. 1986년 2월 전남대학교 전자공학과 졸업. 1988년 2월 동대학교 대학원 졸업(석사). 1995년 8월 동 대학원 박사학위 졸업. 1996년 3월 초당산업대 전자과 전임강사.

▣ 1996년도 3월호의 기술해설 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참고 바랍니다.

제 목	저 자 및 소 속
초전도체와 물리학	오 범한 (인하대학교)
에너지분야에서의 초전도체 응용	장 건익(충북대학교) : 이 호진, 홍 재원(한국원자력연구소)