

## 유기물 전기 발광 소자의 기술 개요



**정태형**

일리노이대 연수 연구원,  
한국전자통신연구원 기초기술연구  
부 책임연구원.



**황도훈**

캠브리지대학교 화학과 박사 후  
연구원,  
한국전자통신연구원 선임연구원.

### 1. 서론

21세기 정보화 사회에서는 영상 산업에 있어서 대형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 것으로 전망된다. 디스플레이의 종류에는 여러 가지가 있지만, 그 중에서도 전기 발광(electroluminescence, 이하 EL로 표시)을 이용하는 소

자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 이점을 갖고 있다. 유기물 및 고분자를 이용하는 LED는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 발광 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능 등의 이점으로 인해 21세기 대형 평면 디스플레이의 응용을 위해 매우 활발하게 연구되고 있는 분야이다.

본 장에서는 유기물 전기 발광 소자의 작동 원리와 전기 발광 소자를 이용한 디스플레이 기술 그리고 이와 관련된 국내외의 연구 동향을 간략히 기술 하고자 한다.

### 2. 유기 발광 재료

유기물 전기 발광 소자는 재료적인 측면에서 크게 유기 단분자와 유기 고분자 물질을 이용한 소자로 분류할 수 있다. 유기 단분자를 이용한 전기 발광 소자에 대한 연구는 1970년대 초부터 이루어져 왔으며 1980년대부터 본격적으로 연구되기 시작했다. 가장 대표적인 유기 단분자 발광 물질은 Alq<sub>3</sub>인데<sup>1</sup>, Alq<sub>3</sub>는 초록색 영역(550 nm)에서 빛을 발하며 여러 가지 유기물 색소를 도핑 함으로써 초록색부터 빨강색까지의 넓은 영역에서 빛을 낼 수 있다.<sup>2</sup> 그리고 무기물질에서 얻기 어려운 청색을 나타내는 물질로는 anthracene<sup>3</sup>, phenyl이 치환된 cyclopentadiene 유도체가<sup>4</sup> 있고, 그 외에

perylene 유도체는 빨간빛을 발광한다.<sup>3</sup>

유기 단분자 EL 소재는 낮은 구동전압과 높은 휘도를 낼 수 있는 장점을 갖고 있지만, 실질적인

Structure	Name	Band Gap
	ALQ3	2.5 (G)
	TPD	3.1 (HT)
	Perylene	2.5 (R-G)
	PBD	3.1 (ET)
	TPBD	3.1 (B)
	PPV	2.5 (G)
	BDMOS-PPV	2.5 (G)
	CN-PPV	2.2 (R)
	PVK	3.6 (B)
	PDSIPV 3.0	

표 1. 여러 가지 유기물 발광 소자의 구조와 밴드갭 에너지 및 발광 색상(R=적, G=녹, B=청, HT=정공, ET=전자 수송층)

용용을 위해서 절대적으로 요구되는 양자 효율과 빛의 지속적인 발광 면에서는 결정화 방지 등 해결해야 할 문제점들이 남아있다.

고분자를 이용한 전기 발광 소자에 대한 연구는 1990년  $\pi$ -공액 고분자인 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)으로 부터 EL이 관찰된 후부터<sup>5</sup> 활발히 이루어지고 있다.<sup>6-10</sup>  $\pi$ -공액 고분자는 일중 결합(혹은  $\sigma$ -결합)과 다중 결합(혹은  $\pi$ -결합)이 교대로 있는 화학구조를 가지고 있어서 이들 화학결합에 의해 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는  $\pi$ -전자를 가지고 있다. 또한, 반도체적인 성질을 띄고 있어 전기장 하에서 발광 특성을 나타내는 데 적합한 물질로서, 고분자의 공정 상의 이점과 기계적 성질의 장점 그리고 반도체의 우수한 광학적, 전자적 성질이 잘 배합된 새로운 종류의 반도체라고 할 수 있다.

대표적인 유기물 발광 재료의 화학 구조와 밴드 갭 (band gap) 에너지 그리고 발광 색상을 표 1에 비교하였다.

### 3. 전기 발광 메커니즘

고분자 전기 발광 소자의 가장 간단한 구조는 그림 1에 나타난 바와 같이, 발광 공액 고분자 박막이 일함수가 높은 금속 전극과 낮은 금속 전극 사이에 존재하는 형태이다. 일함수가 높은 금속은 정공 주입 전극으로, 낮은 것은 전자 주입 전극으로 주로 쓰인다. 발광된 빛이 소자 밖으로 나오게 하기 위하여 기판과 기판 쪽 전극이 발광 파장영역에서 흡수가 거의 없는 투명한 것을 사용한다. 투명한 전극으로 인듐주석산화물(ITO)이 많이 쓰이고,

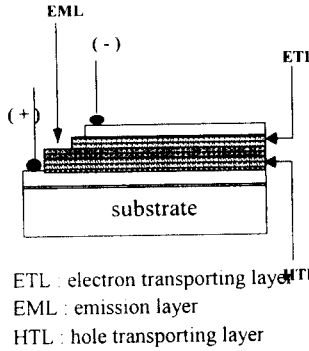


그림 1. 유기물 EL 소자의 기본 구조

이 금속의 일함수가 크므로(약 5 eV) 통상 정공 주입 전극으로 많이 쓰인다. ITO가 입혀진 유리 혹은 플라스틱 기판 위에 solution-casting이나 스펀코팅 등의 방법으로 고분자 박막을 얻은 후에 일함수가 낮은 금속을 진공 증착하는 방법으로 소자가 만들어진다. 일함수가 낮은 금속으로는 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 칼슘 등의 금속 혹은 그들의 합금이 주로 많이 쓰인다.

위와 같은 과정으로 제작된 소자는 몇 개의 단계를 거쳐 발광을 일으킨다. 먼저, 일함수가 높은 전극을 양극으로 하고 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전자를 발광층에 주입한다(운반자 주입단계). 전극에서 고분자로 전자와 정공이 주입될 때 무기물 반도체에서와 마찬가지로 전자는 음극에서 전도띠(고분자의 경우 LUMO에 해당)로, 정공은 양극에서 원자가띠(HOMO에 해당)로 주입된다. 고분자 내에 전자가 주입되면 전자는  $\pi$ -결합을 따라 비편재화(delocalization)되며( $\pi$  전자 형성), 이 비편재화는 전자가 보다 용이하게 움직일 수 있게 도와준다. 고분자의 경우에는 무기물 반도체처럼 격자가 없

단하지 못하므로 전극으로부터 주입된 전자와 정공은 격자의 진동에 따라 에너지 적으로 완화(전자-격자 커플링: electron-lattice coupling)되면서 각각 음성폴라론, 양성폴라론이라는 새로운 형태의 운반자로 바뀌면서 각각 안정화된 위치에서 해당 에너지를 갖게 된다(운반자 완화 단계). 이들 운반자(carrier)들은 고분자에 가해진 전기장 하에서 고분자 사슬 내 혹은 사슬간의 광충 뛰기(hopping)를 통해 반대편 전극을 향해 진행하다가(운반자 이동단계), 발광체 내의 어느 한 부분에서 만나 재결합하여 PL에서와 같이 일중항 폴라론 여기자(singlet polaron exciton) 혹은 간략히 일중항 여기자)를 형성하게 된다(여기자 생성 단계).<sup>11</sup> 이 일중항 여기자가 발광 소멸을 하게 될 때 폴라론의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하며 이것이 EL이고, 발광된 빛은 흡수 띠에 대해 Stokes 이동을 보여 준다(발광 단계). 이 과정을 도식적으로 나타낸 것이 그림 2이다.<sup>12,13</sup> 음성폴라론과 양성폴라론이 재결합할 때 생성되는 여기자는 일중항 및 삼중항 두 개의 스핀 상태를 가진다. 그러나, 일중항 여기자가 기저 상태로 돌아갈 경우에만 발광이 발견된다. 삼중항 상태의 존재는 광유도 흡수 실험에 의해 확인되었으며,<sup>14</sup> 실제로 삼중항 상태는 주로 비발광 완화를 하는 것으로 여기진다.

그런데 스핀 통계에 따르면, 일중항 상태와 삼중항 상태의 생성 비율은 1:3 이므로 EL에서의 일중항 여기자 생성 확률은 일중항 상태만 형성되는 PL의 경우와는 달리 0.25가 된다. 따라서, EL에서 얻을 수 있는 최대 발광 효율은 PL 발광 효율의 1/4이 되게 된다. 그러나, 실제적인 EL의 발광 효율은 이보다 훨씬 낮는데 이것은 일

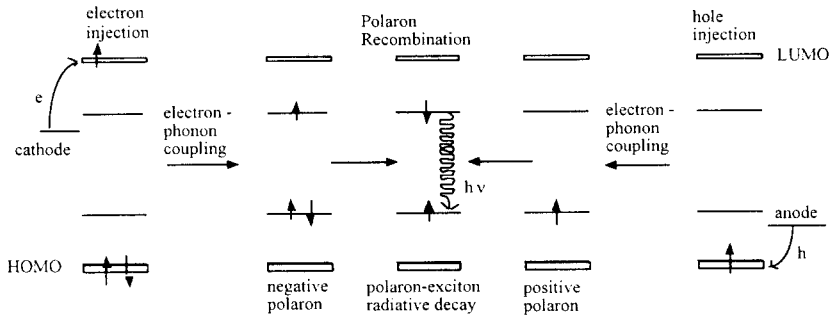


그림 2. EL에서의 발광 과정 도식도.

중항 여기자의 비발광 소멸 경로가 많기 때문이다. 이들 비발광 경로는 합성 과정에서 생기는 여러 가지 결함, 사슬의 배향이나, 사슬 길이에 생기는 무질서(disorder)에 기인한 일중항-삼중항 교차(crossing), 여기자-여기자 융합(fusion), 일중항 여기자 억제(quenching) 등에 기인한다.

양자 효율을 높이기 위한 방법으로서는 음극을 일함수가 낮은 것을 사용하거나 전자 친화력이 좋은 발광층을 사용하거나 또는 음극과 양극으로부터 전자와 정공의 주입을 원활히 하기 위하여 발광층과 전극 사이에 전하 수송층(charge-transporting layer)을 사용한다. 전자 친화도가 높은 oxadiazole 유도체들이 전자 수송층(electron-transporting layer)으로 많이 이용되고 있으며, TPD와 같은 삼차 아민 계통이 정공 수송층(hole transporting)으로 이용되고 있다. 전하 수송층은 전자와 정공의 주입을 용이하게 하고, 전하 수송 물질의 HOMO 나 LUMO 준위가 발광층의 것과 어느 정도 어긋남으로써 운반자의 이동을 억제하는(blocking) 작용을 하여 전자와 정공의 결합 확률을 높여 소자의 효율을 향상시킨다. 그림 3에 전자 수송층의 정공 블록에 의한 전하 축적 모형을 도시하였다.

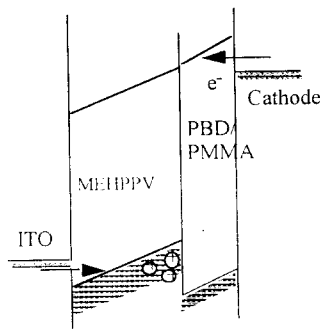


그림 3. 전하 수송층에 의한 정공 블록에 따른 전하 축적.

실제적으로 고분자 발광 소자를 제작하였을 때 소자의 특성을 평가하는 가장 기본적인 방법은 발광 스펙트럼과 소자의 전류-전압, 전압-발광 세기 그리고 전류에 따른 밝기 등을 측정하는 것이다. 일 예로 그림 4와 그림 5에 녹색 발광하는 PPV 유도체인 BDMOS-PPV를 발광층으로 하여 제작한 전기 발광 소자(ITO/BDMOS-PPV/AI)의 발광 스펙트럼과 I-V 그리고 L-V 특성 곡선을 도시하였다.<sup>15</sup> 제작된 소자는 약 510 nm의 녹색 영역에서 최대 발광하며 550 nm와 590 nm 부근에서 작은 발광 봉우리를 보인다. PL과 EL의 피크가 같은 파장대에 존재하는 것은 PL과 EL의 발광 원인이 같음을 의미하며 두 피크 모두 흡수 피크에 비해 장파장쪽

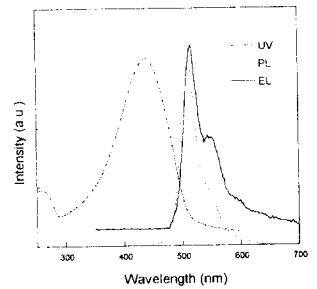


그림 4. ITO/BDMOS-PPV/AI 소자의 흡수, PL 및 EL 스펙트럼.

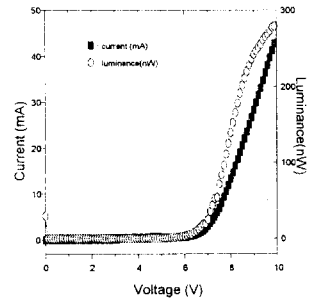


그림 5. ITO/BDMOS-PPV/AI 소자의 I-V 및 L-V 특성 곡선.

으로 Stokes Shift하는 것을 볼 수 있으며 이는 폴라론 형성의 한 증거가 된다. EL 소자는 전압이 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류가 증가하는 전형적인 다이오드 특성을 보이며, 약 6 V부터 눈으로 관찰할 수 있는 녹색광을 방출한다.

#### 4. 유기물 전기 발광 소자를 이용한 디스플레이 기술

유기물 전기 발광 소자 연구의 궁극적인 목표는 이를 이용한 컬러 디스플레이 실현에 있다고 할 수 있다. 유기물 발광 소자를 이용하여 컬러 디스플레이를 실현하는 방법은 여러 가지가 연구 중에 있으며, 일부는 상용화에 근접해 있다. 그중 대표적인 4 가지 방법을 소개하면 다음과 같다.

첫 번째 방법은 R, G, B의 발광 화소를 나란히 배열하는 방법이다(그림 5(a)). 이때 각 화소는 R, G, B의 개별 화소가 되고 R, G, B 세 개의 화소가 하나의 컬러 화소가 된다. 이 방법의 문제점은 R, G, B의 세 화소를 동일한 기관에 형성해야 하기 때문에 가공이 힘들다는 것인데, R 화소를 형성한 다음, G 화소를 형성하고 다시 B 화소를 형성해야 하므로 최소한 3번의 과정을 거쳐야 한다. 또한 발광층이나 수송층으로 사용되는 유기물이 유기 용매에 약하기 때문에 유기막을 미세하게 패터하는 것이 어렵다.

두 번째 방법은 청색 발광된 빛을 색 변환층(color changing medium)을 이용하여 R, G, B 화소를 형성 방법이다(그림 5(b)). 고휘도의 청색 발광 소자를 이용하여 발광된 빛을 광 발광(PL) 효율이 우수한 R, G, B의 색 변환층을 이용하여 컬러 화소를 형성하는 방법이다. 이 방법을 이용하면 유기 용매에 약한 유기막을 가공하는 과정이 줄어들어 미세 패터너로 가공할 수 있다.

세 번째 방법은 컬러 액정 패널과 동일한 방법으로 R, G, B를 포함하는 백색광을 방출하는 전기 발광 소자를 컬러 필터를 이용하여 R, G, B 화소를 형성하는 방

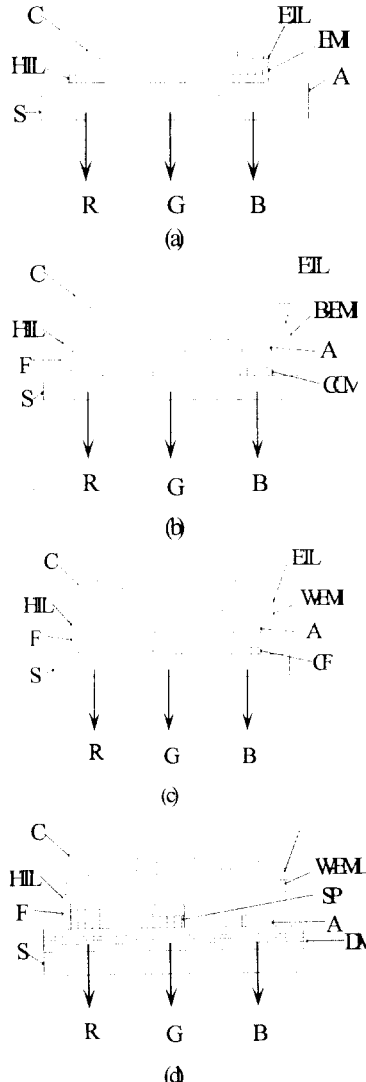


그림 6. 전기 발광 소자를 이용하여 컬러화 하는 대표적 방법 (EM=발광층, EIL=전지 수송층, HL=정공 수송층, S-기관, A-양극, C-음극, CC=색변환층, B=EM-정색발광층, W-EM=백색발광층, F=충진제, CF=컬러필터, SP=스페이스, D=dielectric mirror)

법이다(그림 5(c)). 액정 패널과 동일하게 TFT와 액티브 구동 방

식을 이용하여 고 해상도의 패널을 실현할 수 있다. 그러나 백색광으로 부터 R, G, B를 얻기 위하여 컬러 필터를 사용해야 하므로 광원의 밝기가 많이 떨어지게 되어 발광 효율이 낮은 단점이 있다.

네째, 백색광 발광 소자로부터 나온 빛을 미세 공진 구조(microcavity)를 이용하여 R, G, B 화소를 형성하는 방법이다(그림 5(d)). 이 방법은 세 번째 방법과 유사하나 컬러 필터 대신에 미세 공진 구조를 이용하여 R, G, B 화소를 형성하는 점이 다르다고 할 수 있다. 광원으로부터 나온 백색광을 스페이스(spacer)와 dielectric mirror를 이용하여 미세 공진 길이를 조절하므로 R, G, B 화소를 분리한다. 이 방법을 이용하면 발광 파장이 좁은 R, G, B를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 발광 효율이 낮고 방출된 R, G, B가 방향성을 가지고 있어 시야각이 좁은 단점을 가지고 있다.

유기물 디스플레이의 세계적인 연구 동향을 보면 미국의 Kodak과 일본(Pioneer, TDK, Idemitsu Kosan, Kyushu Univ., Yamagata, Univ. 등)에서 주로 유기 단분자를 이용한 디스플레이 연구에 주력하고 있으며, 미국(UNI-AX, HP, Xerox, UC Santa-Barbara 등)와 유럽(CDT, Philips, Cambridge, Linkoping Univ. 등)에서 고분자를 이용한 디스플레이 연구에 주력하고 있다. 유기 단분자 및 고분자 ELD의 현재의 최고 기술 수준을 표 2에 요약하였는데, 이것에서 알 수 있듯이 이 분야의 기술 수준은 상업화에 매우 근접해 있으며, 최근 일본의 Idemitsu Kosan에서는 고휘도의 청색 유기 ELD와 색 변환층을 이용하여(그림 6의 (b) 방법) 72

표 2. 유기 단분자 및 고분자 ELD의 현재 최고 기술 수준

	유기 단분자 ELD	유기 고분자 ELD
대표적 물질	Alq <sub>3</sub> (Green), DPVBi (Blue)	PPV (Green), MEH-PPV (Red)
소자제작방법	진공 증착	spin coating, doctor blade등
발광효율	< 15 lm/W	< 3 lm/W
최고휘도	19000 cd/m <sup>2</sup> (BeBq <sub>2</sub> )	약 10000 cd/m <sup>2</sup> (MEH-PPV)
구동전압	5-10 V	2-3 V
수명(T <sub>1/2</sub> )	5000-50000 시간	2000-10000 시간
응답속도	< 0.1-1 μs	< 0.1-1 μs
작동온도범위	< 60 °C	< 100 °C
이동도	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /Vs	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /Vs

mm x 72 mm 크기의 화소수 16 x 16인 컬러 디스플레이를 제작하였다. 또한 Pioneer에서는 밝기 100 cd/m<sup>2</sup>, 화소수 256 x 64인 도트메트릭스 유기 EL 디스플레이(크기 94.7 mm x 21.1 mm)를 발표하였다. 영국의 CDT에서는 PPV 유도체를 이용하여 16 x 60 도트메트릭스 유기 EL 디스플레이를 발표하였으며 1만 시간 이상의 수명을 갖는다고 발표하였다.

최근에는 고분자 박막을 이용하여 전 가시광선 영역에서 레이저 발생이 가능함을 영국 Cambridge의 Friend교수팀과<sup>16</sup> 미국 UCSB의 Heeger 교수팀<sup>17</sup> 등에서 보고하였다. 이를 바탕으로 전류 주입형 레이저 다이오드를 개발하려는 연구가 전 세계적으로 활발하다.

국내에도 유기 전기 발광 소자에 대한 관심이 높아지고 있으며, 학교와 연구소 기업체가 활발한 연구를 진행 중에 있다. 최근에는 유기 전기 발광 연구회가 발족되어 서로의 관심사와 연구 결과를 교환하고 있다. 연구소에서는 ETRI 정태형 박사팀, KIST 김정엽 박사팀 등에서, 기업체로는 LG 화학, LG 전자, 삼성 종합기술원, 삼성 전관, 대우 고동기술원, 그리고 학교로는 KAIST 심홍구 교수팀, 한남대 김환규 교수팀, 고려대

진정일 교수팀, 경북대 박이순 교수팀 등에서 활발한 연구를 하고 있다. 그림 7은 ETRI에서 플라스틱 기판 위에 제작한 전기 발광 소자가 구부린 상태에서 발광하는 모습을 보여준다.

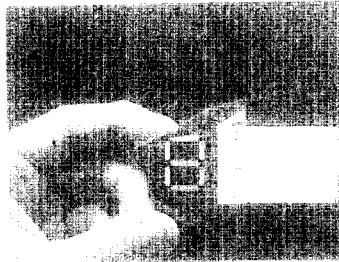


그림 7. 구부러지는 기판 위에 제작한 7-segment 전기 발광 소자 (ETRI 제작)

#### 참고 문헌

[1] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)  
 [2] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3610 (1989)  
 [3] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269 (1988)  
 [4] C. Adachi, T. Tsutui and S.

Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990)  
 [5] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, and A.B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990)  
 [6] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend and A.B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993)  
 [7] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature*, **267**, 1332 (1992)  
 [8] G.Grem and G. Leising, *Synth. Met.* **55-57**, 4105 (1993)  
 [9] Z. Yang, I. Sokolik and F.E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1180 (1993)  
 [10] T. Zyung and S.D. Jung, *ETRI Journal*, **18**, 181 (1996)  
 [11] A.R. Brown, N.C. Greenham, J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley and R.H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 46 (1992)  
 [12] A.B. Holmes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, P.L.

- Burn, J.H. Burroughes, R. H. Friend, N.C. Greenham, R.W. Gymer, D.A. Halliday, R.W. Jackson, A. Kraft, J.F.F. Martens, K. Pichler and I.D.W. Samuel, *Synth. Met.* **55-57**, 4031 (1993)
- [13] A.R. Brown, D.D.C. Bradley, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, P. L. Burn, A.B. Holmes and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992)
- [14] N.F. Colaneri, D.D.C. Bradley, and R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, and C.W. Spangler, *Phys. Rev., B*, **42**, 11670 (1990)
- [15] D.H. Hwang, K.H. Choi, H. M. Lee, L.M. Do, S.D. Jung and T. Zyung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* to be published.
- [16] N. Tessler, G.J. Denton and R.H. Friend, *Nature*, **382**, 695 (1996)
- [17] F. Hide, *et al.*, *Science*, **273**, 1833 (1996)

<서대석 위원>