



유기 EL 디스플레이 기술 개요

정태형*

(*한국 전자통신연구원 원천기술연구본부 유기물소자팀장)

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 소자는 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 기술하고자 한다.

2. 유기 발광 재료

유기물 전기 발광 소자는 재료 측면에서 크게 유기 단분자와 유기 고분자 물질을 이용한 소자로 분류할 수 있다. 유기 단분자를 이용한 전기 발광 소자에 대한 연구는 1970년대 초 부터 이루어져 왔으며 1980년대부터 본격적으로 연구되기 시작했다. 가장 대표적인 유기 단분자 발광 물질은 Alq₃인데¹, Alq₃는 초록색 영역(550 nm)에서 빛을 발하며 여러 가지 유기물 색소를 도핑함으로써 초록색부터 빨강색까지의 넓은 영역에서 빛을 낼 수 있다.² 그리고 무기 물질에서 얻기 어려운 청색을 나타내는 물질로는 anthracene³, phenyl이 치환된 cyclopentadiene 유도체가⁴ 있고, 그 외에

perylene 유도체는 빨간 빛을 발광한다.³ 유기 단분자 EL 소자는 낮은 구동전압과 높은 휘도를 낼 수 있는 장점을 갖고 있지만, 실질적인 응용을 위해서 절대적으로 요구되는 양자 효율과 빛의 지속적인 발광 면에서는 결정화 방지 등 해결해야 할 문제점들이 남아있다.

고분자를 이용한 전기 발광 소자에 대한 연구는 1990년 π -공액 고분자인 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)으로 부터 EL이 관찰된 후부터⁵ 활발히 이루어지고 있다.⁶⁻¹⁰ π -공액 고분자는 일중 결합(혹은 σ -결합)과 다중 결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어서 이들 화학 결합에 의해 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -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

유기물 전기 발광 소자의 가장 간단한 구조는 그림 1에 나타난 바와 같이, 발광층 유기물 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 인듐주석 산화물(ITO)이 많이 쓰이고, 이 금속의 일함수가 크므로(약 5 eV) 통상 정공 주입 전극으로 많이 쓰인다. ITO가 입혀진 유리 혹은 플라스틱 기판 위에 진공 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 유기물 박막을 얻은 후에 일함수가

낮은 금속을 열 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(그림 2 참조¹¹). 먼저, 일함수가 높은 전극을

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

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 (B)

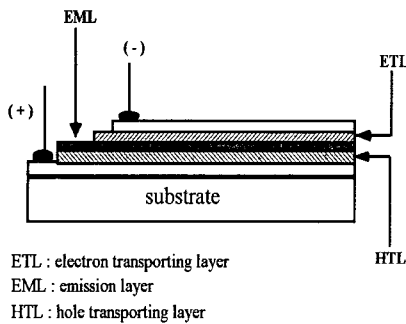


그림 1. 유기물 EL 소자의 기본 구조

양극으로 하고 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전자를 발광층에 주입한다(운반자 주입단계). 전극에서 발광층으로 전자와 정공이 주입될 때 무기물 반도체에서와 마찬가지로 전자는 음극에서 전도띠(유기물의 경우 LUMO에 해당)로, 정공은 양극에서 원자가띠(HOMO에 해당)로 주입된다. 이들 운반자(carrier)들은 소자에 가해진 전기장 하에서 발광층 내에서 강층 뛰기(hopping)를 통해 반대편 전극을 향해 진행하다가(운반자 이동단계), 발광체 내의 어느 한 부분에서 만나 재결합하여 여기자를 형성하게 된다(여기자 생성 단계).¹² 생성되는 여기자는 스핀 결합 상태에 따라 일중항(singlet) 또는 삼중항 여기자를 생성하게 되는 데 이중항 여기자가 기저 상태로 돌아갈 경우 발광 소멸을 하게 될 때 폴라론의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하며 이것이 EL이고, 발광된 빛은 흡수 띠에 대해 Stokes 이동을 보여 준다(발광 단계). 삼중항 상태의 존재는 광유도 흡수 실험에 의해 확인되었으며¹³, 실제로 삼중항 상태는 주로 비발광 완화를 하는 것으로 여겨진다.

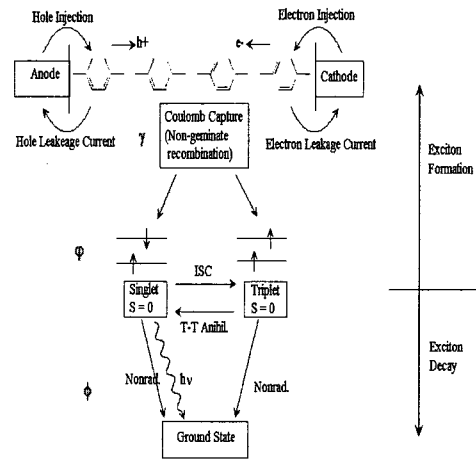


그림 2. EL에서의 발광 과정 도식도.

이러한 과정을 거치는 유기 EL 소자의 내부 발광 효율 η_{int} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\eta_{int} = \frac{\text{\# of Photons formed in Device}}{\text{\# of Electrons flowing in Circuit}} = \gamma \cdot \phi \cdot \Phi$$

$$= \frac{\text{\# of Excitons formed in Device}}{\text{\# of Electrons flowing in Circuit}} \times \frac{\text{\# of Singlet Excitons}}{\text{\# of Excitons formed in Device}} \times \Phi$$

$$= \frac{\text{\# of Excitons used for Emission}}{\text{\# of Singlet Excitons}} \times \Phi$$

위 식의 첫째 항은 외부 회로에 흐르는 전자의 수에 대해 소자 내부에서 형성되는 여기자 수의 비, 둘째 항은 생성 여기자 중 일중항 여기자의 비율, 마지막 항은 발광 소멸하는 여기자의 비율을 의미한다.

첫째 항은 전자와 정공의 균형을 이루는 주입과 수송에 의해 크게 개선될 수 있다. 실제 방법으로는 음극을 일함수가 낮은 것을 사용하거나 전자 친화력이 좋은 발광층을 사용하여 전극과 발광층 간의 에너지 장벽을 작게 하여 전하의 주입이 원활하게 한다. 또는 음극과 양극으로부터 전자와 정공의 주입 및 수송을 원활히 하기 위하여 발광층과 전극 사이에 전하 수송층(charge-transporting layer)을 사용한다(그림 1 참조). 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.

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, 두 번째 항에서 얻을 수 있는 최대값은 PL 발광 효율의 1/4이 되게 된다. 그러나, 실제적인 EL의 발광 효율은 이보다 훨씬 낮은데 이것은 생성된 일중항 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. 이러한 비발광 경로를 극소화함으로써 세 번째 항을 극대화 시킬 수 있다.

유기물 발광 소자를 제작하였을 때 측정하는 가장 기본적인 특성은 발광 스펙트럼과 소자의 전류-전압(I-V), 전압-발광 세기(L-V) 그리고 전류에 따른 밝기(L-I) 등이다. 그림 3과 그림 4에 녹색 발광하는 PPV 유도체인 BDMOS-PPV를 발광층으로 하여 제작한 전기 발광 소자(ITO/BDMOS-PPV/Al)의 발광 스펙트럼과 I-V 그리고 L-V 특성 곡선의 일 예를 도시하였다.¹⁴ 제작된 소자는 약 510 nm의 녹색 영역에서 최대 발광하며 550 nm와 590 nm 부근에서 작은 발광봉우리를 보인다. PL과 EL의 피크가 같은 파장대에 존재하는 것은 PL과 EL의 발광 원천이 같음을 의미한다. 또한, 두 피크 모두 흡수 피크에 비해 장파장 쪽으로 Stokes Shift하는 것을 볼 수 있는데 이는 풀라론 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.

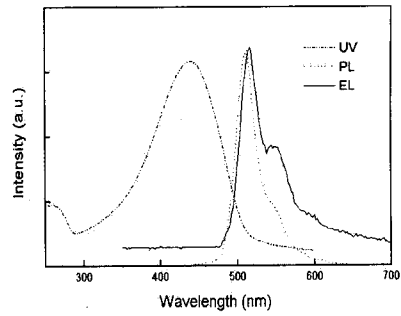


그림 3. ITO/BDMOS-PPV/Al 소자의 흡수, PL 및 EL 스펙트럼.

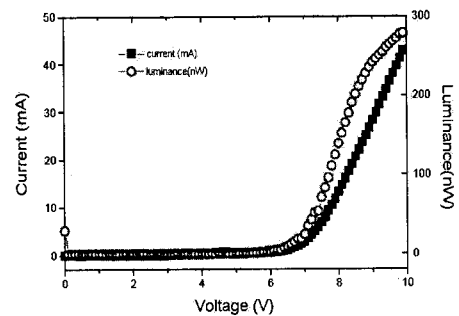


그림 4. ITO/BDMOS-PPV/Al 소자의 I-V 및 L-V 특성 곡선.

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 5 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 기판에 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 패터닝하는 것이 어렵다.

두 번째 방법은 청색 발광된 빛을 색변환층(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 패터닝으로 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 방법이다(그림 5(c)). 액정 패널과 동일하게 TFT와 액티브 구동 방식을 이용하여 고 해상도의 패널을 실현할 수 있다. 그러나 백색광으로부터 R, G, B를 얻기 위하여 컬러 필터를 사용해야

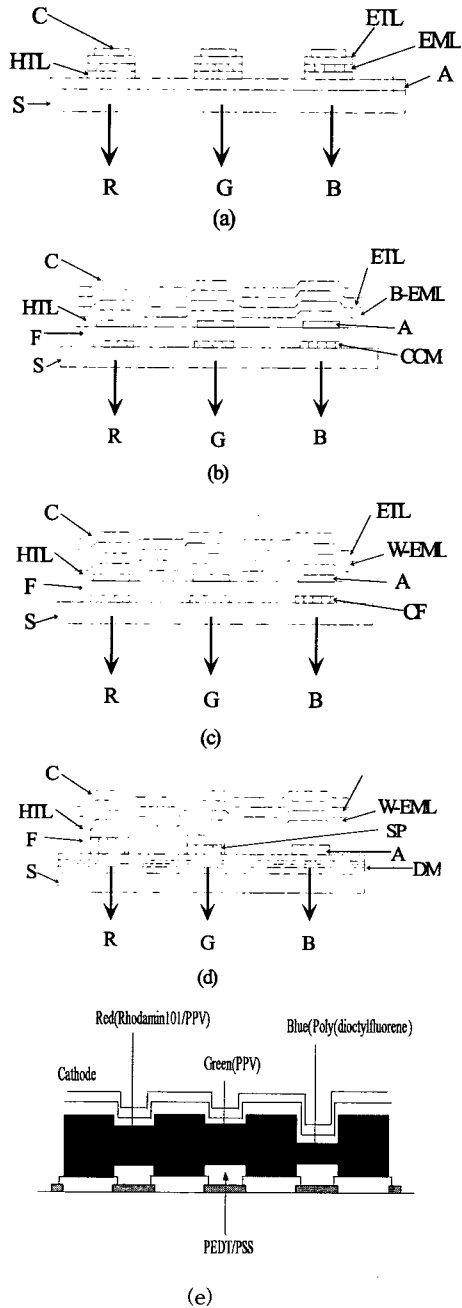


그림 5. 전기 발광 소자를 이용하여 컬러화 하는 대표적 방법

(EML=발광층, ETL=전자 수송층, HTL=정공 수송층, S=기판, A=양극, C=음극, CC=색변환층, B-EML=청색발광층, W-EML=백색발광층, F=충진제, CF=컬러필터, SP=스페이서, DM=dielectric mirror)

하므로 광원의 밝기가 많이 떨어지게 되어 발광 효율이 낮은 단점이 있다.

네제, 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 스페이서(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. 마지막으로 고분자를 이용하여 풀칼라화를 하는 데 있어서 현재에 가장 상업화가 가능한 것으로 보여지고 있는 방법이 잉크 젯 방법이다. 그림 5(e)의 경우 적색과 녹색의 발광층은 잉크 젯 방법으로 형성하고 청색은 스핀 코팅 방법으로 형성하여 풀칼라화를 얻고 있다. 이 방법은 아직까지는 선명한 풀칼라를 주지 못하고 있는 수준이다.

디스플레이 패널 제작에 있어서 현재 많이 쓰이고 있는 방법은 passive matrix 방법이다. 즉 음극과 양극이 발광층을 사이에 두고 직각으로 교차하도록 하는 방법으로 공정이 비교적 간단하다. 양극으로 쓰이는 ITO의 저항이 금속에 비해 비교적 높으므로 이를 줄이기 위해 금속 보조선을 깔기도 한다. 그러나, passive matrix 방법은 패널 전체의 평균 휘도를 높이 얻기 위해 필요한 한 화소의 순간 휘도는 매우 높기 때문에 소자의 열화를 촉진하게 되는 불리한 점이 있다. 또한, 역방향으로 흐르는 누수 전류에 의해 다른 화소에서 본의 아니게 빛이 발생하는 crosstalk 문제가 있다. 뿐만 아니라, 화면의 크기가 커질수록 소비 전력이 매우 크게 증가하므로 패널 크기에 한계가 있다.(약 17 인치). 이러한 불리한 점을 극복하는 데는 트랜지스터를 사용하여 화소를 구동하는 active matrix 형이 유리하다. activematrix 형은 펄스 구동을 하는 passive matrix와는 달리 CW 전류로 구동할 수 있으며, 화면의 크기를 제한하는 row line의 수에 제한이 없는 잇점이 있다. 최근 영국의 CDT는 일본의 Seiko-Epson사와 합작하여 저온 Poly-Si를 이용한 트랜지스터와 결합하여 그림 6과 같은 구조의 화소를 제작하는데 성공하였다.¹⁵

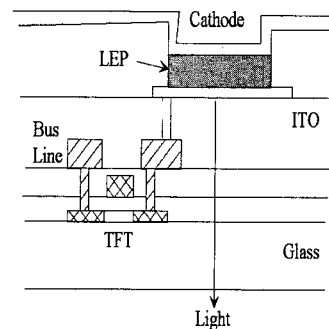


그림 6. 저온 Poly-Si TFT와 유기 EL이 결합된 active matrix용 화소 구조

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(UNIAX, HP, Xerox, UC Santa Barbara 등)과 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 5의 (b) 방법) 72 mm x 72 mm 크기의 화소수 16 x 16인 컬러 디스플레이를 제작하였다. 또한 Pioneer에서는 밝기 100 cd/m², 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.

국내에도 유기 전기 발광 소자에 대한 관심이 높아지고 있으며, 학교와 연구소 기업체가 활발한 연구를 진행 중에 있다. 연구소에서는 ETRI, KIST 등에서, 기업체로는 LG 화학, LG 전자, 삼성 종합기술원, 삼성 전관, 대우 고등기술원, 그리고 학계에서는 KAIST, 한남대, 고려대 팀, 경상대 등에서 활발한 연구를 하고 있다. 그림 7은 ETRI에서 플라스틱 기판 위에 제작한 전기 발광 소자가 구부러진 상태에서 발광하는 모습을 보여준다.

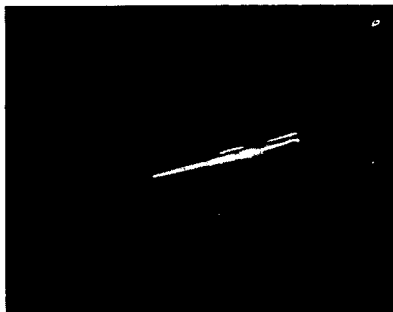


그림 7. 구부러지는 기판 위에 제작한 ETRI logo 전기 발광 소자 (ETRI 제작)

표 2. 유기 ELD 핵심 기술 수준

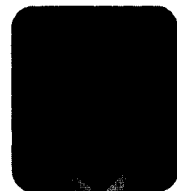
연구과제	주요	기술수준	연구진행
발광 효율	B : 1 [lm/W] G : 6 R : 3	B : 6 [lm/W] (Idemitsu) G : 10(Pioneer) 22(CDT/Covion) R : 0.5(Kodak), 1.8(CDT)	R : 효율, 색순도 저전압 구동
인정성	구동 수명 >10,000시간 @100cd/m ²	B : 20,000 (Idemitsu) G : 50,000 (Kodak) R : 20,000 (Kodak) Y : 20,000 (Sanryo) W : 50,000 (TDK)	내열성 @>100 C 백색 소자 high duty 구동 differential aging
Full color	Patterning 방법	B/CCM (Idemitsu) W/CF (Mitsubishi, TDK) RGB 배치 (Pioneer, NEC)	Ink-Jet
구동방식	Passive matrix	재품화 (Pioneer) 5'-QVGA(Idemitsu, NEC, Pioneer)	계조성 전류구동형 IC 저전압 구동
	Active matrix	5'-QVGA(TDK Poly-si)	저온 Poly-Si Cost-merit
Panel 제조기술	윤극 Patterning Encapsulation	Dry Process 흡습제 multi-chamber	Encapsulation 양산 방식 화소 Repair

참고문헌

- [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] D.D.C. Bradely, *Current Opinion in Solid State & Material Science*, **1**, 789 (1996)
- [12] A.R. Brown, N.C. Greenham, J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley and R.H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 46 (1992)
- [13] 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)
- [14] D.H. Hwang, K.H. Choi, H.M. Lee, L.M. Do, S.D. Jung and T. Zyung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **316**, 281(1998)
- [15] T. Shimoda et. al., *Asia Display '98*, 217 (1998)

저자 소개

정태형 (鄭泰亨)



1954년 9월 24일생. 1977년 2월 서울대 사범대학 화학과 졸업. 1978년 1월-1981년 6월 KIST 고분자 연구부 근무. 1981년 9월-1986년 8월 Texas Tech University 물리화학 졸업(박사). 1986년 9월-1989년 2월 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign ; Postdoctoral Research Associate. 1989년 3월-현재 한국전자통신연구원 원천기술연구본부 유기물소자팀장.