유기 전기발광 소자의 구조 및 특성

임현택
부산대학교 고분자공학과

하창식
부산대학교 고분자공학과

정혜인
부산대학교 고분자공학과

조원제
부산대학교 고분자공학과

1. 서 론

전기발광(electroluminescence, EL)은 그 기술적 중요성 때문에 오랫동안 지속된 흥미 있는 주제이다[1]. 일반적으로, EL 소자는 두 형태로 구분될 수 있다 : Ⅲ-Ⅴ족 반도체로부터의 발광 다이오드와 주로 ZnS를 포함하는 Ⅱ-Ⅵ족 물질로부터의 박막 전기발광 패널(thin-film electroluminescent panel, TFEL)이 그것이다. LED는 p-n 접합을 걸쳐 주입된 전하 운반자들의 발광성 재결합에 의해 일어나는 광생성을 갖는 저전압 고전류 주입 소자이다. 이 두 형태의 소자들은 광전자 공학 및 디스플레이로 폭 넓게 응용되고 있다. 그러나 수 십 년간의 계속적인 발전에도 불구하고, 아직도 중요한 불충분한 요소들이 남아있다. 이들 EL 광원의 효율은 일상적인 백열등에 비해 상대적으로 낮다. 단결정 물질에 기초한 LED는 일반적으로 소량의 개별 원소들로 제한되어 있다. TFEL은 순간시간 응답이 느리고 수 백 볼트의 높은 AC 전압을 필요로 한다. 색 또한 중요한 문제가 된다. 청색 EL 발광체는 드물며 비효율적이다. 실제로, 청색 발광체의 개발 부족은 이제까지 전색 EL 디스플레이 패널의 발전을 방해했다[2]. 특히 액정과 플라즈마 디스플레이 등의 다른 디스플레이 기술의 빠른 진보에 직면하여, 판매시장에서의 전색 평판 디스플레이 패널에 대한 잠재적인 막대한 수요에 의해 EL 기술은 그들과 더불어 서로 경쟁적으로 발전하고 있다. 이 EL에 대한 흥미는 최근 몇 년간 유기 EL의 발전을 촉진시켰다. 이로 인해 수많은 관심과 폭 넓고 흥미 있는 연구활동이 이루어져 왔으며, 최근에는 몇몇 시제품이 생산될 정도로 그 연구와 기술이 상업화의 직전 단계에까지 이르렀다. 본 총설에서는 유기 전기발광 소자 중에서도 유기 단분자 중심의 소자에 초점을 두어 기술할 것이다.

2. 역사적 배경

유기 전기발광 소자는 거의 10 여 년 동안 가장 관심 있는 연구 분야가 되어 왔다. 이러한 유기 분자에 기초한 소자들은 Tang 등[3, 4]에 의해 보여졌으며, 발광층(emitting layer, EML)과 정공-수송층(hole-transporting layer, HTL)으로 이루어진 다중층 구조로 되어있다. 그들은 전극에서 전자-수송 발광층(electron-transporting & emitting layer, ET & EML)으로의 정공 주입을 위해 정공-수송층을 사용했다. 그리고 그 소자는 약 1.5 lm/W의 확연히 향상된 전기 발광 효율을 보였다. 10 V 이하에서 1,000 cd/m^{2}의 밝은 전기발광을 갖는 소자가 처음으로 만들어졌으며, 이것은 실제적인 응용에 있어서 충분한 것이었다. 정공-수송층은 정공을 수

송하는 능력뿐만 아니라 전자를 막아주는 중요한 역할을 하여, 결과적으로 전자가 정공과 재결합하지 않고 반대쪽 전극으로 이동하는 것을 막아주어 발광층 내에서 발광성 재결합이 일어나도록 한다. 그리고 양전극 (anode)과의 좋은 계면을 제공하여 정공의 주입과 수송을 쉽게 한다. 이러한 형태를 갖는 소자가 상대적으로 높은 EL 양자 효율을 갖는 것은 전자와 정공 주입의 적절한 평형과 발광 영역의 전극으로부터의 고립에 기인한다고 생각되어진다. HTL과 ET & EML 사이의 여기 복합체(exciplex) 형성을 피하는 것이 높은 EL 효율에 있어서 매우 중요하다. OELD의 그 다음 진보는 Adachi 등[5~7]에 의한 삼중층 구조 소자의 도입이었다. 여기에서는 EML이 HTL과 ETL 사이에 있으며, 이 층들은 EL 효율을 증대시켰다. Adachi 등은 500 Å의 발광층 두께로 1,000 cd/m²의 밝기를 갖는 소자를 발표하였다. 1990년에 Burroughes 등[8]은 음극과 양극 사이에 고분자를 끼워 넣은 소자로 고분자 또한 전기발광 소자의 발광 물질로 사용될 수 있음을 보고하였다. Braun과 Heeger[9] 그리고 Gustafsson 등[10]은 polyaniline 박막층이 정공-주입 물질(hole-injecting material)로 사용된 발광 다이오드를 제조하였다. Braun과 Heeger[11]는 발광 효율이 온도를 낮춤에 따라 증가하는 것을 관측하였고, 그로 인해 열 여기 과정(thermal exciton process)이 제외되었다. 유연성 있는 발광 다이오드가 Cao 등[12]에 의해 만들어졌는데, 그들은 투명한 유연성 있는 표면에 camphor sulphonic acid(CSA)를 도핑한 전도성이 큰 polyaniline 코팅을 사용하였다. 이 코팅은 정공-주입 전극 역할을 하며[13], 이로 인해 ITO를 대신하여 전기발광 소자에 유연성을 실현시킬 수 있었다. 이 소자의 효율의 향상은 polyaniline 망상구조와 활성 발광층 간의 높은 계면적에 기인하며, 이는 polyaniline 코팅의 거친 표면에 의한 국부적인 전기장의 향상을 가져온다. 이 배향은 더 낮은 작동 전압, 높은 양자 효율 및 발광 강도를 갖는 소자를 구현할 수 있게끔 한다. OELD의 분해는 공기 중에서 수 시간 범위 내에 일어난다고 알려졌다. 표면 상으로 절연된 유기 전기발광 물질들에서의 전하 전도는 전형적으로 2 ~ 5 MV/cm의 범위의 전기장을 필요로 한다. 이러한 작동 조건은 유기 박막 속으로의 전자 주입을 향상시키는데 필요한 낮은 일함수를 갖는 전극과 결합하여 소자의 분해를 향상시킨다. 그러나 불활성 기체 속에서 간단히 캡슐로 봉인하여 소자의 유용 수명(발광이 초기 값의 50 %로 감소하는 시간으로 정의되는)을 비디오 밝기에서 1,000 시간 이상으로 증가시킬 수 있었다. 캡슐로 봉인한 후 발생하는 분해 모드는 발광하지 않는 흑점 결함 (dark spot)의 생성과 성장을 포함한다. 최근 결과[14]에 따르면, 4, 4′-bis(N-(1-napthyl)-N-phenyl-amino) biphenyl (α-NPD)와 같은 용융 온도가 높은 정공-수송 물질을 사용하여 소자의 작동 수명이 500 cd/m²에서 4,000 시간으로 증가되었다고 보고된 바 있다. 이 결과는 분해 정도가 OELD의 구동 전류 (결국, 밝기에 해당)에 비례한다는 것을 나타낸다. 따라서 이 같은 가속화된 분해 결과에 기초하여, 녹색 발광 OELD에서 비디오 밝기로 20,000 시간 이상의 수명을 갖는 소자가 필요하다는 주장이 제시되었다. 이는 OELD가 충분히 높은 밝기, 높은 효율(즉, 낮은 작동 전압과 전류 밀도), 우수한 색 포화, 그리고 긴 수명을 갖는 차세대 평판 디스플레이 소자로 될 수 있도록 하는 기본요건이다. 실내 및 휴대용 디스플레이 응용에 있어서 만족할 만한 성능을 위해서는 5 ~ 15 V 사이의 작동 전압에서 100 cd/m²의 밝기와 적어도 10,000 시간의 연속 작동 수명이 필요하다.

OELD에서 상업적인 관심은 최근의 가속화된 연구와 발전된 활동들을 부추기기에 충분한 주 구동력이 되어왔다. OELD의 응용은 주로 액정 디스플레이의 후광(backlight), 크고 작은 정보량에 대한 문자-숫자식 디스플레이와 dot-매트릭스 패널을 포함한 평판 디스플레이에 있다. 이미 256×64 픽셀을 갖는 고해상도 단색 녹색광 dot-매트릭스 디스플레이가 Pioneer Electronic 사[16]에 의해, 그리고 RGB 다색 prototype EL 디스플레이가 Idemitsu Kosan 사[17, 18]에 의해서 보여졌다. 그러나 10여 년간의 계속된 발전에도 불구하고, 아직도 중요한 여러 가지 문제가 여전히 남아 있다. 유기 전기발광 광원의 효율은 일반적인 백열 전구와 비교할 때 상대적으로 부족한 부분으로 남아있다. OELD의 발광색 또한 주 문제점이다. 확실한 RGB의 구현이 쉬운 일은 아니며, 특히 청색 발광체는 드물며 그 특성이 충분하지는 않은 실정이다. 하지만 최근 높은 발광 효율, 우수한 안정성 또는 내구성, 대면적 다색 발광 등을 구현하려는 목적으로 유기 전기발광 소자에 대한 깊이 있고 광범위한 연구들이 진행되고 있다.

3. 발광 메카니즘

무기물을 사용한 전기발광(electroluminescence, EL)은 전기장이 어떤 형광체에 적용될 때 광이 방출되는 현상을 말하며, 여기서 형광체는 일반

적으로 반도체 물질이다. EL은 '실재 전기발광(true electroluminescence)'과 '전하 주입 전기발광(charge injection electroluminescence)'의 두 형태로 말할 수 있다. 실재 전기발광에서는, 전압이 두 전극 사이에 직접적이거나 간접적으로 적용될 때 발광현상이 생성된다. 전하 주입 전기발광에서는, 전극으로부터 주입된 운반자(carrier)들에 의해 단결정 반도체 내의 p-n 접합 (junction)으로 전기장이 적용될 때 빛이 방출되게 된다. 발광의 세기는 인가 전압이 증가함에 따라 증가하게 된다. 유기 전기발광에서는, 형광체는 유기물질이 되며 유기 전기발광 소자는 발광 물질 내로 주입된 정공과 전자에 의해 작동된다. 전하 운반자, 즉 정공과 전자는 유기층을 가로질러 수송되어 서로 가깝게 되고, 발광층에서 재결합하게 된다. 이러한 유기 발광층 내의 운반자 재결합은 발광 중심(emitting center)을 여기시키게 된다. 화학적으로 말하면, 라디칼 양이온(정공)과 라디칼 음이온(전자)의 반응은 에너지 소실 과정의 하나로 빛을 방출하는 여기된 분자를 제공한다. 전기발광 물질의 가능한 전기발광 메카니즘이 다음의 도식도로 간단히 묘사되었다.

정공 주입 : $D-e^- \rightarrow D^+$
전자 주입 : $D+e^- \rightarrow D^-$
정공 수송 : $D^++D \rightarrow D+D^+$
전자 수송 : $D^-+D \rightarrow D+D^-$
재결합 및 여기자 생성 : $D^++D^- \rightarrow D^*+D$
여기자 이동 : $D^*+D \rightarrow D+D^*$
발광 : $D^* \rightarrow D+h\nu$

물리학적인 개념을 사용하여 언급하면, 발광은 음극과 양극에서 주입된 전자와 정공으로부터 각각 생성된 음전하를 띤 폴라론 (P-)과 양전하를 띤 폴라론 (P+)의 재결합으로부터 발생되는 일중항 폴라론 여기자를 통해 일어난다. 다시말해, 유기 박막 전기발광 소자에서 발광 현상은 다음과 같은 과정을 통해 발생한다 : (a) 음극과 양극에서 유기층으로의 전하 운반자들의 주입, (b) 유기층들을 가로지르는 전하 운반자들의 수송, (c) 수송된 전하 운반자들의 재결합과 일중한 폴라론 여기자들의 생성, (d) 일중항 폴라론 여기자들의 이동과 (e) 폴라론 여기자들의 발광성 에너지 소실. 과정 (a), (b), (c) 및 (d)는 일중항 폴라론 여기자의 생성 효율에 관계되며, 그것은 전기발광의 총 양자 효율을 조절하는 주 인자들 중의 하나이다. 몇몇 고분자 반도체의 경우, 전도 준위 아래에 빈 준위가 없다면 과량의 전자는 약 20 사이트 길이의 사슬 변형을 일으킬 것이다[19~21]. 이 변형과정에서, 두 준위가 갭 내에서 생성되고, 그 중 낮은 준위는 가 전자 띠로부터 생긴 두 개의 전자로 채워지게 되며 위의 준위는 부가된 전자를 포함하게 된다. 그 에너지 준위는 갭 속에 존재함에도 불구하고, 폴라론은 그 자신의 사슬 상에서 자유롭게 움직일 수 있게 된다. 준-1D 고분자 내에서 부가된 전자와 정공은 폴라론 쌍을 생성할 수 있으며, 하나는 양전하를 띠고 다른 하나는 음전하를 띤다. 만약 이들 폴라론들이 서로 만나게 되면, 그들은 에너지 평형에 기인하여 재결합하게 된다. 높은 운반자 농도에서, 폴라론들이 서로 가까워지면 사슬에 존재하던 전하 운반자들은 bipolaron 상태에 위치하게 된다. 주입된 운반자들은 하나의 전하를 갖는 폴라론 또는 bipolaron으로서 수송된다. 그들의 결합은 발광적으로 에너지를 소실하여 전기발광 특성을 생성하는 일중항 폴라론 여기자를 형성할 것이다.

4. 유기 EL 소자의 발광 효율

4-1. 발광의 양자효율

언뜻 보기에는 유기 물질로 만든 LED는 예전의 무기 반도체로 만들어진 LED와 매우 유사한 것 같지만, 자세히 보면 예전의 LED와 유기 물질로 만들어진 EL 다이오드들의 거동은 꽤 다르다. 예전의 무기 반도체와 소위 유기 반도체사이에는 전기적, 광학적으로 본질적 차이가 나기 때문이다.

EL 효율은 유기 물질로 만들어진 전하-주입-형태 EL의 메카니즘과 관련된 두 기초 가정을 받아들이면 꽤 간단히 예측될 수 있다. 우선, EL을 위해 사용된 모든 분자물질은 절연체이다. EL의 초기 연구에 사용된 anthracene 단결정은 $10^{20}\Omega$cm의 저항성을 갖는 전형적인 절연체이다[22]. 전형적인 진공 증착 염료 필름은 $10^{15}\Omega$cm의 저항성을 갖는다. 전형적인 π-공액 고분자, poly(p-phenylene vinylene), 은 $10^{16}\Omega$cm의 고유 저항성을 갖는다[23]. 전하를 주입하지 않은 상태의 EL 디바이스에서는 전기적 전하가 없으므로, 우리는 전극으로부터 주입된 전하의 행동에 관심을 두어야 한다. EL 디바이스를 구동 시 정전기적 평형 상태가 아니라 디바이스가 동역학적-전하 평형(dynamic-charge equilibrium)에 이르도록 해야 한다. 모든 전하들은 ELD에서 공간 전하의 행동으로 가정되고, 디바이스 내에서는 국부적 전하 중성은 예상되지 않는다.

둘째, 중성 여기 상태-전형적인 단일 여기자-는 전하 재결합에 의해 생성되고, 방출은 중성 여기상태에

서 기저상태로의 흡수 전이 때문이다. 유기 물질로 만들어진 ELD에서 양전하와 음전하의 재결합으로 인한 직접적인 방출에 대한 실험적인 증거는 없다.

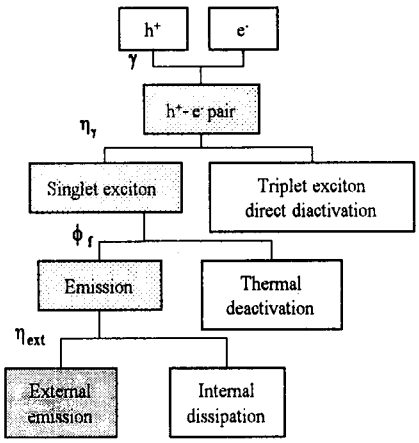


그림 1. 운반자 재결합, 일중항 여기자의 생성 및 발광에 대한 기본 모식도[89].

그림 1은 전하 재결합의 초기 과정을 나타낸 것으로 정공과 전자의 재결합으로 시작하여 EL 디바이스로 빛이 방출되면 끝이 난다. 외부효율과 내부효율은 η_{ext}인자에 의해 연결되고, 그것은 방사매체 n의 굴절률에 의해 대략적으로 평가되고 있다.

$$\eta_{ext} = 1/(2n^2) \quad (1)$$

외부 양자 EL 효율 η_e(ext)은 디바이스에 주입된 정확한 전하의 수에 대해 디바이스의 외부로 방출된 광자 수의 비에 의해 결정되고, 내부양자 효율 η_e는 주입된 전하의 수에 대해 디바이스 내에 발생한 프로톤의 수로 정의되고, η_e(ext)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_e(ext) = \eta_e\eta_{ext} \quad (2)$$

전하-평형 인자 γ, 단일 여기자의 효율 η_γ, 형광의 양자 효율 Φ_f, 내부 양자 EL 효율 η_e에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다[24].

$$\eta_e = \gamma\eta_\gamma\Phi_f \quad (3)$$

전하-평형 인자 γ은 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma = J_r / J \quad (4)$$

외부회로를 흐르는 전류 J는 측정 가능한 전류이지만, 재결합 시 소자 중에 소실된 전자-정공의 수에 해당하는 전류 J_r은 측정 가능한 전류는 아니다.

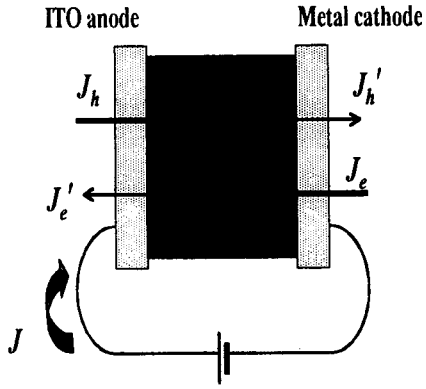


그림 2. EL소자를 통해 주입되고 수송되는 전하들 [89].

단순한 가정에서, 그림 2에서 나타낸 것처럼 정공과 전자의 증성 전하와 질량 평형을 나타내었을 뿐만 아니라, J_r의 의미를 잘 나타내었다. 양극과 음극으로부터 주입된 정공과 전자의 양은 J_h과 J_e로 나타내어진다. 그래서 다음의 두 식으로 나타내어진다.

$$J = J_h + J_e' = J_e + J_h' \quad (5)$$

그리고,

$$J_r = J_h - J_e' = J_e - J_e' \quad (6)$$

하지만, J_r를 측정하는 직접적인 수단은 없고, 보통 전하-재결합 영역의 실험에 기초하여 논의된다. 좁은 전하-재결합 영역이 발광층 내에 존재할 때, 모든 정공과 전자는 재결합을 위하여 소모된다고 가정하면 $J = J_r$ 이다. 이 때 γ=1.0 이다[25, 26]. 반면, 만일 디바이스를 통과하는 전자의 대부분의 파편과 모든 정공이 재결합을 위해 사용되면($J_e' = 0$, $J_e' > 0$), 그러면, $J_e \gg J_h$ 그리고, $J_r = J_h \ll J_e = J$.

이 때는, γ는 1 보다 크게 작은 것으로 가정된다.

4-2. 발광의 에너지 효율

소자에 입력된 전기에너지에 대하여 발생한 발광의 에너지의 비로 나타내어지는 에너지 효율 η_E는 양자 효율 η_ϕ와 인가전압 V, 방출된 광자의 평균 에너지 ϵ_p를 이용하여 (7)식으로 주어진다.

$$\eta_E = \eta_\phi \epsilon_p / eV \quad (7)$$

여기에서, ϵ_p와 V는 각 각 방출된 빛의 광자의 평균 에너지와 적용된 전압이다. 식 7은 대략적인 관계가 아니라, 양자 효율과 에너지 효율을 연결시킨 정확한 관계식이다. 식 7은 양자 효율과 에너지 효율의 정의로부터 쉽게 유도된다. 인가한 전압은 에너지 효율의 표현에서 나타나고, 양자 효율은 인가한 전압과 직접적인 관계가 없다. 반면, 소위 전하 주입의 장벽은 양자 효율을 관련시켜 설명할 수는 없다. 전하-주입 형태 EL 소자에서 EL 효율을 최대화시키기 위해서 중요한 4가지 개념은 다음과 같다.

(1) 전하-평형 인자 γ의 단일성을 이루는 것은 매우 중요하다. 뒤에서 묘사되는 바와 같이, γ=1.0는 다층구조로 만들었을 때 이룰 수 있을 것이다.

(2) 단일 여기자 η_r이 생성하는 효율의 최대값은 전하 재결합에 의해 단일 상태와 삼중 상태가 생성하는 스핀 상태 때문에 1/4로 가정된다[27]. 이 인자는 사용된 디바이스 구조와 유기 물질 양쪽에서는 덜 민감한 것으로 가정된다.

(3) 형광의 양자 효율 ϕ_f는 사용된 분자 물질의 내부의 전기적 성질에 의해 주로 결정되고, 적당한 방출 중심을 선택적으로 정할 수 있다. 경우에 따라서는 단일 여기자의 소멸과정의 가능성은 형광 양자 효율의 감소의 원인이 된다.

(4) 에너지 효율을 결정하는 요인은 ϵ_p / eV이다. 이 요인은 어떤 여분의 에너지가 열적으로 완화된 단일 여기자의 생성 전에 소멸되어서 1 보다 더 작은 것으로 예측된다. 전압은 전하-주입 장벽과 전하-이전 저항 때문에 떨어지고, 뿐만 아니라 여분의 에너지는 단일 여기자 생성의 열적 완화로 소모되고, 주로 ϵ_p / eV 인자에서 감소를 일으켜 1 보다 작게 된다.

5. 소자의 구조 및 형태

5-1. 주입 접촉(Injection Contacts)

가장 간단한 배열의 경우, EL 소자는 한 쌍의 주입 전극 사이에 삽입된 유기 발광 고체로 구성될 것이다. 음극과 양극이 완벽하게 주입한다고 가정하면, EL 소자를 통한 전류는 유기 절연체 속으로 주입된 공간 전하에 의해 극히 제한될 것이다. 이 "공간-전하-제한(space-charge-limited, SCL)" 전류는 이상적인 또는 트랩 없는 단일 운반자 유기 시스템의 경우에 측정될 수 있다. 운반자 이동성이 1 cm^2/Vs, 유전율이 3인 표준 유기 결정의 경우, 100 V의 인가 전압에서 결정으로 흘러들어 갈 수 있는 최대의 SCL 전류는 단지 수 마이크로 암페어 정도이다. 따라서 실제상의 EL 응용에 있어서는 단결정 유기 고체의 사용을 쉽게 무시할 수 있다. 그럼에도 불구하고 이전의 연구, 특히 Helfrich와 Schneider[28]의 anthracene 결정에 대한 연구는 유기 EL을 이해하는데 있어서 일반적인 기반을 제공했다.

유기 EL 소자에 대해 박막 구조를 사용하는 것은 매우 중요하다. 사실상, 유기 박막으로 스핀코팅하거나 증착한 의도적으로 얇게 만든 결정으로부터, 10 내지 수십 마이크론의 두께를 갖는 EL 소자들이 여러 단계의 성공을 걸쳐 연구되어져 왔다. SCL 수송 메카니즘이 구동 전류에 있어서 극상한치에 자리하는 반면에, 그것은 종종 유기 EL 구조를 통한 전류를 실제적으로 제한하는 하나 또는 두 개의 전기적 접촉이다. 종종, 이것은 가장 심각한 문제로 자리잡고 있는 음극 또는 전자 주입 접촉이다. 왜냐하면, 그것은 그 특성에 의해 높은 반응성을 갖는 알칼리 금속과 같은 낮은 일함수의 금속을 필요로 하기 때문이다. 박막 EL 소자의 경우, 증착된 금속 필름들은 일반적으로 전자 주입 접촉에 사용되며, 그 주 이유는 그들이 대면적 위에 조절된 기체 속에서 응용되기 때문이다. 소량의 은으로 합금된 증착 Mg는 뛰어난 성능을 가진다고 알려졌다. Mg는 전자 주입 전극으로 사용될 수 있을 만큼 충분히 낮은 3.5 eV의 일함수를 갖는 상대적으로 안정된 금속이다. 소량의 Ag는 동시-증착하는 동안에 합금 필름 위에 핵생성 자리들을 제공함에 의해 Mg의 증착을 도와준다. Ca와 같은 다른 더욱 더 반응성이 큰 알칼리 토금속이 poly(phenylene vinylene) (PPV)과 같은 고분자 EL 필름과의 연결에 유용하다고 또한 밝혀졌다[29]. Li:Al 합금은 유기 EL 소자의 구동 전압을 낮추는데 최근에 사용되었다[30]. 최근 SID 97 회의에서 Kido[31]는 새로운 "금속-도핑된 전자-주입층"을 선보였다. 그 개념은 음극 계면에서 유기층이 Li와 같은 낮은 일함수를 갖는 금속으로 도핑되어 유기 분자가 라디칼 음이온으로 환원되는 것이었다. 그러므로 음극에

서 유기층으로의 전자 주입에 대한 장벽 높이를 낮출 수 있게 되었다. 따라서 음극 물질의 일함수가 더 이상 비판적이지 않게 되었다고 진술했다. [ITO/NPB/Alq3/Li-도핑된 Alq3/Al]의 구조를 갖는 소자에서, Li-도핑된 Alq3 전자 주입층이 없는 경우의 6,700 cd/m²과 비교할 때 30,000 cd/m²이 넘는 높은 발광이 성취되었다.

정공-주입 접촉은 유기 물질의 가 전도 띠와 견줄 만한 높은 일함수를 갖는 금속을 필요로 한다. 그 선택은 Au와 같은 대부분의 금속들이 비활성이기 때문에 더욱 쉬운 것이다. 가장 널리 사용되는 전극은 측정 방법에 따라 다르지만 약 4.5~5.3 eV의 일함수를 갖는 ITO와 같은 전도성 산화금속이다[32]. 이것은 아주 비활성이며, 전기 전도도가 높고, 그리고 광학적으로 투과도가 높다.

5-2. 전자-정공 재결합 및 다층 구조

일단 전자와 정공-주입 접촉이 작용하면, 그 다음의 일은 비 발광성 소실 과정이 최소화될 수 있는 방식으로 전자-정공 재결합을 조정하는 데에 관계된다. 초박막의 경우, 운반자 주입과 재결합 과정을 균형있게 하는 것은 예민한 문제이다. 주 소멸 자리 중의 하나는 접촉 그 자신이다. 따라서, 접촉으로부터 떨어진 곳에서 운반자의 재결합을 갖는 EL 구조를 설계하는 것이 중요하다. 전자와 정공이 둘 다 상대적으로 이동이 가능한 anthracene과 같은 단결정의 두꺼운 필름의 경우, 재결합은 주로 벌크한 영역에서 일어난다. 따라서, 전극 접촉 소멸 경로는 명백히 중요하지 않으며 EL 수율은 약 5 % 광자/전자로 꽤 높은 편으로 알려져 있다. 그러나 박막 EL 소자에서 운반자 재결합의 조절은 잘 특성화되지는 않는다.

대부분의 유기 박막은 동등한 정도가 아니라 선택적으로 전자나 정공의 수송을 지원한다. 따라서 이러한 단극 필름의 사용은 정공과 전자 중 어느 것이 더 큰 이동성 종인지에 따라 음극 또는 양극 계면에서 재결합 영역의 국부화를 일으키기 쉽도록 한다. 이들 경우, 접촉 중 하나의 부근에서 생성되는 여기 상태가 금속 표면에 의해 크게 소멸되기 때문에 EL 효율은 현저히 감소될 것이다. 이 문제의 명백한 해결 방안 하나는 양극성(bipolar) 수송 능력을 부여하기 위해 유기 박막을 신중히 변환시키는 것이다. 이는 정공과 전자-수송 분자들의 적절한 혼합을 갖는 다성분 필름을 사용하여 행해질 수 있다. 간단하고 더욱 더 유용한 방법은 하나 또는 두 층이 발광성을 보이는 정공-수송층과 전자-수송층으로 구성된 이중층 구조를 도입하는 것이다. 광범위하게 이 이중층 구조에 의해 높은 효율을 갖는 대단히 밝은 EL 소자가 생산되는 것이 보고되었다[33]. 놀랍게도 이 소자는 10 V 이하의 구동 전압에서 사용되었다. 더욱 더 정밀한 소자 구조는 음극에서 EL 층으로의 정공 주입을 향상시키는 copper phthalocyanine과 같은 접촉 개량층과 함께, 발광 특성을 향상시키도록 정공-수송층과 전자-수송층 사이에 발광층과 같은 추가된 층을 포함한다[87]. 이 다층 구조와 몇몇 다른 변화를 이용하여, 전자-정공 쌍 재결합이 두 유기층 사이의 계면에서 크게 국한됨을 보였다. 접촉으로부터 충분히 떨어진 거리에 계면을 만들어, 금속 표면 근처에서 빛이 소멸되는 확률을 크게 감소시켰다. 이 결과, EL 발광은 큰 효율을 보였다. 어떤 범위에 대해서, 이 이중층 구조 내 각 유기층은 그 운반자-수송 및 발광 특성에 관해서 독립적으로 활용될 수 있으며, EL 소자에 대한 유기 물질의 선택에 중요한 자유도를 제공한다. 사실상, 기초적인 이중층 원리를 적용하면서, 수많은 유기 물질들이 다양한 다층 구조에 연구되고 있다.

5-3. 셀 형태

EL 소자에 사용된 다양한 물질들에 대해 언급하기 위해서는 현재까지 보고된 적합한 셀 형태들을 간단히 기술하는 것이 필요하다. 진공 증착된 분자 소자에 대한 EL 셀 형태에는 4 가지 기본 형태가 있다. 가장 널리 사용된 것은 DL-A[34]에 보여진 이원-층 형태이다. 이 소자의 중요 성분은 전자-수송 능력을 가진 발광층이다. 전형적인 셀은 결과적으로 glass/ITO/정공-수송층/발광(전자-수송)층/Mg:Ag로 구성되어 있다. Kyushu 대학의 연구진[35]은 DL-B에 보여진 것처럼 정공-수송 특성을 갖는 발광체를 사용한 형태를 모사하는 것 또한 가능하다고 보고하였다. 이 소자에서는, 계면 또는 그 근처에서 운반자-재결합에 의해 생성되는 여기자가 셀 형태 DL-A와 매우 흡사한 형태를 통해 확산된다고 알려진 것과 마찬가지로, 발광은 전 정공-수송층으로부터 일어날 것이다.

후에 이 연구진은 TL-C에서 보여진 삼중층 형태의 소자를 또한 보고하였다. 전형적인 구조는 glass/ITO/정공-수송층/전자-수송층/Mg:Ag로 구성되어 있다. 발광층은 유기 염료 이중층의 Langmuir-Blodgett 필름 만큼이나 얇을 수 있으며, 강력한 빛을 방출하는 이중층 내에서 생성된 여기자들을 국한시킬 수 있다[36]. Kido[37]는 삼중층 구조를 TL-D에 보여진 것과 같은 "국한 구조"라 일컫는 것으로 변환하였다. "여기자 국한 층"의 두께

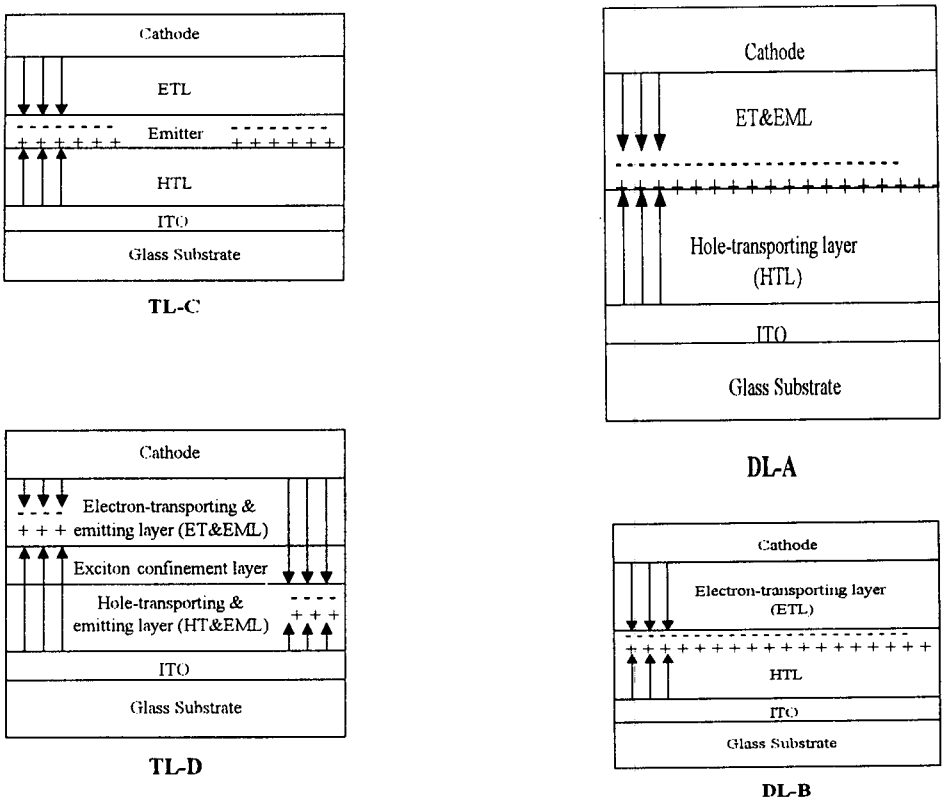


그림 3. 다층구조의 기본 형태[86].

에 의존하면서, 전자-수송 또는 정공-수송층으로부터 EL이 가능하게 되었다. "국한 층"이 적절하게 구성되면, 두 층으로부터의 발광이 관측 가능하며, 이는 그 층들이 혼합에 의해 백색 광을 생성할 수 있게 한다[38].

6. 유기 전기발광 소자용 재료들

발광 소자용 재료로 유기 물질을 선택하는 중요한 이유는 많은 유기 분자들의 높은 형광 효율 특성에 있다. 특히, 거의 일정한 양자 수율을 갖는 강력한 청색 형광이 많은 종류의 유기 화합물에서 존재한다고 알려져 있다. stilbene, coumarin, 그리고 anthracene 등이 그 예이다. 사실상, anthracene 결정의 유기 EL에 대한 초기의 연구는 주입된 운반자에 대해 발광되는 광자로 나타내어지는 효율이 약 5 %의 높은 값을 보였다. 이론적인 최대값은 전자-정공 재결합 과정에서 발생되는 발광성 일중항이 생성될 확률에 의해 25 %로 제한되어있다[39]. 하지만 최근에는 이 이론에서의 25 %를 능가하는 효율을 갖는 소자가 소개되기도 했으며, 기존과는 다른 효율 모델이 필요함을 언급하였다[88].

그러나 EL의 응용에 있어서, 유기 물질의 높은 형광 효율은 그들의 절연 성질에 의해 크게 손상 입게 된다. 사실상, 유기 EL 소자로부터 발광을 일으킨다는 것은 주어진 전기장에서 절연체로 주입될 수 있는 전류가 낮다는 점에 의해서 심각하게 제약받을 수 있다. 일반적인 디스플레이 응용의 경우, 일상적인 조건에서의 적절한 밝기는 약 100 cd/m²이다. 따라서 최소한의 EL 전류는 적어도 이 발광 정도에서 생성될 수 있는 것으로 정의될 수 있다.

이것은 1 %의 적당한 외부 양자 효율을 갖는 확산 또는 Lambert EL 발광체의 경우에 필요한 정상 상태의 EL 전류가 1 mA/cm²의 차수 정도라는 것을 의미한다. 유기 절연체의 경우에 이것은 꽤 큰 전류이다. 설상가상으로, 이 전류 수준은 시간-다중 어드레싱 기구를 사용한 디스플레이 패널에서는 그 수치가 2 ~ 3 차수 정도 증가되어야 할 지도 모른다. 따라서, 유용한 유기 물질의 경우, 이러한 주입 전류 제한을 극복하는 것이 절대적으로 필요하다. 따라서

그러한 접근을 기발한 (novel) EL 구조라고 칭한다.

OELD의 경우, 유기 물질들은 그들의 분자구조에 따라 세 가지의 범주로 분류될 수 있다 : (a) 유기 염료 (금속원소가 없는), (b) 유기금속 착화합물, 그리고 (c) 고분자. 유기 염료들의 수는 이들 중 가장 많다. 이는 다른 분야로부터 이들 유기 물질이 OELD에 사용될 수 있다는 사실에 기인한다. 형광 페인트, 형광 잉크, 광학 표백제, 유기 광전도체, 섬광체 등이 그 분야에 속한다. 유기 염료의 전형적인 물질은 oxadiazole 유도체, quinacridone 유도체, pyrazoline 유도체 등이다. 높은 형광 양자 수율, 진공 증착에 의한 필름 형성 용이, 높은 순도성, 그리고 분자 설계의 폭넓은 선택 등은 유기 염료의 중요한 특성이라 하겠다. 반면에, 유기 염료의 사용은 필름 형성 후 쉬운 결정화와 다른 유기 물질과의 여기 복합체 (exciplex) 형성 등 몇몇 문제점이 있다. 고분자 물질에 기초한 OELD는 poly(phenylene vinylene)(PPV), poly(p-phenylene)(PPP), poly(alkyl fluorene), poly(alkyl thiophene), poly(vinyl carvazole) (PVK) 등의 공액 고분자들을 이용한 것이었다[4, 8, 40~42]. 고분자의 주 이점은 캐스팅에 의한 손쉬운 필름형성과 필름의 결정화가 적다는 것이다. 그러나, 그들의 순화도를 높이는 것이 상당히 어려운 부분이라는 단점을 가지고 있다. 유기 염료 및 고분자와는 달리, 유기 금속 착화합물에 기초한 물질은 그 수가 상당히 적다. 그 대표적인 것은 tris(8-hydroxyquinoline)(Alq3)로, 뛰어난 전기발광 특성을 가지고 있다. 유기금속 착화합물은 아주 안정한 필름 형성 특성, 우수한 운반자-수송 특성, 여기자 형성의 뛰어난 능력, 좋은 열안정성, 그리고 우수한 진공 증착 특성을 갖고 있다. 그러나 비록 유기금속 착화합물이 우수한 형광 특성을 가지고 있지만, 유기금속 착화합물의 형광 고체는 종종 분리하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 어쨌든, OELD 사용에서 발광 물질과 운반자-수송 물질 (carrier-transporting material, CTM)은 다음의 요구를 만족시켜야 한다.

1) 전극/유기층 또는 유기층/유기층의 계면에서 전하-운반자들의 주입 과정 상에 에너지 준위가 알맞도록하는 적절한 이온화 퍼텐셜과 전자 친화성을 가져야 한다.
2) 핀-홀이 없는 균일한 무정형 필름의 형성이 이루어져야 한다.
3) 결정화를 일으키지 않는 형태학적으로 안정한 물질이어야 한다.
4) 소자의 작동 중에 수반되는 Joule 열에 의한 형태학적 변화나 용융 없이 열적으로 안정화 해야 한다.
5) 발광 물질은 높은 형광 특성을 가져야 한다.

6-1. 정공 수송물질(hole-transporting material, HTM)

수많은 물질이 유기 EL 소자에 대한 정공-수송층(HTL)으로 발전되었다. 이 정공-수송 물질의 대부분이 arylamine 유도체들이며[43~45], 그들은 복사기에서 전하-수송층으로 발전되었던 것들이다. 높은 정공 흐름 이동성(복사기의 경우, 10^{-3}cm/Vs의 차수를 가진다.)을 갖는 이들 arylamine은 적절한 고분자 지지체로 혼합되어 광전도 시스템에서 전하-수송층으로서 용매-코팅되는 복사 생성물에 주로 사용된다. 그러나 높은 이동성과 더불어, 박막 유기 EL 소자에 사용되는 정공-수송 물질은 진공 증착에 의해 핀홀이 없는 박막을 생성할 수도 있어야 한다.

이전의 연구에서, Kodak[46]의 연구진들은 N, N, N-tris(p-tolyl)amine(HTM1)과1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane (HTM2)이 EL 소자에 대한 정공-수송 물질로 유용함을 나타내었다. 실제로, HTM2는 HTM1 보다 뛰어나며, 그 이유는 진공 증착에 의한 박막 형성에 적합한 더 높은 기화 온도를 가지기 때문이다. 이후 정공-수송층으로서 일반적인 구조 I을 갖는 tri-arylamine들을 사용하는 것은 EL 효율과 작동 안정성을 향상시킨다고 알려졌다[47]. 이 tri-arylamine 유도체들은 N, N′-diphenyl-N, N′-bis(3-methylphenyl)-(1, 1′ -biphenyl)-4, 4′ -diamine(TPD), N, N, N′, N′-tetrakis(4-methylphenyl)-(1, 1′-biphenyl-4, 4′-diamine)(α-NPD)와 같은 대체로 중요한 정공-수송 물질들을 포함하며, 그것들은 유기 EL 연구에서 널리 사용되고 있는 것들이다.

유기 EL 응용에 대한 새로운 정공-수송 물질의 설계와 합성에 관한 연구는 열 안정성이 높고 HTL/양극 계면에서의 에너지 장벽이 낮으며, 그리고 박막으로서 우수한 표면 형태를 형성하기 쉬운 물질을 찾는데 중점을 두고 있다

노화에 의해 결정화하는 정공-수송 물질의 경향은 유기 LED의 분해를 일으키는 중요 요인 중의 하나라고 생각되어진다[48]. 예를 들어, 진공 증착.

방법에 의해 ITO 표면에 TPD 박막을 생성한 후, TPD의 결정화는 공기 중 25 ℃에서 수 시간 후에 관측될 수 있다. 후에 TPD 박막의 결정화는 플라즈마 처리에 의해 성공적으로 억제시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다[49]. 그러나 플라즈마에 의해 변환된 정공-수송층을 갖는 유기 LED의 EL 효율은 일반적인 유기 LED에 비해 낮으며 유기 LED의 수명도 향상될 수 없었다.

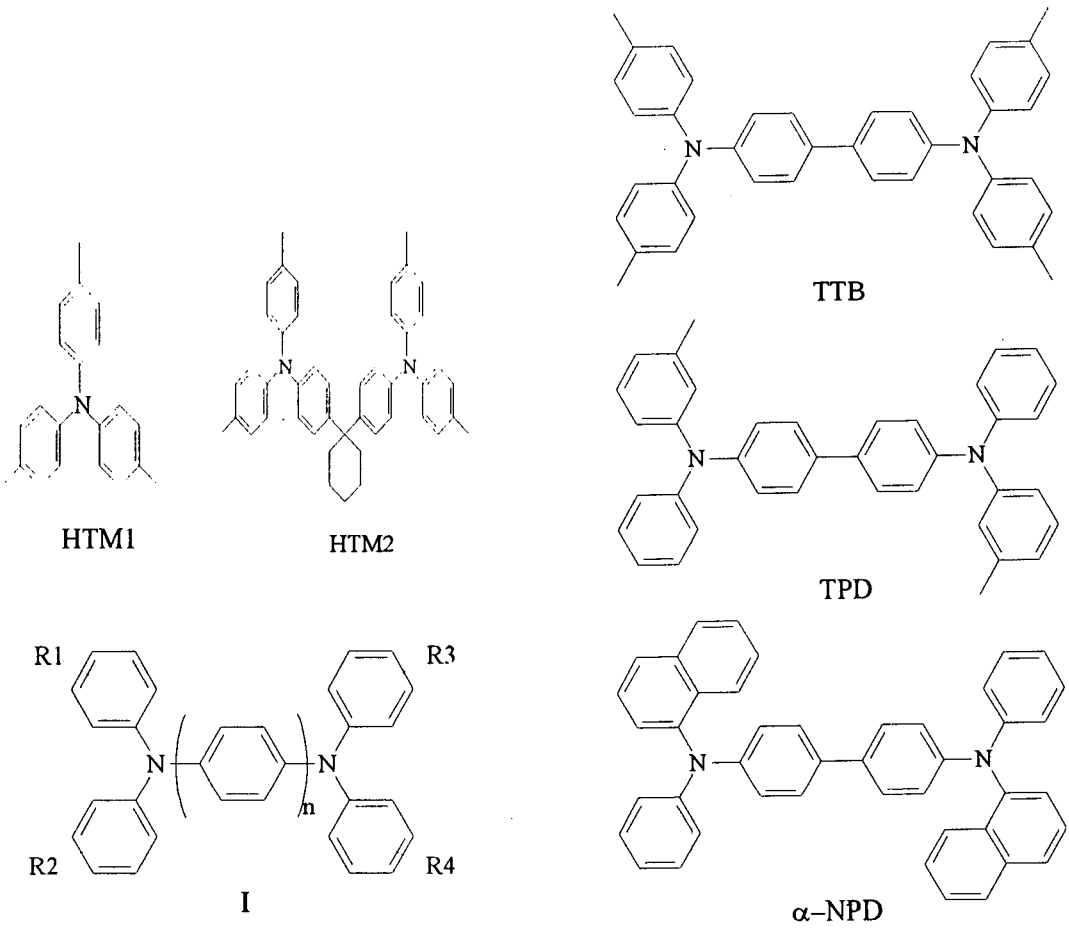


그림 4. tri-arylamine 유도체들.

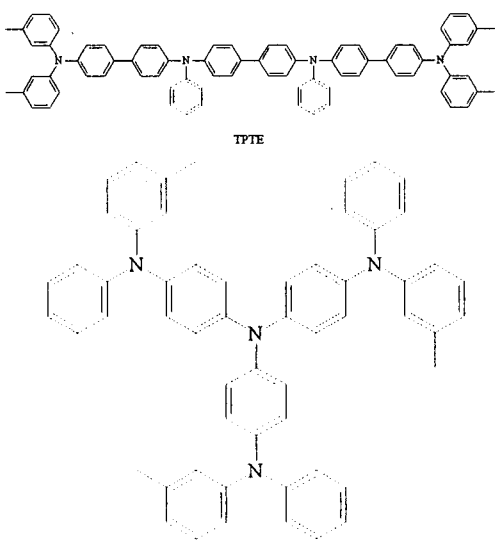
정공-수송 물질로 사용된 silanamine 화합물은 재결정화를 늦추는 것으로 나타났다[50]. 그러나 소자 내구성을 향상시키는 조건은 알려지지 않았다. 그들의 이온화 퍼텐셜은 TPD의 그것과 비슷하다(5.5 ~ 5.7 eV). 이것은 TPD의 두 phenyl 기들을 두 triphenylsilyl 기로 치환하는 것은 무정형 성질을 향상시킬 수 있으며, 그들의 전자 특성에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 나타낸다.

정공-수송 물질의 열역학 파라미터와 무정형 특성 간의 관계에 대한 조사는 내열성이 있고 안정한 비 고분자 유기 염료(정공-수송 물질을 포함하여)는 약한 분자간 결합력을 갖는 크고 대칭적이며 공 모양의 강직하고 치밀한 분자들로부터 형성될 수 있다[51]. 정공-수송 물질의 무정 특성과 열역학 파라미터 사이의 어떤 구조-활동 관계는 이론적으로 성립되었고 합리화되었다. 이들 결과에 의하여, 높은 유리전이 온도(Tg), 최대 결정 성장 온도 ($T_c$max), 최소 결정 성장 속도는 높은 열 안정성을 갖는 가장 안정된 유기물들을 생성한다고 알려졌다. EL 소자에서 사용된 100 ℃ 보다 약간 낮은 Tg를 갖는 정공-수송 물질들을 표 1에 비교하였다.

표 1. 일반적으로 사용되는 정공수송 물질들의 Tg

HTM	Tg(℃)
TPD	60
HTM2	78
TTB	82
NPB	98

대부분의 EL 소자에 흔히 사용되는 전자-수송 물질인 Alq3는 175 ℃의 Tg를 가진다. 물질의 열 안정성을 고려하면 정공-수송층이 전 EL 구조 내에서 가장 약한 연결 부분이라는 점이 명백히 나타난다. 따라서 이들 필름의 열적 성질이 셀 제조에 있어서 가장 심각히 고려해야 할 점 중의 하나가 되어야 한다. 유기 EL 소자의 성능에 영향을 미치는 중요한 사항은 유기 박막층의 형태학적인 안정성이다. 무정형 상태에서 결정형 또는 반-결정형 상태, 또는 하나의 결정 상태에서 다른 하나의 결정 상태로의 유기 박막의 전이는 박막 내의 물리적이거나 형태학적인 변화를 일으킬 수 있다. 이 전이는 일반적으로 온도에 의존한다. 사실상, EL 소자를 이루는 모든 유기층들은 가능한 한 높은 Tg를 가져야 하며 가장 낮은 Tg를 갖는 개별 층도 EL 소자의 전체적인 안정성을 제한할지도 모른다. 유기 EL 소자에서 정공-수송 물질로 유용하게 쓰이는 방향족 amine 종들은 165 ℃의 높은 Tg를 가진다고 최근에 발표되었다[52].



m-MTDATA

그림 5. 정공-수송 물질로 쓰이는 TPTE와 m-MTDATA.

올리고머 형태의 triphenylamine들의 유기 EL 소자에서 고 내열성 및 무정형 정공-수송 물질로 사용되었다[53]. TPTE의 경우, 130 ℃의 높은 Tg를 가지며 보편적인 진공 증착에 의해서 균일한 무정형 박막을 형성하기도 한다. [ITO/TPTE (700 Å)/Alq3 (700Å)/Mg:Ag]의 기초 형태를 사용해서 만들어진 열적으로 안정한 EL 소자는 파손 없이 140 ℃ 까지 연속적으로 작동됨을 보였다[54]. 게다가, 2.1 V의 켜짐 전압 저하와 온도 상승에 따른 1.25 lm/W 까지의 발광 효율 증가가 130 ℃에서 나타났음이 보고 되었다.

새로운 π-공액 starburst 분자, 4, 4′, 4″-bis(3-methylphenylphenylamino)triphenyl amine(m-MTDATA)가 Shirota[55]와 Pioneer Electronic Corporation[56]에 의해 보고되었으며, 이는 안정한 무정형 유리 상태와 탁월한 정공-수송 물질로서의 기능을 가지고 있다. starburst aryl amine 유리상 박막의 유리전이 온도는 200 ℃ 이상 되는 것도 있음이 발표되었다.

정공-수송 물질의 이온화 퍼텐셜은 내구성이 높은 EL 소자를 만드는데 있어서 정공-수송 물질의 분자 설계 접근에 우세한 인자이다[57]. 특히, HTL/양극 계면에서의 낮은 에너지 장벽 형성이 고 내구성에 필요하다. m-MTDATA, TPD의 이중 정공-수송층과 Alq3의 발광층으로 구성된 EL 소자는 높은 발광 효율과 확실한 내구성을 보인다.

유기 EL 소자의 제조에 있어서 정공-수송 물질로 고분자 및 분자적으로 도핑된 고분자 (Moleculary Doped Polymer, MDP)를 사용한 최근의 연구가 있다. 증착된 다층 셀의 분해를 일으키는 요인들 중 하나는 셀 내에서 생성된 열에 의해 일어나는 유기층들의 결정화이다[6]. 이 경우에, 정공-수송층을 포함한 각 층 간의 접촉이 진공 증착된 분자들의 결정화에 의해 파괴될 것이다. 따라서 결정화가 작은 고분자 물질을 도입하여 소자의 수명을 향상시킬 수 있으며, 다층 형태의 고분자 정공-수송층을 갖는 이중층 EL 소자[42]와 전도성 고분자를 갖는 단층 소자가 보고되었다[9]. Kido는 TPD가 도핑된 polycarbonate 계를 정공-수송층으로 사용하여 가장 효율적인 EL 소자 중의 하나를 선보였다. 7,700 cd/m²의 휘도를 갖는 Alq3 층으로부터의 밝은 녹색 발광이 16 V의 구동 전압에서 관측되었다[58].

본 연구실에서는 최근에 MDP를 이용한 유기 EL 소자의 연구를 진행하였다. 정공-수송 물질의 낮은 열적 안정성과 쉬운 재결정화 특성을 극복하기 위해 정공-수송층에 내열성이 강한 고분자를 도입하는 연구를 진행하였다. TPD가 분산된 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-HFP) 계[59, 60], 방향족 polyimide 계[61~64],

novolak 수지 형태의 열경화 계[65], acrylate 형태의 광경화 계, 그리고 sol-gel 반응을 통한 가교 망상구조 계[66] 등이 그에 해당한다. 소자에 이러한 높은 열적 안정성을 갖는 고분자를 유기 EL 소자에 도입함으로써 소자의 내열성을 크게 향상시켰으며, 고분자를 사용함에 있어서 가장 큰 장점 중의 하나라고 할 수 있는 EL 소자 제작의 가공성 향상 또한 이 EL 소자들의 장점이라 하겠다. 위의 고분자들을 도입한 EL 소자의 경우, 여러 유기 발광 물질을 사용하여 주목할 만한 결과를 얻었으며, TPD가 분산된 여러 고분자 정공-수송층은 TPD 만을 증착하여 제작한 시료와 비교할 때, 그에 견줄만한 정공-수송 특성과 뛰어난 소자 안정성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

6-2. 전자-수송 물질(electron-transporting material, ETM)

대부분의 전자-수송 물질들은 주로 주인 발광체로 쓰인다. 정공-수송층 또는 도핑 발광층이 사용되었을 경우, 음극에서 발광층으로의 전자 운반을 위해 전자-수송층이 필요하다.

가장 중요한 전자-수송 물질은 Alq3, BeBq2와 같은 금속 킬레이트와 PBD, 1, 2, 4-triazole (TAZ)와 같은 1, 3, 4-oxadiazole 유도체들(OXDs)이다. perylene dicarboximide (PD), naphthalene dicarboximide (ND)[67], thiopyran sulfones (TPS)[68, 69]의 bis(benzimidazolyl) 유도체와 같은 다른 전자-수송 물질들 또한 유기 EL 소자에 사용되었다.

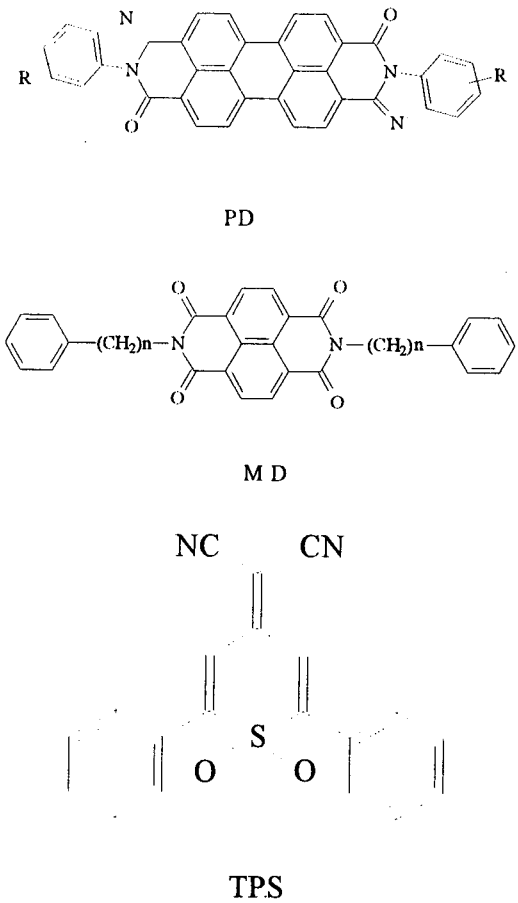


그림 6. 전자-수송 물질로 사용되는 oxadiazole 유도체들.

6-3. 발광 물질(emitter)

6-3-1. 전자-수송 발광체

유기 EL 소자에 사용되는 가장 널리 보급된 전자-수송 발광 물질은 530 nm에서 넓은 발광 피크를 보이며 녹색 광을 내는 Alq3이다. 그것의 DMF 용액 PL 양자 효율은 약 11 %[70]이며 그것의 상온에서의 박막 PL 양자 효율은 100Å에서 1.35㎛[71]의 필름 두께에는 독립적인 약 32 %라고 보고되었다. Alq3의 전자 이동성은 $10^{-5}cm^2/Vs$ 정도[72]이고 정공 이동성은 약 1/100 정도이다[73]. Alq3의 최고의 특성 중의 하나는 진공 증착으로 우수한 박막을 형성하기 쉬운 경향성이며, 상대적으로 높은 Tg(175 ℃)를 가진다. 진공 증착된 Alq3 필름은 Alq3의 재결정을 방해하여 유리 상에서의 오랜 안정성을 설명하는 두 기하학적 이성질체의 고체 용액으로 구성되어 있다. 단결정 X-선 결정학에 의해 결정된 Alq3의 분자 기하학은 거칠게 생긴 공 모양이다[72]. 계면에서 전자가 풍부한 정공-수송 물질로 복합 여기자를 형성하는 경향은 거의 없다고 생각된다. 다른 금속을 갖는 tis(8-hydroxyquinolinato)가 EL 소자에 사용되었는데, Ga, In, Sc 등이다. Gaq3는 박막 PL 양자 효율이 Alq3의 1/4 정도에 불과했다. 그러나 Gaq3의 LED는 Alq3 보다 거의 50 % 정도 더 높은 전력 효율을 나타냈다[74]. 또한, Alq3의 많은 유도체들이 합성되었고 유기 EL 물질로 연구되었다. Alq3의 LUMO를 낮추기 위해, tris(5-cyano-8-hydroxyquinoline)aluminum (R=CN)과 tris(5-hydroxyquinoxaline)이 합성되었다[75]. 그러나, Alq3와 Al(q-CN)3의 흡수 또는 PL 분광에서의 파장이나 폭의 변화는 관찰되지 않았다. 유

기 EL 소자의 발광체로 쓰이는 금속 킬레이트들이 그림 3에 나와 있다.

7-substituted-8-hydroxyquinoline (M=Zn, Be, Mg)가 발광체로 사용된 유기 EL 소자가 발표되었다[76]. 3,000 cd/m² 이상의 휘도를 갖는 이 소자의 발광은 연두색을 띤다. 특히, Znq2 (R=H)를 갖는 EL 소자는 16,200 cd/m²의 휘도를 갖는다.

지금까지 가장 인지할 만한 발광체는 녹색 형광체인 bis(10-hydroxybenzo quinolinato)beryllium (BeBq2)이며, 이것은 516 nm의 발광을 보이며 DL-A와 같은 표준 셀 형태에서 3.5 lm/W의 발광 효율을 나타냈다[77].

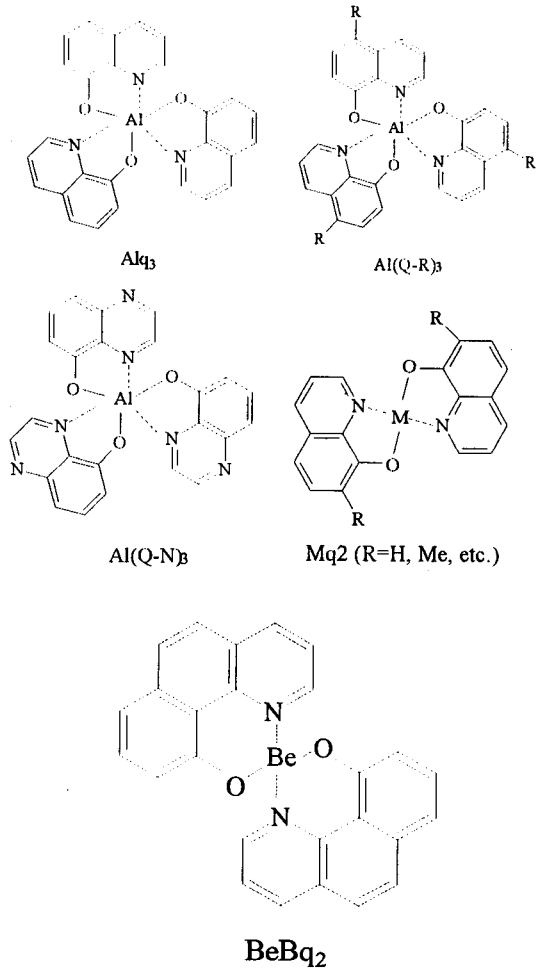


그림 7. 전자-수송 금속 킬레이트 발광체.

biphenyl-p-(t-butyl)phenyl-1, 3, 4-oxadiazole (PBD)는 TL-C에 보여진 삼중층 소자에서 전자 수송 물질로 사용된 최초의 oxadiazole 중의 하나이다[78]. 1, 3, 4-oxadiazole (OXD)의 많은 다른 형태들이 이원-층 EL 형태에서 1차적인 발광체로 사용되었다. OXD 유도체들은 주로 청색 계통의 발광을 보이며, 이로 인해 많은 연구자들에 의해 EL 소자에 도입하려는 연구가 진행되었다. oxadiazole의 운반자-수송 능력은 치환체를 변화시켜 변환 가능하다. 아민 기 같은 강력한 전자 공여기를 갖는 oxadiazole은 정공-수송 특성을 가지는 것으로 변환될 수 있다. 이 분자의 관점에서 볼 때, PBD와 비교했을 때 올리고머 형태의 oxadiazole이 일반적으로 더 향상된 박막 표면 형태를 보였다.

청색 발광 물질의 영역에 대해 가장 주목할 만한 발전 중의 하나가 di(styryl)arylene (DSA) 군을 특허화한 Idemitsu 사[79]에 의해서 발표되었다. 그것들은 TL-C에서 보여진 삼중층 소자에서 11 ~ 12.5 V의 구동 전압으로 1,900 ~ 2,280 cd/m²의 EL 밝기를 보였다. 발광은 470 ~ 480 nm에서 일어났으며 DPVBi, DTVBi, DTBPVBi [80]의 경우에 0.5 ~ 0.6의 전력 효율을 보였다.

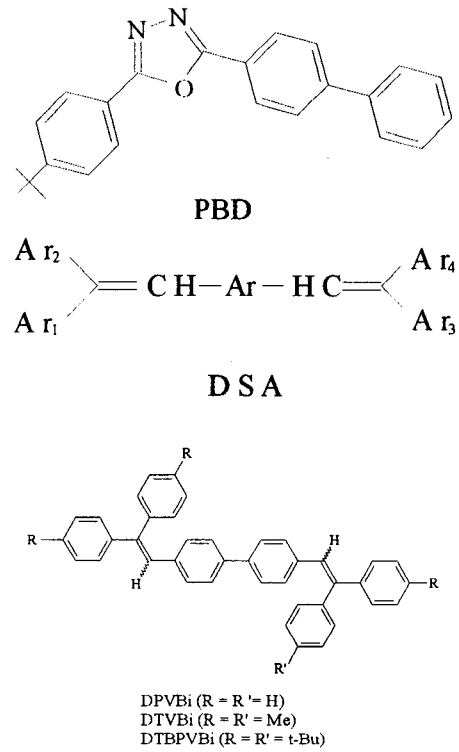
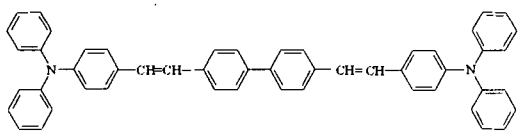


그림 8. 전자수송 발광체로 사용되는 PBD와 DSA군.

6-3-2. 정공-수송 발광체

정공-수송 발광 물질은 위에서 언급한 전자-수송 발광 물질만큼 흔한 것은 아니다. 계면 근처에서 생성되는 여기자를 국한하기 위해, DL-B 또는 TL-C 형태에서 보여진 음극과 정공-수송 발광층 사이에 전자-수송층을 도입하는 것이 필요하다.

EL 소자에 사용된 청색 발광 물질의 주요한 진보 중의 하나가 Idemitsu 사[81]에 의해 최근 이루어졌다. 그 물질들 중의 하나는 DPAVBi이며, 이는 Wittig-Horner 반응[82]에 의해 합성될 수 있다. [ITO/DPAVBi/PBD/Mg:Ag] 소자 구조를 사용하여 135 cd/m²의 낮은 발광영역에서 2.1 lm/W의 높은 발광 효율이 청록색 영역에서 관측되었다. 외부 양자 효율은 약 1.5 %이었으며 최대 밝기는 4,000 cd/m²이었다[83]. 일시적인 EL 측정을 통해 10^{-3} cm²/Vs의 정공 이동성을 측정하였다. 전자 공여 p-diarylamino 기를 DSA에 치환시켜, DSA의 Ip(5.9 eV)가 5.5 eV로 감소하여 정공 주입에 대한 에너지 장벽이 0.4 eV 낮아졌다. 따라서, 정공은 ITO에서 EML (DPAVBi) 계면으로 더 이상의 정공 수송층이 필요 없이 쉽게 주입될 수 있게 되었다.



DPAVBi

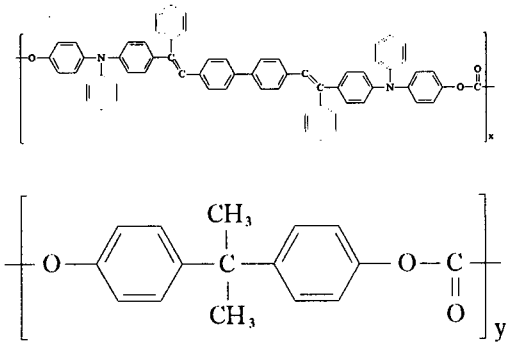


그림 9. 정공-수송 발광체인 DPAVBi와 DPAVBi 형태의 공중합체.

Idemitsu는 또한 DPABi와 비슷한 구조를 갖는 비 공액 공중합체를 특허화했다[84]. 정공 수송 polycarbonate 발광체(HT-PC)를 이용하여, 어떠한 재결정화도 없는 두께가 100 nm 이하인 부드럽고 치밀한 박막을 쉽게 형성하였다. [ITO/HT-PC/PBD/Mg:Ag] 구조를 갖는 EL 소자의 경우, 11 V의 인가 전압에서 80 mA/cm²의 전류와 130 cd/m²의 밝기를 보였다.

6-4. 색(Color)

분자 고체 내 재결합 전기발광은 삼중항 상태의 기여를 무시하면, 25 %의 최대 양자효율을 가진다. 광학적인 결합들로 인한 것과 같은 다른 손실들로 인해, 5 %의 전체 수율 만이 가시광 영역을 통한 유기 EL 소자로부터 얻어질 수 있다. 5 %의 양자 수율, 5 V 구동, 그리고 임의의 Gaussian 형태를 갖는 RGB 발광 띠들을 가정하면, 표 2[85, 86]에 나와 있는 것처럼 발광 특성이 유도될 수 있다. 약 75 ~ 100 nm의 띠 폭을 갖는 유기 EL과 같은 넓은 띠의 발광체는 CRT에 패 상응하는 색 전영역을 생성할 수 있음이 이 값들을 통해 알 수 있다. 또한, 이 발광체들이 충분히 낮은 전압에서 구동될 수 있다면 극히 높은 발광 효율이 실현될 수 있음을 알 수 있다.

표 2. Gaussian 발광 띠(FWHM=75 nm)와 5 %의 광자/전자 양자 수율로부터 유도된 EL 특성.

EL Color	Blue	Green	Red
Peak Wavelength (nm)	460	535	620
CIE-x	0.137	0.269	0.624
CIE-y	0.084	0.628	0.374
Lum. eff. (cd/A)	3.47	18.8	9.1
Lum. eff. @ 5V(lm/W)	2.2	12.0	5.7

위에서 언급한 다층 구조에서의 Alq3 층은 약 530 nm에서 피크를 나타내는 넓은 띠의 녹색 EL 발광의 경우에 알맞다. 원리적으로, 다른 EL 색들은 발광체로서 다른 유기 형광체를 선택함에 의해 얻어질 수 있다. 사실, 다른 색조를 갖는 EL 발광체를 생성하기 위해 수많은 형광 분자들이 발견되거나 새로이 설계되었다. EL 색을 변조하는 데에 대한 또 다른 방법은 Alq3와 같은 주인 (host) 물질에 소량의 특정한 손님 (guest) 분자들을 도핑하는 것이다[4]. 직접적인 여기 또는 주인 물질로부터의 에너지 이동을 통해 손님 분자는 그 자신의 특징적인 광을 발산한

다. EL 색을 변조함과 더불어, 이 기구는 손님 분자의 강력한 형광을 확실히 이용하여 전체 EL 효율을 증진시키는 방법도 제공한다. 도핑된 Alq3 계의 경우, 도핑되지 않은 계에 비해 효율의 3배 이상 증가가 실현되었다. EL 분광을 변조하는 다른 방법들은 EL 구조 내의 유전 및 금속 박막을 수반하는 광학계면 효과를 포함한다.

7. 전 망

최근 유기 EL에서 많은 발전을 볼 수 있었던 것은 주로 새로운 향상된 EL 물질에 대한 연구가 계속 진행되었기 때문이다. 형광 물질로부터 공액 고분자에 이르기까지 연구소, 기업, 대학 등에서 많은 연구가 행해진 덕분에 상업화가 가능한 정도의 효율과 구동 안정성을 갖는 유기 EL 소자를 얻었다. Alq3와 DSA와 같은 좋은 물질은 수 lm/W 이상의 휘도 효율을 갖고 있으며, 100 cd/m²의 휘도에서 EL 소자를 구동 시 10,000 시간 이상의 소자 수명(반감기)을 갖는 것으로 발표되었다.

유기 EL 소자를 제조하는데 더 많은 향상을 물질 연구에서 보면 많은 유기 화학자들이 EL응용이 가능한 새로운 물질을 설계하고 합성하였기 때문이다. 분자 설계 시에는 높은 형광 효율과 높은 유리전이 온도를 갖는 물질과 분자구조에서의 강성과 입체장애 등을 고려하여 유기 EL 물질을 설계하는 것이 중요하다. 하지만, 분자구조 내에서의 이동체(carrier) 수송 능력에 관한 연구는 아직 미흡하다. 이동체 수송은 EL 소자 (빛 방출)를 통한 주입전류의 크기로 우수한 정공 또는 전자 이동성을 갖는 EL 물질의 설계를 가능하게 하는데 중요하다. 이 경우는 형광 효율과 같은 다른 EL 물질 인자에 부가된 약점을 극복하기 위해서는 제작과정에서의 중요성을 간과할 수 없다.

유기 EL 소자에서 장시간 구조 안정성을 이루어도 EL 분해에 관한 물질 개념은 여전히 그리 많게는 알려져 있지 않다. 아마도 층 사이의 계면에서의 상호작용과 전기 화학적, 여기상태 반응, 박막 상변화 등으로 예상된다. 하지만, 분해 메카니즘의 핵심을 정확히 제안한 연구자는 아직 없다. 분해 과정을 막기 위해서는 더 많은 연구 노력과 분석이 필요하다. 특히, 안정하지 못한 소자를 형성하는 화학 종을 알아내는 것은 새롭고 향상된 EL 물질을 설계하는데 중요한 가능성을 보여주는 것이다.

상업적으로 관심의 대상이 되어 있는, 유기 EL 기술은 최근 활발히 연구된 것에 추진력을 얻어 많은 발전을 보였다. EL은 주로 평판 디스플레이 패널, LCD의 후광, 많고 적은 정보를 저장할 있는 dot-매트릭스 패널과 문자-숫자식 디스플레이를 만드는데 응용 가능하리라 예상된다. Pioneer 사[16]에 의해, 256×64 pixels의 이미 높은 분해능 단색 초록 dot-매트릭스 디스플레이가 Idemitsu Kosan 사[17, 18]에 의해 RGB [75×7×3] 다층 칼라 Prototype EL 디스플레이가 만들어 졌다. 그리고, 실제적인 matrix디스플레이의 발전은 TDK사에 의해 행해졌다. 그리고, 실제적인 매트릭스 디스플레이의 발전은 TDK사에 의해 행해졌다. 국내에서도 여러 대학 및 연구소뿐만 아니라 대우 고등기술연구원, LG 전자, 삼성 종합화학 등의 기업체에서도 활발한 연구를 진행 중에 있다. LCD와 같은 다른 디스플레이 기술과 비교해 보았을 때, 유기 EL은 여전히 초보적인 단계이다. 하지만, 구동 전압이 낮고 다양한 각도에서 양질의 발광을 내는 유익한 디스플레이 기술이다. 이들의 장점은 성공적으로 실현될 것이다.

8. Refereneces

1. R. Mach and C. O. Mueller, Semicond. Sci. Technol., 6, 305 (1991).
2. Recently, Candela-class high-brightness InGaN(Zndoped)/AlGaN double-heterostructure blue LED has been commercialized by Nichia Chemicals Industrial, Ltd., Japan.
3. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 21 (1987).
4. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989).
5. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 55, 1489 (1989).
6. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 56, 799 (1990).
7. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 57, 531 (1990).
8. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Macky, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, Nayure, 347, 539 (1990).
9. D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett., 58, 1982 (1991).
10. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F.

Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, Nature, 357, 477 (1992).
11. D. Braun and A. J. Heeger, Thin Solid Films, 216, 96 (1992).
12. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, Synth. Met., 48, 91 (1992).
13. T. W. Hagler, K. Pakbaz, J. Moulton, F. Wudl, P. Smith, and A. J. Heeger, Polym. Comm., 32, 339 (1991).
14. P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett., 65, 2922 (1994).
15. S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 69, 2160 (1996).
16. T. Wakimoto, R. Murayama, K. Nagamiya, Y. Okuda, H. Nakada, and T. Tohma, SID 96 Digest, 849 (1996).
17. R. F. Service, Science, 273, 878 (1996).
18. The fabrication of a QVGA (320×240) mono-color display was just announced by Idemitsu Kosan Co., at the recent SID 97 meeting in Boston, MA, May 15 (1997).
19. E. M. Conwell and H. A. Mizes, "Handbook on Semiconductors", T. S. Moss Eds., Lausanne, Elsevier, 583 (1992).
20. Z. G. Soos, D. S. Galvao, and S. Etemad, Adv. Mater., 6, 280 (1994).
21. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 1812 (1992).
22. M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals", Oxford University Press, New York (1982).
23. S. Tokito, T. Tsutsui, S. Satio, R. Tanaka, Polym. Commun., 27, 333 (1986).
24. Y. Mori, C. Aoyagi, H. Endo, Y. Hayashi and T. Dozono, Polym. Prep., Jap., 40, 3591 (1991).
25. T. Tsutsui, E. Aminaka, Y. Hamada, C. Adachi, and S. Sario, Proc. SPIE, 1910, 180 (1993).
26. T. Tsutsui, E. Aminaka, and S. Saito, J. Appl. Phys., 79, 8808 (1996).
27. W. Helfrich and W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 44, 2902 (1966).
28. W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965).
29. T. Tsutsui and S. Saito, "Polymers for Microelectronics", Y. Tabata et al. Eds., Kodansha, Tokyo (1990).
30. Y. Itoh, N. Tomikawa, S. Kobayashi, and T. Minato, Extended Abstracts, 51th Autumn Meeting, The Japan Society of Applied Physics, 1040 (1990).
31. J. Kido and T. Matsumoto, SID 97 Digest, 775 (1997).
32. T. Ishida, H. Kobayashi, and Y. Nakato, J. Appl. Phys., 73, 4344 (1993).
33. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).
34. S. A. VanSlyke and C. W. Tang, US 4,539,507 (1985).
35. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713 (1988).
36. M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Chem. Phys. Lett., 178, 488 (1991).
37. J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, and K. Nagai, Appl. Phys. Lett., 61, 761 (1992).
38. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, Science, 267, 1332 (1995).
39. J. Dresner, RCA Review, 30, 332 (1969).
40. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, Adv. Mater., 4, 32 (1992).
41. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, J. Appl. Phys., 30, L1941 (1991).
42. T. Fujii, M. Fujita, Y. Hamada, K. Shibata, Y. Tsujino, and K Kuroki, J. Photopolym. Sci. Technol., 4, 135 (1991).
43. K, W. Klupfel, O. Sus, H. Behmenburg, and W. Neugebauer, US 3,180,730 (1965).
44. T. B. Brantly, L. E. Contois, and C. J. Fox, US 3,567,450 (1971).
45. T. B. Brantly, L. E. Contois, and C. J. Fox, US 3,658,520 (1972).
46. P. M. Borsenberger, W. Mey, and A. Chowdry, Appl. Phys., 49, 273 (1978).
47. S. A. VanSlyke and C. W. Tang, US 5,061,569 (1991).
48. K. Iwasaki, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Abstract of the 51st Autumn Meeting, Japan Society of Applied Physics

(1993).
49. T. Mori, S. Miyake, and T. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., 34(7A), L845, Part 2 (1995).
50. H. Kawamura, C. Hosokawa, and T. Kusumoto, US 5,388,788 (1994).
51. K. Naito and A. Miura, J. Phys. Chem., 97, 6240 (1993).
52. J. Shi, C. H. Chen, S. A. VanSlyke, and C. W. Tang, US 5,554,450 (1996).
53. C. Hosokawa, T. Kusumoto, and H. Higashi, US 5,142,343 (1992).
54. S. Tokito, H. Tanaka, A. Okada, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett., 69, 878 (1996).
55. Y. Shirota, Y. Kuwabara, and H. Inada, J. Appl. Phys., 65(7), 807 (1994).
56. K. Imai, M. Shinkai. T. Wakimoto, and Y. Shirota, US 5,256,745 (1993).
57. C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamto, Appl. Phys. Lett., 66(20), 2679 (1995).
58. J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai. Y. Okamoto, Proc. SPIE, 1910, 31 (1993).
59. E. Kang, J. H. Keum, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316, 261 (1998).
60. E. Kang, J. H. Keum, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, Proc. SPIE, 3281, 366 (1998).
61. H. Lim, H. Park, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, Proc. ME & D, 8, 49 (1997).
62. H. Lim, H. Park, J. G. Lee, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316, 301 (1998).
63. Y, Kim, H. Lim, H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, Proc. SPIE, 3281, 345 (1998).
64. H. Lim, J. G. Lee, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, IUMRS-ICEM, 4th Int'l. Conf. on Electronic Mater., Aug. 24-27 (1998).
65. J. H. Keum, J. G. Lee, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, IUMRS-ICEM, 4th Int'l. Conf. on Electronic Mater., Aug. 24-27 (1998).
66. J. H. Keum, E. Kang, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316, 297 (1998).
67. C. H. Chen and Y. Hung, US 4,992,349 (1991).
68. M. Scozzafava, C. H. Chen, G. A. Reynolds, and J. H. Peristein, US 4,514,481 (1985).
69. T. M. Kung and C. H. Chen, US 5,236,797 (1997).
70. F. E. Lytle, D. R. Storey, and M. E. Juricich, Spectrochimica Acta, 29A, 1357 (1973).
71. D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Chem. Phys. Lett., 249, 433 (1996).
72. C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett., 60, 1220 (1992).
73. R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, and P. A. Cahill, Appl. Phys. Lett., 66, 3618 (1995).
74. P. E. Burrows, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett., 64, 2718 (1994).
75. P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, J. Appl. Phys. 79, 7991 (1996).
76. Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 32, L514 (1993).
77. Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, Chem. Lett., 905 (1993).
78. Y. Hamata, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 34, L824 (1995).
79. C. Hosokawa, US 5,142,343 (1992).
80. H. Tokailin, H. Higashi, and C. Hosokawa, EP 388, 768 (1990).
81. C. Hosokawa, S. Sakamoto, and T. kusumoto, US 5,389,444 (1995).
82. H. Higashi, C. Hosokawa, H. Tokailin, and T. Kusumoto, Nippon Kagaku Kaishi, 10, 1162 (1992).
83. C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, J. Appl. Phys., 78, 5831

(1995).
84. C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto, and T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett., 61, 2503 (1992).
85. C. W. Tang, Information Display, 10, 16 (1996).
86. C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, Macromol. Symp., 125, 1 (1997).
87. C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, and K. P. Klubek, 213th National ACS Meeting, San Francisco, April (1997).
88. Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, Nature, 397, 414 (1999).
89. T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin, and D. U. Kim, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 355, 801 (1997).