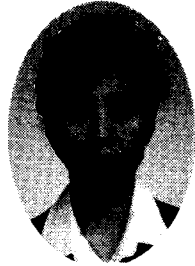


## 캐리어 주입형 유기 EL 소자



한은미  
전남대학교 화공학부 교수

### 1. 서 론

전하주입에 의한 유기재료의 발광현상은 1960년대부터 안트라센 등의 단결정으로부터 연구되었으나 (1), 발광의 절대강도가 낮아 소자의 안정성이 극히 부족하였다. 이후 연구가 본격화된 것은 1986년 Tang 등(2)이 유기 색소 박막을 이용한 적층구조의 EL (electroluminescence) 소자를 발표한 이후부터이다.

유기 EL 연구는 구미, 일본을 중심으로 활발히 행해지고 있는데, 흥미 깊은 것은 사용재료가 지역에 따라 크게 차이를 보이는 것이다. 일본에서는 Tang 형의 분자색소를 이용한 소자에 중점을 두고 있는 것에 반하여, 구미에서는  $\pi$ 공역 고분자를 이용한 소자가 주요 연구대상이 되고 있다. 이것은 1990년 캠브리지대학그룹에 의해 poly(p-phenylenevinylene)계 발광 고분자를 이용한 EL 소자(3)가 개발되는 것을 계기로,  $\pi$ 공역 전도성 고분자나 비선형 광학재료에 종사하던 연구자들이 유기 EL 연구에 참여했기 때문이라고 생각된다.

현재는 유기분자형이 뛰어난 성능을 보이고 있으나, 유기 EL 소자는 전류주입형이기 때문에 유기화합물의 열화에 따라 내구성이 얻어지지 않을 것이라

는 선입관과 진공증착법에 의한 대면적 소자 제작에 대한 제한성 등 유기 EL의 실용화에 의문을 갖는 의견도 적지 않았기 때문에, 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 EL 소자로의 대체이기도 했다. 고분자재료는 열적 안정성이나 가공성이 뛰어나다. 가용성 고분자는 용액법으로 간단히 성막할 수 있으나, 용매의 잔존이나 용매로부터의 불순물 혼입 등이 문제되는 경우도 있다. 또 소자의 고효율화를 위해서는 다층구조의 구축이 효율적이거나, 용액법으로는 다층구조의 제작이 어려운 문제도 있다.

유기 EL이 본격적으로 연구된지 약 10년이 경과한 1998년에는 일본 파이오니아사의 녹색 단색의 고정밀 dot matrix 디스플레이가 아직 본격적인 양산은 되고 있지 않으나 시장에 투입되기 시작하였다. 또한, 5 인치 또는 10 인치형의 단순 매트릭스 구동에 의한 칼라 디스플레이의 시작품이 전시되기 시작하면서, 드디어 유기분자형 EL 디스플레이를 선두로 본격적인 제품화가 기대되고 있다.

본 고에서는 유기 EL의 발광원리와 소자의 발광효율 결정하는 많은 요인 중의 하나인 소자의 구조에 대해 간단히 설명한다. 가장 단순한 구조인 단층형 소자로서 고분자 브랜드 박막을 발광체로 한 EL 소자의 전기적 발광특성 평가를 통하여 발광효율 향상에 대한 예를 소개하고자 한다.

## 2. 유기 EL의 발광기구

고체상태에서 강한 형광을 갖는 색소박막의 양면에 전극을 붙이고, 직류전압을 인가한다. 양극으로부터 양전하(홀)가, 음극으로부터 음전하(전자)가 주입되고, 인가된 전장에 의해 박막 층으로 이동한다. 박막 층을 이동한 홀과 전자는 어느 확률로서 재결합되고, 재결합에 따라 방출된 에너지는 형광분자의 일중항 여기상태의 형성에 소비된다. 일중항 여기자는 그 형광분자의 형광양자수를 만큼 외부로 광을 방출하고 기저상태로 돌아온다. 이 방출된 형광을 EL 발광으로서 관측할 수 있는 것이다.

유기박막을 이용한 캐리어 주입형 EL은 면발광임에도, 무기 EL과는 동작기구가 완전히 다르다. 오히려, 무기 반도체의 p-n 접합을 이용하는 발광 다이오드(LED)와 동작기구로서는 공통성을 갖고 있다. 그러나 유기박막 EL과 무기 반도체의 p-n 접합형 LED와는 본질적인 차이가 있음에 주의할 필요가 있다.

첫째, 적어도 3.0 eV 이상의 넓은 밴드 에너지 차를 갖는 반도체인 유기고체를 이용하는 유기박막 EL에서는, 열평형 상태에서 소자 중에 존재하는 캐리어 밀도는 극히 적고, 발광에 기여하고 있는 전 캐리어는 공간전하 제한전류로서 외부 전극으로부터 주입된 것이기 때문이다. p-n 접합형 LED와 같이 접합계면에서 소수 캐리어의 주입량이 캐리어 재결합을 지배하고 있는 계와는 전혀 다른 것이다.

둘째로는 재결합으로부터 발광에 이르는 과정이 다르다는 것이다. 무기반도체에서 볼 수 있듯이 전자와 홀의 재결합에 의한 직접 천이 발광 또는 간접 천이 발광이 유기고체 중에서는 우선 일어나지 않는다. 유기고체 중에서의 전자와 홀의 재결합으로 중성의 안정한 분자 여기자를 생성하고, 발광은 이 분자 여기자를 경유하여 일어난다.

유기 박막 EL을 연구하는데 있어서 무기 반도체 LED와 유기 박막 EL의 동작기구의 유사점과 차이점을 명확하게 파악함으로써, 기본적인 발광원리를 이해하는 것이 우선되어야 할 것이다.

## 3. 유기 EL 소자의 구조

유기 EL의 소자특성을 결정하는 요인은, (1) 소자 구성, (2) 소자제작법, (3) 유기재료, (4) 전극재료, (5) 광도출 효율(막 두께·굴절율 제어)로 분류할 수가 있다. 이들은 서로 복잡하게 관여하고 있기 때문

에, 단순히 분리하여 설계할 수가 없다. 지금까지 소자구성은 단층형에서 적층형까지 수많은 제안이 있어 왔으나, 현재로서는 적층형이 발광효율, 내구성 모두 우수한 소자특성을 보이고 있다.

그림 1은 단층형, 적층형 유기 EL 소자의 구성을 나타낸 것이다. 빗금친 부분은 홀과 전자의 재결합 영역을 표시한 것이다. Double layer-E, Double layer-H, Trilayer 구조는, 적층형 EL 소자의 연구 초기에 제안된 구조이다. 소자구성에 대한 기본적인 개념은 현재에도, 이들 3가지의 소자구성으로 귀착된다고 할 수 있다. 현재는 Tang등이 제안한 Double layer-H 구조를 개량한 Multilayer와 같은 소자구성이 최고의 발광효율을 보이고 있다.

유기 EL 소자의 구조에 있어서 적층구조를 채택함으로써 발광효율이 향상되는 원리를 간단히 요약해본다.

첫째, 적층구조를 이용하여 전극으로부터 주입되는 전자와 홀의 발란스를 맞추으로써, 전류양자효율을 1.0에 접근시키는 것을 의미한다.

인가전장에 의해 투명전극인 양극으로부터 홀수송층(HTL) 층으로 주입된 홀은 HTL/전자수송층(ETL)의 계면을 향해 이동한다. HTL/ETL의 계면에서는 양 층의 이온화포텐셜 차가 작으므로, 홀은 다시 ETL 층으로 주입된다. ETL에서는 홀 이동도가 낮으므로 주입된 홀이 ETL 층으로 깊게 이동할 수 없다고 보고있다. 한편, 일함수가 작은 금속전극을 이용한 음극으로부터 ETL 층으로 주입된 전자는 HTL/ETL의 계면에 도달하나, HTL의 전자친화력이 작고, 계면에서의 전자친화력의 차가 너무 크기 때문에, HTL 층으로는 이동되지 않는다. 즉, HTL은 전자를 계면에서 차단하는 역할을 담당하고 있다고 표현해도 좋다. 따라서 홀과 전자의 밀도는 ETL 층에서, 그것도 HTL/ETL의 계면부근에서 만 높게 되고, 여기서 캐리어의 재결합이 생성되는 것이다.

이같은 캐리어의 주입/수송에 관련된 적층구조를 채택한 두 번째 장점은, 전극으로부터의 홀의 주입/수송 기능과 전자의 주입/수송기능을 각각 별종의 화합물에 나누어 담당케 하므로써 양층에 이용할 재료의 최적설계가 가능하며, 캐리어 주입/수송에 필요한 전장을 낮출 수 있다는 것이다. 바꾸어 말하면, 낮은 인가전압에서 필요한 주입전류밀도를 실현할 수 있게 된다. 이 효과는 곧 발광에너지 효율의 향상이라는 결과를 낳는다.

세 번째는 일중항 여기자로부터의 발광효율 향상에 관련된 것이다.

단층형 소자에서는 캐리어 재결합에 의한 일중항

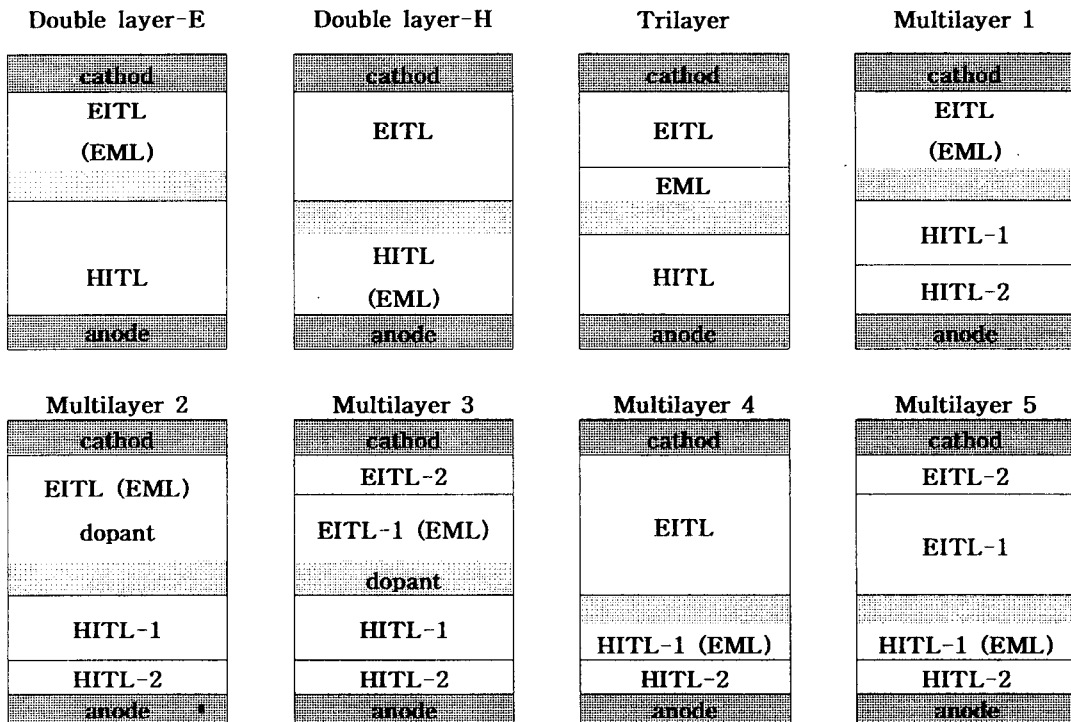
여기자의 발생 부위를 박막 층의 임의의 장소로 제어, 배치하는 것이 일반적으로 곤란하므로, 생성된 일중항 여기자가 금속전극이나 전극계면 부분으로의 에너지 이동에 의한 소광을 방지하는 수단이 없다. 그러나, 적층구조를 이용하면 캐리어 재결합부위를 제어할 수 있으므로, 생성된 일중항 여기자로부터의 발광효율을 높일 수 있게 된다. 예를들면, 각 층의 두께가 50 nm 정도일 때, 캐리어 재결합부위를 HTL/ETL의 계면근방으로 집약시킬 수 있다면, 금속전극과 일중항 여기자의 생성부위와의 거리를 적어도 50 nm 정도 유지할 수 있고, 금속전극에 의한 일중항 여기자의 소광은 거의 회피할 수 있게 된다.

네 번째는 재료설계 상의 잇점이다.

적층구조의 제안은, 홀의 주입/수송, 전자의 주입/

수송, 발광이라는 기능을 각각의 분자가 맡도록 재료를 설계함으로써, 하나의 화합물에 전 기능을 갖춘 분자설계라는 무리한 문제를 회피할 수 있다는 것이다. 이것은 단순한 기능 분리에 그치지 않고, 박막 EL 소자에 내구성을 부여하거나, 새로운 소자제작 공정을 개발하고자 할 때의 재료탐색에도 유연성을 부여한다는 점에서도 중요하다.

그러나, 이러한 적층구조를 이용하는 것이 절대적으로 필요하다는 것은 아니다. 사실, 단층형 소자에서 적층형 소자와 거의 동등한 성능을 보이는 것이 실현될 수 있는 경우가 있을 수 있다는 것이 보고되고 있다. 이 사실은 단일 분자 중에 홀의 주입/수송, 전자의 주입/수송의 기능을 균형있게 취하고, 게다가 발광기능도 갖추어서 갖고 있는 듯한 분자설계에 성



HITL : Hole Injection/Transport Layer  
 EITL : Electron Injection/Transport Layer  
 EML : Emitting Layer

Fig. 1. Typical organic EL device structures

공한 경우에는, 단층형 소자일지라도 위에서 설명한 발광효율을 높이기 위한 각 조건을 거의 만족시킬 수 있다는 것을 의미한다.

바꾸어 말하면, 유기 EL의 경우, 발광효율을 높이는 기원은 유기/유기 접합계면의 존재 그 자체에 있는 것이 아니라, 벌크로서의 유기층의 전기적 성질의 합리적 설계에 있는 것이며, 적층구조의 채용은 단순히 보조적인 기능을 맡고 있다고 보고 있다.

이처럼 양 캐리어의 주입성을 조정하는 것은 홀 수송성 화합물과 전자 수송성 화합물을 적층하는 것으로서 가능하나, 단층형에서는 발광층 자체가 양 캐리어 주입성을 갖지 않으면 안된다. 앞서 언급했듯이 가장 이상적인 것은 분자설계에 의해 하나의 분자에서 양 캐리어 주입성을 갖게함으로써 단일 고분자를 단층으로 하는 것이나, 모든 요건을 만족하는 재료합성이 어렵다. 간편한 방법으로서 고분자 브렌드나 색소분산형 고분자가 있다. 구체적으로 말하면, 홀 수송성 고분자와 전자 수송성의 고분자를 브렌드하거나, 유기분자의 캐리어 수송재료를 고분자 중에 분산 시킴으로써, 발광층 고분자막에 있어서의 캐리어 수송성을 양 캐리어 주입성으로 조정하는 것이다.

다음에 가장 간단한 단층형 구조로서 고분자 브렌드 박막으로 구성된 EL 소자의 발광효율 향상에 대한 결과를 소개한다.

#### 4. 고분자 브렌드형 EL 소자

발광 고분자를 다른 고분자와 브렌드하는 방법에는 polystyrene이나 polycarbonate 등의 불활성 고분자를 매트릭스 고분자로 이용하는 것과 두 가지 이상의 발광 고분자를 브렌드하는 방법이 있다. 후자의 경우는 밴드 에너지 차가 있으면서 흡수 밴드가 겹치는 발광 고분자를 브렌드하여 밴드 에너지가 큰 발광 고분자로부터 에너지가 작은 발광 고분자로 에너지가 전이됨으로써 발광 영역을 조절하고, 발광 효율을 향상시킬 수 있는 방법이다.

신규 합성한 청색 발광 고분자로서 Poly(2, 5-dihexylphenylene-alt-N-ethyl-3, 6-carbazolevinylene)(PDPCVz)와 Poly[1, 4-phenylene1', 4'-(2', 5'-dialkoxy)phenylene-1'', 4''-phenylene-2, 5-oxadiazolyl] (PPEPPO) 광학 특성 및 브렌드 고분자를 단층구조로 한 EL 소자의 전기적 발광특성을 평가하였다.

PDPCVz는 dihexyl이 치환된 phenylenevinylene 유닛가 발광파트로 작용하며, N-ethylcarbazole이 홀 수송 파트로 구성된다. 한편,

PPEPPO는 전자수송능을 갖는 1, 3, 4-oxadiazole 유닛를 함유하고 있다. 그림 2에 이들 고분자의 화학구조식을 보인다.

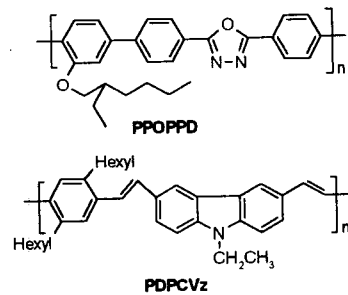


Fig. 2. Chemical structures of the polymers used in this study

##### 4. 1. 유기 EL 소자의 제작

투명한 ITO 양극을 포토레지스트 기법을 이용, 3 mm 폭의 스트라이프형 패턴을 제작한 후, cleaning solution, DI water, Acetone, IPA의 순으로 충분히 세척하였다. PDPCVz와 PPEPPO의 브렌드 조성을 100/0, 50/50, 17/83, 9/91, 5/95, 0/100 wt.%로 조절하였으며, 1,2-dichloroethane 용매를 사용하여 용액 브렌딩하였다. 스피코팅법에 의해 ITO 전극 상에 100 nm 정도의 고분자 박막을 제작한다. 충분히 탈용매시킨 고분자막 위에 음극을 진공증착법에 의해 증착한다. 제작한 EL 소자에서 고분자 발광층을 사이에 두고 양극인 ITO와 음극인 Al 이 교차한 영역이 발광부에 해당한다.

##### 4. 2. 고분자 박막의 광학적 특성 평가

각각의 고분자막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과, PDPCVz는 320 nm와 366 nm에서 흡수피크를 보이며, PPEPPO는 253 nm와 최대 흡수피크 370 nm를 보이는 binodal 형태임을 알 수 있었다.

그림 3는 PDPCVz와 PPOPPD의 브렌드 박막의 광발광(PL : photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. PL은 외부에서 입사한 빛에 의해 분자가 여기되어, 일중항 여기상태의 전자-홀이 결합되고, 이들이 재결합하여 소멸되는 과정에서 그 에너지 차이에 해당하는 빛을 방출하는 현상으로, 입사되는 빛의 파장은 고분자의 광학적 흡수에 따라서 변화된다. 입사 여기파장이 370 nm일 때, PDPCVz 박막

(a)는 468 nm, 490 nm에서, PPEPPO 박막 (f)는 440 nm에서 최대 발광피크를 보이는 반면, 고분자 블렌드막은 460~470 nm에서 최대 PL 피크를 나타내었다.

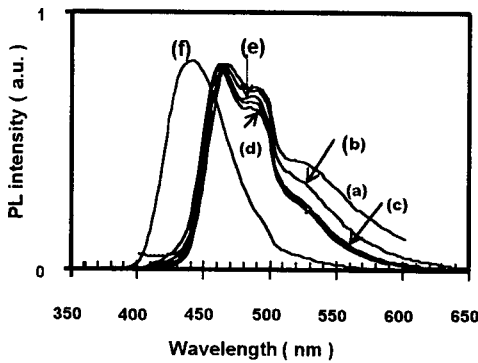


Fig. 3. Normalized PL spectra of PDPCVz, PPEPPO and their blend films ; Blend ratio of PDPCVz/PPEPPO (wt.%) : (a) 100/0, (b) 50/50, (c) 17/83, (d) 9/91, (e) 5/95, (f) 0/100

PPEPPO 필름 또한 광여기되었음에도 불구하고, PPEPPO의 함량에 관계없이 PDPCVz 만으로 부터의 강한 PL 피크가 관측되었다. PPEPPO의 함량이 증가함에 따라 PDPCVz로부터의 최대 PL 피크가 약 10 nm 정도 단파장 쪽으로 이동하였는데, 이는 chain conformation 효과에 의한 것이라 생각되어진다. 블렌드의 구성 함량비율에 따른 블렌드 필름의 PL 강도는 함량비에 관계없이 PDPCVz 단일 성분보다는 상대적으로 발광효율이 크게 증가됨을 알 수 있었다. 또한 PDPCVz와 PPEPPO의 비가 17/83일 때 그 효과는 최대치를 보였으며, PPEPPO가 90% 이상의 범위에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

이것은 PPEPPO로부터 PDPCVz로의 에너지 이동 현상으로, 두 성분의 블렌드 비를 적절히 조절함으로써 PDPCVz 단일성분보다도 보다 개선된 EL 발광효율 향상이라는 가능성을 제시하고 있다.

#### 4.3 전기적 발광특성 평가

PDPCVz와 PPEPPO의 블렌드 비율을 달리하여 제작한 필름을 발광층으로 한 단층구조의 유기 EL 소자[ITO/PDPCVz와 PPEPPO의 블렌드/Al]를

제작, 그 전기적 발광특성을 평가하였다.

그림 4는 PDPCVz와 PPEPPO의 블렌딩 비율에 따른 EL 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.

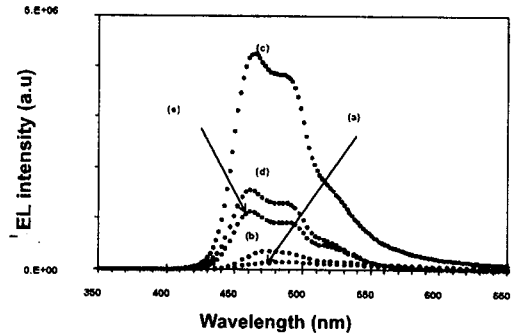


Fig. 4. EL spectra of (a) [ITO/PDPCVz/Al] and (b~e) [ITO/blend of PDPCVz and PPEPPO/Al] devices ; Blend ratio of PDPCVz/PPEPPO (wt.%) : (b) 50/50, (c) 17/83, (d) 9/91, (e) 5/95

[ITO/PDPCVz와 PPEPPO의 블렌드/Al] 소자로부터 460 nm에서 최대 발광피크를 보이는 청색발광이 관측되었으며, 이것은 [ITO/PDPCVz/Al] 소자의 EL 스펙트럼 형태와 일치한다. 또한 PPEPPO의 발광영역인 440 nm 근방의 피크는 관찰되지 않는 점으로 보아, 블렌드의 비율에 상관없이 PDPCVz로부터의 발광임을 확인할 수 있었다. 블렌딩 비율에 따라 PDPCVz 자체의 EL 효율보다 급격히 증가하였으며, PDPCVz와 PPEPPO의 함량비가 17/83일 때 가장 좋은 효율을 나타내었다. 이것은 PPEPPO의 oxadiazole기가 전자수송 물질로서 작용하여, 홀과 전자 간의 균형이 잘 이루어지게 함으로써 재결합 효율을 높였으리라 여겨진다. 또한 고체상태에서 있어서 분자내 상호작용을 작게 하는 희박용액과 같은 효과를 얻기 위해서, 서로 다른 고분자를 일정 비율로 블렌드함으로써 고체필름 상태에서의 농도 소광등을 해결하는 희석효과도 작용했으리라 생각되어진다.

그림 5는 PDPCVz와 PPEPPO 각각의 고분자만으로 구성된 소자와 두 고분자를 블렌드하여 제작한 소자에 있어서, 구동전압 인가에 따른 전류밀도(위)와 휘도(아래)의 관계를 나타낸 것이다. 에 대해서도 함께 나타내었다.

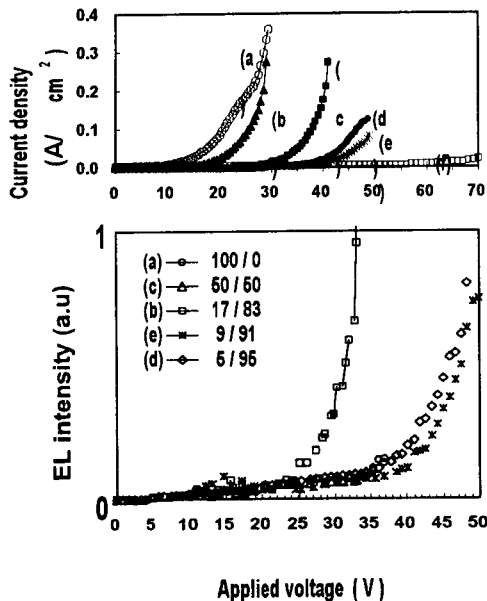


Fig. 5. The current density - voltage (upper) and thd EL intensity - voltage characteristics (lower) for (a) [ITO/PDPCVz/Al] and (b~e) [ITO/blend of PDPCVz and PPEPPO/Al] and (f) [ITO/PPEPPO/Al] devices : Blend ratio of PDPCVz/PPEPPO (wt.%) : (a) 100/0, (b) 50/50, (c) 17/83, (d) 9/91, (e) 5/95, (f) 0/100

소자로부터의 초기 휘도를 보이는 전압은 PPEPPO의 함량이 증가함에 따라 상승하였으나, 브랜드 비율에 큰 차이없이 약 10 V 이하에서 발광이 시작됨을 관찰할 수 있었고, 정류특성을 잘 나타내고 있다.

PDPCVz와 PPEPPO의 브랜드 조성이 17/83인 경우 EL 강도가 급격히 상승하고 있음을 알 수 있으며, PPEPPO의 함량이 90 % 이상인 (d)와 (e)는 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 경향은 전술한 브랜드 조성에 따른 PL 강도의 변화와 일치한다는 것을 확인할 수 있었다.

EL 효율을 향상시킬 목적으로 전자수송능을 가진 PPEPPO와 청색 발광 고분자인 PDPCVz의 브랜드 박막을 단층구조로 한 EL 소자를 제작, 그 광학

적, 전기적 발광특성을 평가한 결과, PDPCVz와 PPEPPO와의 브랜드 필름은 PPEPPO의 함량비에 관계없이 PDPCVz가 발광 사이트로 작용하였으며, 특히 17/83 wt.%에서 EL 발광효율의 최대치를 나타내었다.

이처럼 고분자 브랜드를 발광체로 한 단층형 유기 EL 소자는 그 제조공정이 간단하며, 단일성분의 발광체에서 얻을 수 있는 발광효율을 보다 향상시킬 수 있는 방법으로 이용될 수 있다.

## 5. 맺음말

유기 EL의 소자구성에 대한 간략한 설명과 함께, 발광효율을 향상시킬 수 있는 하나의 예로서 고분자 브랜드 박막을 발광층으로 한 단층형 EL 소자의 발광특성에 대해 설명하였다.

최근, 양자효율의 이론적인 상한치 25%를 훨씬 넘어선 연구결과(4)는, 가까운 장래에 유기 EL이 차세대 디스플레이로서 실현될 수 있다는 있으리라 확신을 뒷받침해 주고 있다.

그러나, 1, 2년 내에 풀 칼라 디스플레이의 실용화가 계획되고 있는 이면에는, 해결해야 할 기초적인 연구가 상당히 잔존해있다. 유기 EL 소자의 발전을 위해서는, 소자의 재료 및 구조 면에 있어서의 전개에 맞추어 기초적인 연구의 전개 또한 중요하다. 기초적인 연구를 충실히 수행할 때, 이제까지 원리적인 한계라 여겨왔던 벽을 타파할 수 있는 breakthrough가 일어날 수 있으리라 기대한다.

## 참고 문헌

1. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, 38, 2042, 1963.
2. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913, 1987.
3. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539, 1990.
4. Yong Cao, Lan D. Parker, Gang Yu, Chi Chang, and Alan J. Heeger, *Nature*, 397, 414, 1999.