

## 유기EL의 개발동향

김성태, 탁윤홍, 오형윤, 김명섭, 김창남, 김학수, 이성구, 양중환

LG전자기술원 유기EL그룹

### I. 머릿말

최근 들어 평판디스플레이의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 이동통신 단말기를 비롯하여 휴대용 정보통신기기들의 수요가 폭발적으로 증가하는 추세에 따라 그에 채용되는 소형 디스플레이에 대한 관심 또한 고조되고 있으며 다양하고 신속한 정보전달의 필요성이 대두되면서 그에 따른 고성능 고효율의 소자 특성과 빠른 응답속도 등이 요구되고 있다. 또한 휴대형에 필수적인 저소비전력, 소비자에 어필하는 색감 및 시인성, 그리고 정량 및 박형에 대한 요구도 증가하고 있다. 현재 휴대기기용 디스플레이를 포함한 소형 디스플레이 시장의 주력제품은 액정 디스플레이이다. 그러나 1998년 일본 Pioneer사에 의해 유기EL 또는 OLED(organic light emitting diode)라 불리는 새로운 디스플레이를 장착한 차량탑재용 제품이 첫선을 보인데 이어 2000년 모토로라에 의해 출시된 유기EL 채용 단말기 또한 매우 성공적으로 판매되고 있어 향후 소형 디스플레이 시장을 둘러싼 주도권 다툼이 한층 치열해질 전망이다. 현재 많은 회사들이 연구 및 개발에 참여하고 있는 유기EL은 무엇보다 진공소자가 아닌 solid state device로서 그 발전 가능성이 뛰어나다는 점에서 각광을 받고 있으며 초기에는 주로 소형 디스플레이로 응용되었으나 향후 기술 발전에 따라 중대형 디스플레이로 성장할 것으로 예상된다.

유기EL(전계발광) 현상은 1950년대에 발견되었으나 1987년 미국 Kodak사의 Tang이 저분

자(small molecule) 박막을 이용하여 저전압 구동이 가능한 유기EL 소자를 개발한 이래 본격적으로 연구되기 시작하였으며 이후 1990년 영국 Cambridge대학의 Friend 교수 팀에 의해 고분자 박막을 이용한 소자가 선보이게 되었다.<sup>[1]</sup> 유기EL 소자는 유기화합물을 두 전극사이에 샌드위치 형태로 배치하여 음극과 양극에서 주입된 전자와 정공이 발광층까지 이동하여 여기상태의 엑시톤(exciton)으로 결합한 뒤, 기저상태로 천이하면서 빛을 내는 현상을 이용한 자체발광 디스플레이이다. 따라서 LCD와는 달리, back-light가 필요 없고 색감이 우수하며 시야각이 160도 이상이고 응답속도 또한 빨라 passive 구동으로도 동화상을 구현할 수 있다는 장점이 있어 조만간 휴대용 정보통신기기, digital camera, car navigation, video phone 등에 광범위하게 응용될 것으로 전망된다.

유기EL은 사용된 유기물의 종류에 따라 크게 저분자와 고분자 방식으로 구분되어진다. 저분자(small molecule)를 이용한 유기EL은 진공증착방식(vacuum evaporation)으로 유기막을 형성하는데 반해 고분자 방식은 spin coating, dipping, Dr. Blade 방식 등을 이용하며 PLED(polymer light emitting diode) 또는 LEP(light emitting polymer)라고 불린다. 저분자 유기EL은 위에 언급한 바와 같이 이미 휴대폰 및 차량 탑재용 디스플레이로 판매되고 있으며 금년부터 한국, 일본 및 대만의 새로운 업체들이 단색 또는 multi-color 제품을 출시할 예정이다. 저분자 full color의 경우 이미 수년 전에 prototype 소자의 개발이 발표되었으며 현재 양

산 기술을 개발 중에 있어 1-2년 내에 양산품이 나올 것으로 예상된다. 고분자 유기EL의 경우 Philips와 DuPont이 가장 상업화에 근접해 있으며 조만간 단색 또는 multi-color 제품이 출시될 예정이나 full color의 경우 양산 가능한 patterning 기술을 확보하기까지는 상당한 시간이 더 소요될 것으로 예상된다. 본 논문에서는 저분자 소자를 중심으로 기술하고자 한다.

## II. 유기EL의 발광원리

유기EL소자는 대개 <그림 1>에서 보듯 투명기판 위에 형성된 양극 위에 다층 유기막과 음극을 순차적으로 형성하여 만든 샌드위치 구조로 되어 있으며 전극을 통하여 전기를 흘리면 유기발광층에서 빛을 내게 된다. 유기EL의 발광 구조는 크게 전하들의 주입, 이동, 결합 및 발광으로 나누어 볼 수 있겠으며, 이를 위해 전자/정공주입층, 전자/정공수송층, 발광층으로 이름 붙여진 다층막이 양 전극 사이에 형성된다. 고분자 소자의 경우는 주로 정공 주입층과 발광층의 2층 구조로 이루어진다.

일반적으로 양극으로는 ITO(indium tin

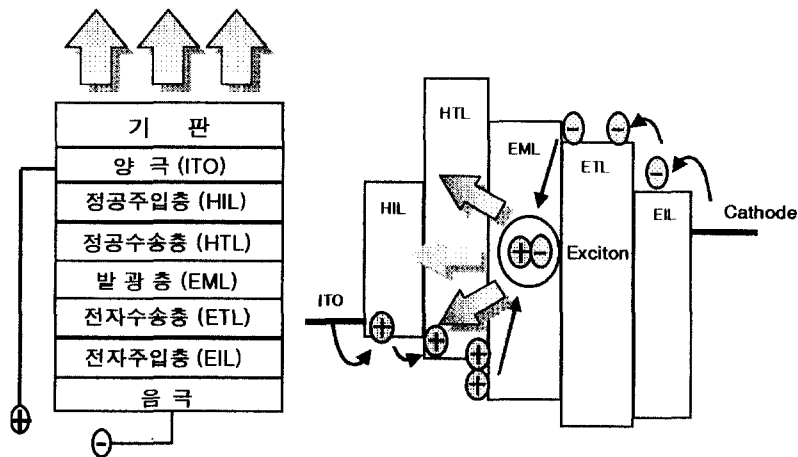
oxide)를 사용하고, 음극으로는 흔히 Ca, Mg : Ag, LiF/Al 등의 물질들이 사용되며 유기막이 복합층으로 구성된 것은 전자와 정공의 효율적인 주입과 이동을 위해 적절한 유기물을 사용하여 발광효율을 높이기 위함이다. 전자와 정공의 균형적인 결합이 이상적이며 이를 위해서는 전자와 정공의 주입 및 이동 속도를 제어할 필요가 있고 그 수단으로 유기물의 에너지 준위와 전하 이동도 등을 이용한다.

유기EL소자의 내부양자효율 (internal quantum efficiency :  $\eta_{int}$ )은 외부 전극으로부터 주입된 전하 수에 대해 소자 내부에서 발생한 광자 수의 비율을 나타내며 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\eta_{int} = \gamma \eta_r \eta_f$$

- $\gamma$ : 전자와 정공 주입의 균형에 관한 인자
- $\eta_r$ : 전자-정공 재결합에 의한 단일항 엑시톤 (singlet exciton)의 생성 효율
- $\eta_f$ : 단일항 엑시톤의 발광 양자 효율

전자와 정공이 발광층에서 엑시톤을 형성할 때 삼중항(triplet)과 단일항(singlet) 상태가 3:1의 비율로 생성된다. Singlet exciton이 발광전이(radiative transition)하면서 내는 빛을 형광(fluorescence)이라고 하며 형광 색소를 이용한 유기EL 소자의 내부양자효율은 이론적으로



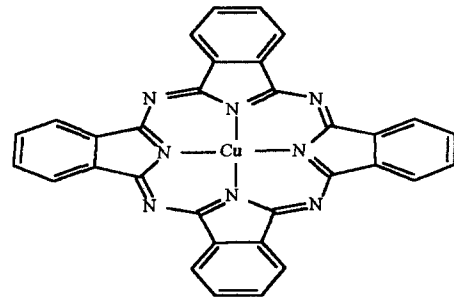
<그림 1> 유기EL소자의 구조

최대 25%이다.<sup>[2]</sup> 최근에는 고효율의 유기EL 소자를 만들기 위해 triplet exciton이 스핀-궤도 결합 (spin-orbit coupling)과 같은 섭동에 의해 천이하면서 내는 인광(phosphorescence)을 이용하려는 시도들이 다양하게 진행되고 있다.

### III. 발광 재료 및 특성

#### 1. 형광 (fluorescence)

정공주입층은 양극으로부터의 정공 주입을 용이하게 해 주는 물질로 이루어진 층이다. 무기물인 ITO와의 계면 접촉력(adhesion)이 좋아야 하며 정공 주입장벽을 낮추기 위해 ITO와 유사한 Ip(ionization potential)를 가져야 하고 계면에서 발생하는 열(Joule heating)에 견딜 수 있어야 한다. 저분자 EL에서 주로 사용되는 정공 주입재료로는 <그림 2>의 CuPc(copper phthalocyanine)을 들 수 있다. 고분자 EL의 경우는 전도성 고분자 박막을 ITO위에 형성함으로써 소자 특성을 향상시키는데 초기에는 PANI를 사용하였으나 최근에는 PEDOT이 주로 사용된다.

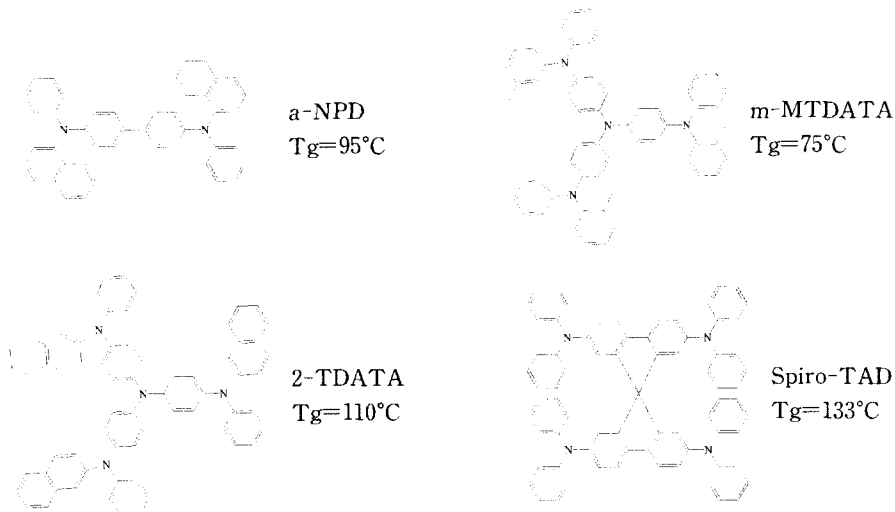


Copper(II) phthalocyanine (CuPc)

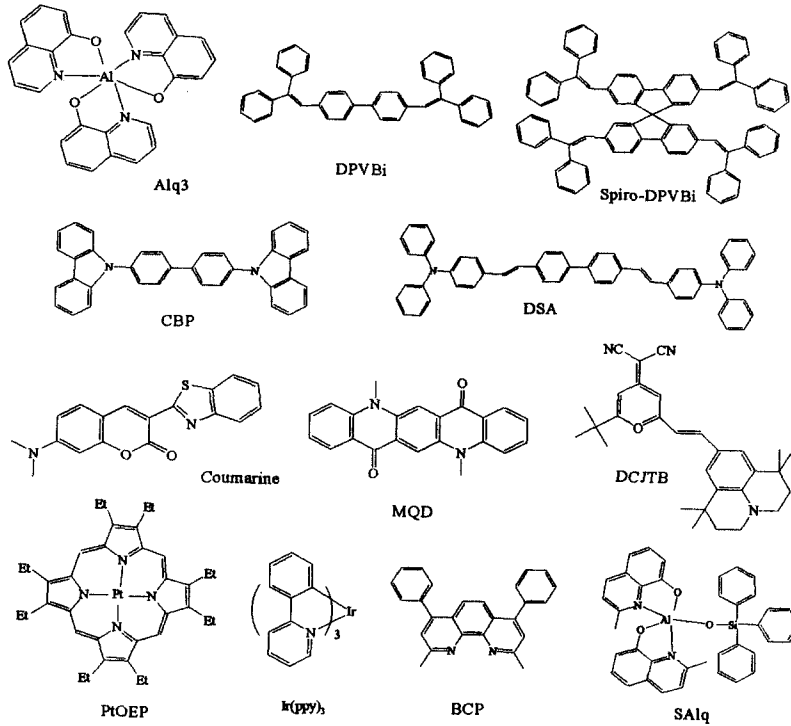
<그림 2> 정공 주입 물질

정공 수송층은 정공을 쉽게 운반시킬 뿐 아니라 전자를 발광 영역에 쌓이게 하여 exciton 형성 확률을 높여 준다. 이와 같은 효과를 나타내면서 열 안정성이 비교적 우수한 물질이 <그림 3>의  $\alpha$ -NPD, 2-TDATA, spiro-NPD 등이다.

<그림 4>는 흔히 쓰이는 유기 발광 재료를 나타내고 있다. 먼저 청색 발광 재료에 대해 살펴보면 유기금속으로 만들어진 청색 형광 재료도 일부 보고되고 있지만 주로 효율이 높은 bi-styryl type이 사용되고 있다. 대표적인 물질이 DPVBi<sup>[9]</sup>와 Spiro-DPVBi(Tg=130°C)이며 DSA를 DPVBi에 도핑할 경우 약 2배 정도의 효율 향상을 기대할 수 있다. 이 청색발광 소자는



<그림 3> 정공 수송 재료

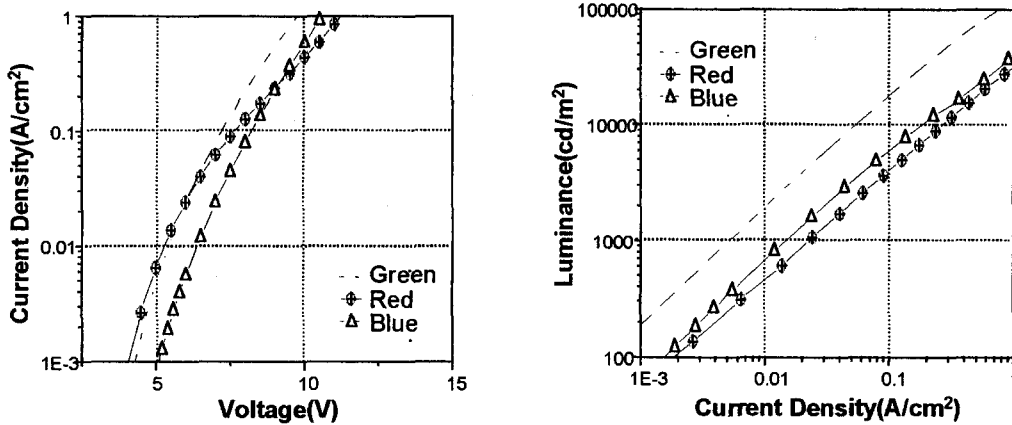


〈그림 4〉 발광층 재료

전자 전달 능력이 떨어져 전자 수송층을 필요로 하게 되는 데 주로 Alq<sub>3</sub>가 사용된다. Alq<sub>3</sub>은 우수한 전자전달 특성을 갖고 있어 다양한 소자의 전자 수송층으로 널리 이용되고 있다. 녹색 형광은 Alq<sub>3</sub>에 MQD, Coumarine 등을 1% 정도 doping 하여 얻게 된다. Alq<sub>3</sub> 자체도 녹색 발광을 하지만 doping을 통하여 2배 이상의 효율을 얻을 수 있다. 고분자 소자의 경우는 Polyfluorene계열로 청색<sup>[4]</sup>을 PPV(Poly-paraphenylenevinylene) 유도체로 녹색 또는 적색을 얻는다. DCJTB는 효율이 뛰어난 적색 형광색소들 중 하나로서 DCJTB를 Alq<sub>3</sub>에 도핑하여 적색광을 얻을 수 있다. 도핑 농도가 증가함에 따라 EL이 오렌지색에서 적색으로 변화하므로 색순도가 우수한 적색 발광을 얻기 위해서는 도핑 농도를 높여야 하는데 그러면 농도 소광(concentration quenching) 현상이 일어나 발광 효율이 감소한다.<sup>[5]</sup> 또한 소자에 흘리는 전류의 양을 증가

시키면 짧은 파장쪽으로 색변화가 일어나는 경향이 있다. 따라서 보다 안정되고 효율이 높은 적색 형광색소의 개발이 요구되고 있다.

〈그림 5〉는 양극/NPD/유기발광층/Alq<sub>3</sub>/음극의 구조를 가진 적·녹·청색 소자의 발광특성을 나타낸다. 녹색이 가장 효율이 높으며, 적색이 제일 나빠 효율 향상이 필요하다. 지난 수년 동안 유기물 정제, interface control, 소자구조 개선 등을 통해 효율과 수명을 크게 개선할 수 있었다. 잘 만들어진 녹색 소자의 경우 외부양자효율(external quantum efficiency)이 5%를 넘어 거의 한계에 다다른 것으로 보인다. 즉, 형광 소자의 경우 singlet exciton만이 발광에 기여한다고 보면 최대 25%의 내부양자효율(internal quantum efficiency)을 갖게 되는데, 생성된 빛 중 약 80%는 waveguiding, 흡수 등을 통해 잃게 되고 투명기판을 통해 실제 눈에 보이는 빛의 비율, 즉 output coupling은 흔히 쓰이는 소

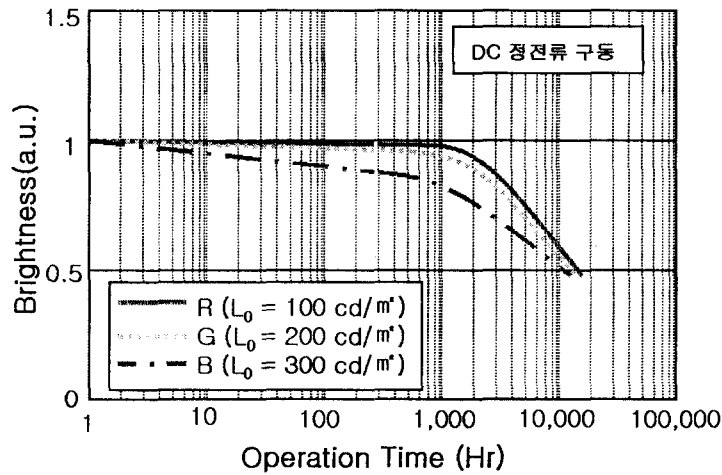


〈그림 5〉 형광 소자의 I-V-L curve 예시도

자 구조의 경우 약 20%에 불과하다는 점을 감안하면 외부양자효율 5%는 거의 한계라 볼 수 있으므로 추가로 효율을 높이기 위해서는 triplet exciton을 활용하던가 output coupling을 향상시켜야 한다. 청색이나 적색의 경우 아직 발광재료의 개선을 통해 외부양자효율을 2-3배 정도 향상시킬 여지가 남아 있다. 디스플레이 제품에 응용하기 위해서는 흔히 lm/w의 단위로 나타내지는 power efficiency가 더 중요한데 물질 및 소자의 개선을 통해 구동전압을 낮춤으로써 소모 전력을 낮출 수 있다.

일반적으로 유기EL 소자의 수명은 휘도가 초

기휘도치( $L_0$ )의 반으로 떨어질 때까지 걸리는 시간 즉 휘도 반감 시간으로 나타낸다. 소자의 수명을 저하시키는 열화의 요인으로는 불순물, 전극과 유기박막 계면에서의 local heating, 유기박막 상호간의 확산 등을 들 수 있다. 유리전이온도( $T_g$ )가 높은 유기물을 사용하여 소자의 열 안정성을 높이면 수명을 늘리는데 도움이 될 수 있다. 또한 소자의 구동방법에 의해서도 수명 차이가 크게 나타난다. Passive 구동은 높은 peak brightness를 요구하므로 active 구동에 비해 상대적으로 수명이 짧다. 〈그림 6〉은 휘도 반감 수명의 한 예를 보여 주는 그림인데 일부 연구팀



〈그림 6〉 형광 소자의 휘도 반감 수명을 보여주는 예시도

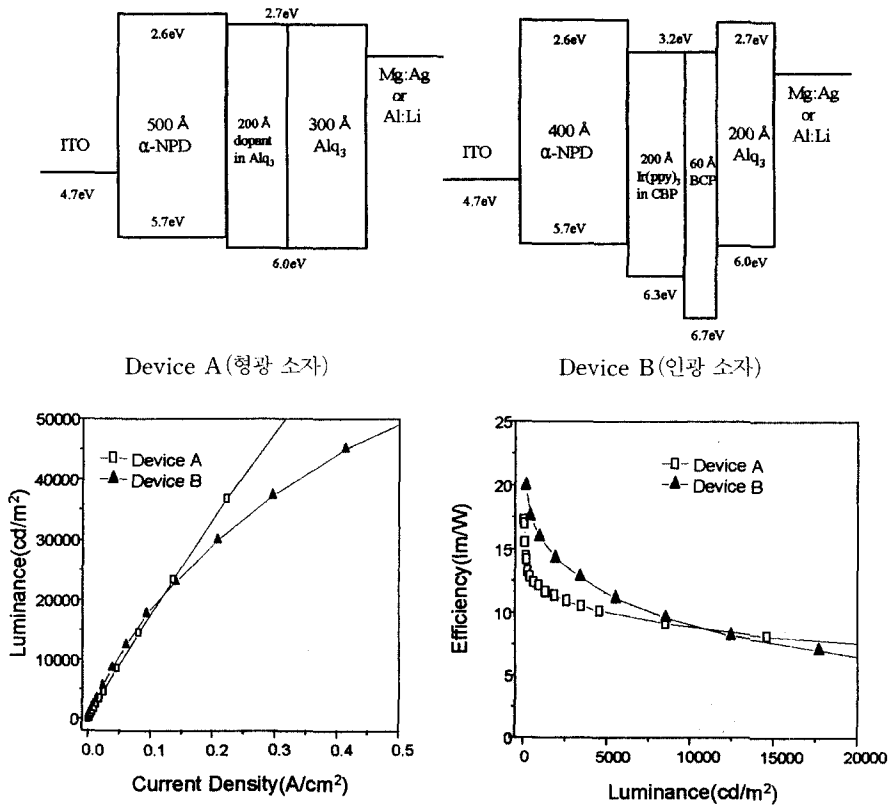
에서는 이보다 훨씬 더 긴 수명을 얻었다고 발표하기도 하는데 희망적인 것은 전체적인 수명이 꾸준히 증가하고 있다는 사실이다.

2. 인광(phosphorescence)

인광은 형성된 엑시톤 중 형광에 이용되지 못하고 버려지는 75%의 삼중항 엑시톤도 사용할 수 있으므로 발광효율의 증가를 기대할 수 있다.<sup>[6,7]</sup> CBP에 Ir(ppy)<sub>3</sub>를 5-10% doping하고 BCP blocking layer를 사용하여 8% 외 부양자효율과 31lm/W 전력효율(power efficiency)이라는 고효율 녹색 발광을 실현하였다고 발표되었다.<sup>[8]</sup> 그러나 이 소자는 전류밀도가 높아지면 삼중항 엑시톤 소멸(triplet-triplet annihilation) 현상으로 인해 효율이 감소하므로 높은 전류밀도가 필요한 passive 구동형 소

자보다는 상대적으로 낮은 전류밀도에서 구동하는 active 구동형 소자에 쓰이면 더 유리하다. 적색 인광 재료로는 PtOEP가 주로 사용되는데 Alq<sub>3</sub> 또는 CBP에 5-10% doping하여 bandwidth 30nm에 최대 발광파장이 640nm로서 색 순도가 우수한 적색광을 얻을 수 있다. 이렇게 만들어진 소자는 구동 중 색변화가 거의 없다는 장점을 갖고 있으나 삼중항 엑시톤 소멸 현상을 피할 수는 없으므로 triplet exciton decay time이 짧은 적색 인광 물질의 개발이 필요하다.

삼중항 엑시톤은 diffusion length가 길어 형성된 엑시톤의 일부가 발광에 기여하지 못하고 음극에서 소멸하는데 blocking layer를 발광층과 전자 수송층 사이에 50-100Å의 두께로 도입하면 이 현상을 막을 수 있어 효율이 증가한다. 그러나 흔히 알려진 BCP의 경우 열 안정성이



<그림 7> 형광 및 인광 소자의 특성 비교

나빠 이를 사용한 소자의 수명이 형광 소자에 비해 매우 짧으므로 새로운 blocking 물질이 연구되고 있다.

형광 및 인광 소자들의 발광 효율을 비교하기 위하여 아래와 같은 구조를 갖는 소자들을 제작하여 그 특성을 알아보았다.

〈그림 7〉에서 보듯 일중항 엑시톤을 이용한 형광 소자는 EL의 세기가 전류 밀도에 비례하지만, 삼중항 엑시톤을 이용한 인광 소자는 삼중항 상태의 수명이 길기 때문에 높은 전류밀도에서 인광이 포화되며 효율도 떨어진다는 것을 알 수 있다.

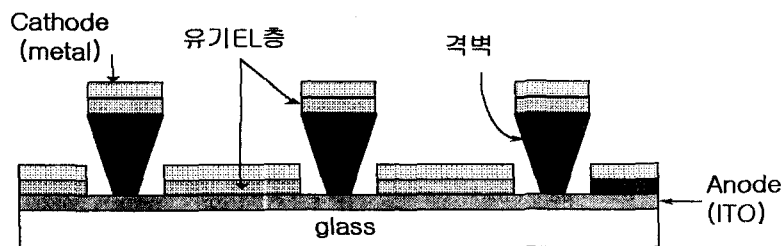
#### IV. 소자 제작 및 구동 방법

먼저 정공 주입장벽을 낮추고 기관 준비 과정에서 생긴 오염 물질을 제거하기 위해 흔히 플라즈마나 UV를 이용하여 ITO의 표면 처리를 한다. 다음 화소(pixel)간의 분리를 위한 pixelation 공정을 행한 후 다층 유기막과 음극을 형성한 후 소자를 외부의 수분으로부터 차단하기 위한 sealing 또는 passivation 공정을 거친다. 음극으로는 흔히 Ca, Mg: Ag, Al: Li, LiF/Al 같이 일함수가 작거나 전자주입 장벽을 낮추어 줄 수 있는 재료와 구조를 이용한다. 유기EL의 구동 방법은 크게 passive addressing과 active addressing으로 나눌 수 있는데 〈그림 8〉은 단순 매트릭스형 소자 구조의 단면을 보여주고 있다. 이 구조에서는 ITO 전극을 띠

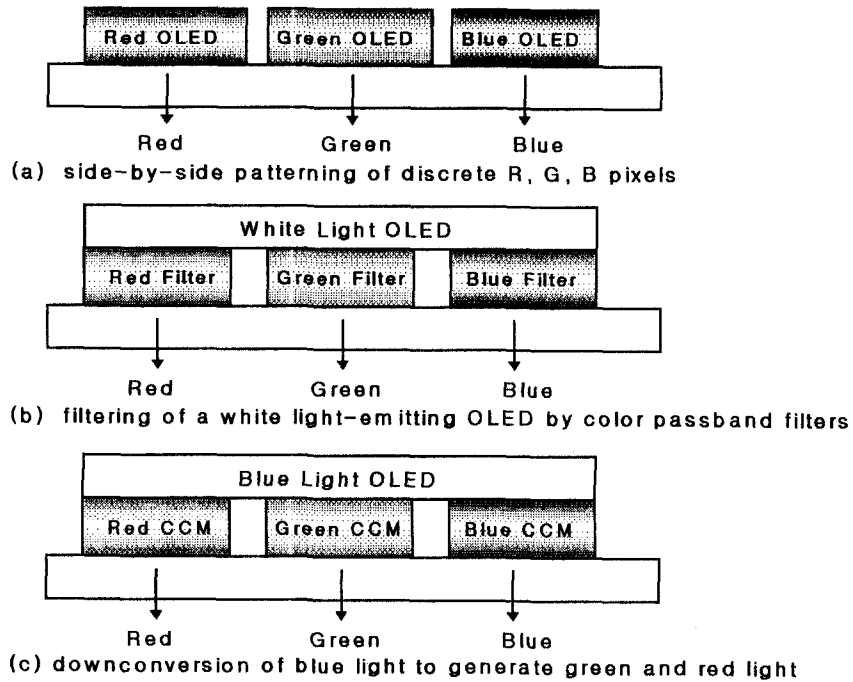
(stripe) 형태로 패터닝한 후 다층 유기막을 형성하고 마지막으로 음극 띠를 형성하여 두 전극에 전류를 가했을 때 교차되는 부분이 발광하게 된다. 여기서 문제가 되는 부분은 음극 띠를 형성하는 공정이다. 유기EL에 사용되는 유기물들은 수분에 매우 약하기 때문에 유기막을 형성한 이후의 공정에서 일반적인 photolithography 공정을 사용하기 어렵다. 따라서 격벽(cathode separator)이라고 불리는 화소 분리용 구조물을 이용하거나 레이저빔을 이용하여 화소를 분리하게 된다.

Full color형 유기EL 소자를 구현하는 방법은 〈그림 9〉에서 보듯 크게 3가지 방식이 알려져 있다. 첫째, RGB용 유기EL층을 각각 shadow mask를 이용하여 화소 분리하여 증착하는 방식으로 효율과 색감이 좋은 소자를 구현하는데 유리하나 해상도가 높아질수록 공정이 어려워진다는 약점이 있다. 고분자 소자의 경우에는 ink jet printing 방식을 이용하여 RGB 화소를 각각 형성하는 기술이 시도되고 있다. 다음, 유기EL 소자로부터 나오는 백색 빛을 color filter를 통해 색분리하는 방법으로 공정 면에서는 유리하나, 발광 효율이나 색감에 있어 유기EL의 장점들을 제대로 살리지 못한다는 단점이 있다. 마지막으로, 색변환 물질(color changing medium)을 이용하여 청색으로부터 RGB 삼색을 얻는 방식으로 역시 색변환 효율이 낮다는 한계가 있다.

앞에서 잠깐 언급한 바와 같이 유기EL은 크게 passive 및 active addressing법에 의해 구동할 수 있다. Passive 구동법은 복수의 양극과 음극이 교차된 단순 매트릭스 구조를 가진 소자를



〈그림 8〉 단순 매트릭스형 소자의 단면도

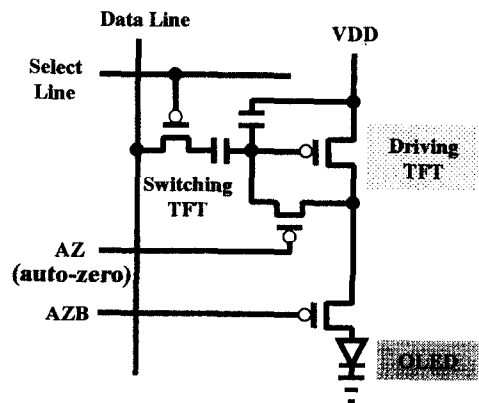


〈그림 9〉 Full color 구현 방법

scan line을 따라 순차적으로 구동하는 방법으로 비교적 제작방법이 간단하고 제조원가가 낮다는 장점이 있으나 화소당 peak 전류밀도가 높아 상대적으로 수명이 짧고 해상도가 높아질수록 저항과 capacitance가 증가하고, 따라서 응답시간과 소모전력이 급격히 증가한다는 단점이 있다. 그러므로 저소비전력이 중요한 휴대형 제품의 경우 구동 가능한 디스플레이 크기와 해상도가 제한된다. Active 구동의 경우 소비전력이 적고 화질이 뛰어나다는 장점이 있어 궁극적으로 지향하여야 할 바이지만 TFT(thin film transistor) 설계와 제작이 상대적으로 어려워 기술적으로 아직 완성도가 낮고 제조원가가 비싸다는 단점이 있다. 따라서 어떤 구동방법을 택할 것인가는 디스플레이의 크기, 해상도, 용도 등을 면밀히 검토한 후 결정하여야 한다.

Active 구동에 대해 좀더 설명하자면 다음과 같다. Active 구동방식은 순간 구동 전류 및 전압을 감소시킬 수 있어 여러 측면에서 passive 구동에 비해 유리한 구동 방식인 것은 틀림없으

나 threshold voltage의 편차 때문에 panel uniformity가 떨어지는 단점이 있어 TFT 구조의 개선이 필요하다. 각각 하나씩의 transistor와 storage capacitor를 갖는 TFT-LCD의 경우와 달리 AM-OLED(active matrix organic light emitting diode)는 아래 〈그림 10〉에서 보듯 2-4개의 transistor를 필요로 한



〈그림 10〉 Active 구동회로의 예시도



다. 전류구동 소자인 AM-OLED의 경우 각 화소에 충분한 전류를 공급하기 위해서는 적절한 mobility가 확보되어야 하므로 흔히 LTPS (low temperature poly-silicon) 기술을 이용하여 TFT를 제작한다. 전압구동 소자인 LCD용 LTPS에 비해 OLED용 LTPS는 더 좋은 threshold uniformity가 요구되며 현재 다양한 방법의 LTPS 제작 기술들이 연구되고 있다. 또한 최근 들어 앞서 언급한 triplet exciton을 이용한 고효율 인광소자가 개발되면서 LTPS 보다 mobility는 낮지만 uniformity 확보가 용이한 amorphous silicon을 이용하여 TFT를 제작하려는 시도가 행해지고 있다.

## V. 맺음말

유기EL은 그 특성상 진공이나 gas를 필요로 하지 않는 all solid state device 구현이 가능한 몇 안되는 디스플레이들 중 하나로서 관련기술의 발전을 통해 궁극적으로는 flexible substrate위에 organic thin film transistor를 형성하고 그 위에 유기EL층과 passivation layer를 순차적으로 형성함으로써 매우 얇고 가벼우며 flexible한 대면적 디스플레이를 값싸게 제작할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 단기적으로는 꾸준한 발광효율 및 수명의 향상을 통해 휴대형 정보통신기기를 비롯한 소형 디스플레이 시장에서 두각을 나타내면서 점차 중대형 디스플레이로 성장해 갈 것으로 예상된다. 핵심 디스플레이 기술로 인정받기 위해서는 무엇보다도 LTPS 또는 amorphous TFT를 이용한 AM-OLED 기술의 개발이 우선되어야 하며 장기적으로는 organic TFT의 개발도 요구되고 있다. 이러한 노력들이 성공적으로 이루어질 경우 유기EL은 향후 대표적인 평판 디스플레이 기술의 하나로 자리 매김할 것으로 예상된다.

## 참고 문헌

- [1] J. H. Burroughs, 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)
- [2] T. Tsutsui and K. Saito. S., *Organic multilayer-dye electroluminescent diodes*, Kluwer Academic Dordrecht. (1993)
- [3] C. Hosokawa, M. Edia, M. Matsuura, K. Fukuoka. H. Nakamura, and T. Kusumoto *Synth. Met.* 91, 3(1997)
- [4] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, and L. Wujkowschi, 1998 MRS Spring Meeting
- [5] C. W. Tang, and S. A. Vanslyke, *J. Appl. Phys.* 65(9), 3610(1989)
- [6] Keizou Okada, Yanf-Feng Wang, and Hiedeo Inoue. *J. Mater. Chem.* 9, 3023 (1999)
- [7] Vicki Cleave, Goghan Yashiolglu, Richard. H. Friend, and Nir Tessler. *Adv. Mater.* 11(4), 285(1999)
- [8] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.* 75, 4(1999)

## 저자 소개



金成泰

1953년 2월 17일생, 1979년 2월 서울공대 금속공학 학사, 1984년 5월 SIT 재료공학 석사, 1987년 5월 SIT 재료공학 박사, 1990년 3월~현재: LG전자기술원 연구위원, <주관심 분야: 평판디스플레이, 나노기술>