

유기 전기발광 소자의 동작원리

이 창 희(인하대학교 물리학과)

I. 서 론

유기 EL(Organic Electroluminescence) 디스플레이는 저전압구동, 높은 발광 효율, 넓은 시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있어서 고화질의 동영상 표현할 수 있는 차세대 평판 디스플레이 기술 중의 하나로서 현재 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.^[1,2] 유기 EL 소자 기술은 최근 빠른 속도로 발전하고 있어서, 2-3년 안에 IMT2000, PDA 등 소형 정보기기용 디스플레이 시장에 진출하고, 이후 노트북 PC, 평면 TV 등의 시장에서 TFT-LCD 등과 경쟁하는 단계로 기술이 발전할 것으로 예측하고 있다. 평판디스플레이는 시장규모 및 성장율이 크고 반도체와 더불어 한국의 경제 성장 및 수출의 견인차 역할을 하고 있기 때문에 차세대 평판 디스플레이가 될 가능성이 큰 유기 ELD 분야의 집중적인 연구 개발의 필요성이 크다.

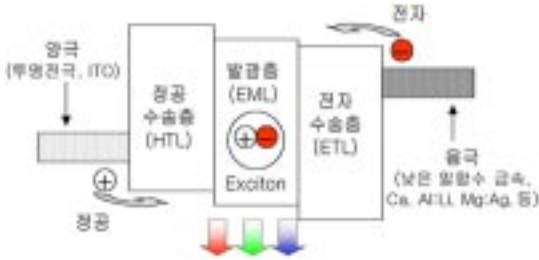
유기 전기 발광 현상은 1965년에 W. Helfrich^[3], M. Pope^[4] 등에 의해서 anthracene 단결정을 이용하여 실현되었으나, 발광효율이 낮고 수 백 볼트의 고전압을 필요로 했기 때문에 학문적인 관심을 끄는 정도에 그쳤다. 그런데 1986년에 미국 Kodak사의 C. W. Tang^[5,6] 이 유기착화합물(tris-8-hydroxyquinolinato aluminium, Alq₃) 박막을 이용하여 저전압 구동, 고휘도의 유기 EL소자를 개발한 후 전세계적으로 연구가 활발히 진행되기 시작했다. 그리고, 1990년에 영국 Cambridge 대학의 R. H.

Friend 교수팀에 의해 poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 박막을 이용한 고분자 EL소자가 Nature지에 발표되었다.^[7] 이와 같이 재료 측면에서 유기 저분자와 고분자를 이용하는 두 유기 EL 분야 모두 급속한 발전을 이루어 현재까지 천연색 정보표시소자에 필요한 적, 녹, 청색의 발광효율이 우수한 유기 발광 소자(LED)가 모두 개발되었다. 예를 들면, 최근에 polyfluorene 계열의 고분자 박막을 이용해서 영국 CDT에서는 2.6V의 저전압에서 휘도 100cd/m², 발광효율 22lm/W인 녹색 LED를 발표했다.^[1] 이 효율은 무기 반도체 LED의 최대 효율인 약 20lm/W를 능가한다.^[1,2]

이와 같이 차세대 평판 디스플레이 기술로 크게 주목을 받고 있는 유기 EL 분야에서 경쟁력을 갖기 위해서는 핵심 요소 기술을 개발하여야 하며 이를 위해서는 유기 반도체의 기초적인 물성 및 소자 물리에 대한 이해가 필요하다. 본 글에서는 유기 EL 소자의 동작원리 및 전하 주입, 전하 수송성, 전자-정공 재결합 및 발광 전이 과정 등의 소자 물리에 대해 소개하고자 한다.

II. 유기 EL 소자의 기본 구조

유기 EL 소자는 <그림 1>과 같이 ITO와 같은 투명 전극인 양극과 일함수(work function)가 낮은 금속(Ca, Li, Al: Li, Mg: Ag 등)을 사용한 음극 사이에 유기 박막층이 있는 구조로 되어 있다. 이러한 유기 EL 소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서 각각 정공



〈그림 1〉 유기 EL 소자의 구조

(hole)과 전자(electron)가 주입되고, 주입된 정공과 전자는 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 엑시톤이 발광 재결합(radiative recombination)을 하는 것을 전기발광 현상이라고 한다.

일반적으로 기판은 유리를 사용하지만 구부릴 수 있는 플라스틱이나 PET 필름 등을 사용할 수도 있다.^[8] 유기 박막층의 재료는 저분자 또는 고분자 물질로 구분할 수 있는데 저분자 물질은 진공 증착법을 사용하고, 고분자 물질은 스핀 코팅 방법으로 기판상에 박막을 형성한다. 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 유기 박막층의 두께는 약 1000 Å 정도로 매우 얇게 제작하는데, 박막이 균일하며 pin hole과 같은 결함이 없어야 한다. 유기 박막층은 단일 물질로 제작할 수 있으나, 일반적으로 여러 유기물질의 다층 구조를 주로 사용한다. 또한 발광층에서 발광 전이 효과적으로 일어나도록 형광 색소 또는 인광 색소를 도핑을 한다. 이 경우 주재료(host)에서 생성된 엑시톤이 도핑된 색소로 효과적으로 전달되도록 하는 것이 중요하다.

유기 EL 소자를 다층 박막 구조로 제작하는 이유는 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동도가 크게 차이가 나므로 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)을 사용하면 정공과 전자가 발광층(EML)으로 효과적으로 전달될 수 있기 때문이다. 이렇게 하여 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하면 발광 효율이 높기 때문이다. 또한 음극에서 발광층으로 주입된 전자가 HTL/EML 계면에 존재하는 에너지 장벽에 의해 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다. 그리고, ETL의 두께가 수 백 Å

정도가 되도록 하면 재결합 영역이 음극으로부터 엑시톤 확산 길이 (약 100~200 Å 정도) 이상으로 떨어지게 되어 엑시톤의 음극에 의한 소멸을 방지하여 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다.^[1,2] 경우에 따라서는 양극과 HTL층 사이에 전도성 고분자 또는 Cu-PC 등의 정공 주입층(HIL)을 추가로 삽입하여 정공 주입의 에너지 장벽을 낮추는 방법을 쓰기도 한다. 더 나아가 음극과 ETL층 사이에 LiF 등의 약 5~10 Å 정도의 얇은 완충층을 추가하여 전자 주입의 에너지 장벽을 줄여서 발광 효율을 증가시키고 구동 전압을 낮추게 한다.^[9]

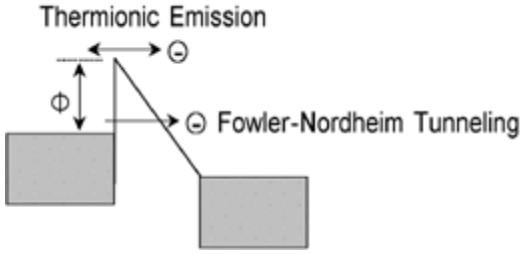
III. 전하 주입과 전하 수송

1. 유기 EL 소자의 전류-전압 특성

유기 EL 소자에 순방향 전압이 가해지면 〈그림 1〉과 같이 양극인 ITO 전극(일함수~4.8eV)에서는 유기층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위로 정공이 주입이 되고, 음극에서는 유기층의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전자가 주입되어 양쪽 전극으로 이동하면서 발광층에서 엑시톤을 형성하고, 생성된 엑시톤은 재결합하면서 빛을 낸다. 따라서 유기 EL 소자의 전류-전압(I-V) 특성에 영향을 주는 중요한 과정은 전하의 주입, 수송(transport), 전자-정공의 재결합(recombination) 등이다. 큰 에너지 밴드갭(Eg)를 갖는 유기 반도체 박막을 사용하는 유기 EL 소자에서는 열 평형 상태로 소자 안에 존재하는 전하 밀도는 아주 작고, 발광에 기여하고 있는 전하는 외부 전극으로부터 주입된 것이다.

전류-전압 특성 분석을 통해 전하 주입과정의 설명 방법은 여러 가지가 있다. 그 중에서 다음 〈그림 2〉와 같이 열방출(thermionic emission) 모델과 Fowler Nordheim(FN) 이론에 의한 터널링 모델이 유기 및 고분자 전기발광 소자의 전류-전압 특성을 분석하는데 가장 많이 적용되고 있다.

열방출 모델은 다음과 같은 식으로 나타내어지



〈그림 2〉 유기반도체/금속 계면에서의 전하 주입 과정

는데,^[10]

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

$$J_s = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} T^2 \exp(-\phi/kT) \\ = A^* T^2 \exp(-\phi/kT), \quad (2)$$

여기서 J_s 는 포화 전류 밀도(saturation current density), A^* 는 Richardson 상수, m^* 는 전자의 유효질량, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, h 는 Plank 상수, ϕ 는 포텐셜 장벽의 높이이다.

FN 터널링 이론에 의한 전류-전압 특성은 다음과 같이 주어지는데^[11]

$$J \propto F^2 \exp\left(\frac{-\chi}{F}\right), \quad (3)$$

여기서 F 는 전기장이고 χ 는 포텐셜 장벽의 모양에 따라 결정되는 값이다. 주입되는 전하가 전극과 유기박막 사이에 생긴 삼각형 모양의 포텐셜 장벽을 통과한다고 가정하면 상수 χ 는 다음과 같이 주어진다.^[10,11]

$$\chi = \frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}}{3qh} \quad (4)$$

여기서 ϕ 는 실제 유기 박막에 전기장이 걸렸을 때의 포텐셜 장벽 높이이므로 전압이 가해지지 않을 때의 에너지 장벽 높이 ϕ_0 를 구하려면 Schottky 효과에 의해 낮아지는 포텐셜 장벽을 고려해야 한다. Schottky 효과는 금속과 반도체 접합에서 금속에 유도되는 영상전하 때문에 반도체쪽의 포텐셜 장벽이 낮아지는 효과를 말하는데, 유효 포텐셜 장벽 높이는 전기장에 의존하고

다음과 같이 쓸 수 있다.^[10]

$$\phi = \phi_0 - q\sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} F}^{1/2} \quad (5)$$

여기서 ϵ 는 유기 박막의 유전상수이다.

유기층/전극 계면이 ohmic contact이면 낮은 전압에서는 열적으로 생성된 자유전하 p_0 가 주입된 전하보다 크므로 전류는 Ohm의 법칙에 따라 다음과 같이 쓸 수 있다.(유기 반도체의 경우 정공이 다수 전하이다.)

$$J = qp_0\mu_p \frac{V}{d}. \quad (6)$$

그러나 전압이 증가하면 열적으로 생성된 자유 전하보다 외부 전극에서 주입된 전하가 증가하여 유기 EL 소자는 공간제한전류(SCLC)의 전류-전압 특성을 나타낸다. 만약 trap이 없다면 유기 EL 소자의 전류-전압 특성은 다음과 같은 Mott-Gurney 공식(또는 Child law)으로 잘 알려진 SCLC로 나타낼 수 있다.^[10]

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0\epsilon\mu_p \frac{V^2}{d^3}, \quad (7)$$

여기서 ϵ 은 유기 반도체의 유전상수이고, μ_p 는 정공의 이동도이다.

전류가 Ohm의 법칙에서 벗어나서 SCLC 전류의 형태로 바뀌는 전압 V_0 에서는 식 (6)과 (7)이 일치하므로 V_0 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.^[10]

$$V_0 = \frac{8}{9} \frac{qp_0d^2}{\epsilon_0\epsilon} \quad (8)$$

온도가 증가하면 열적으로 생성된 자유 전하가 증가하므로 Ohm의 법칙을 만족하는 영역이 커지므로, V_0 는 커진다.

만약 trap이 지수함수적인 분포를 한다고 가정하면, SCLC 전류는 다음과 같은 식으로 표현된다.^[10,12]

$$J \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}, \quad (9)$$

$$m = \frac{E_t}{kT}. \quad (10)$$

여기서 E_t 는 유기층의 HOMO와 LUMO 사이에 지수적으로 분포되어 있는 trap 에너지를 나타낸다. 이 경우 I-V 특성 곡선은 시료의 두께와 전압에 대해 멱함수(power law)의 의존성을 나타내며, 멱함수의 지수는 온도에 반비례한다.

전압이 증가하면 전극에서 주입되는 전하가 충분히 많아져서 대부분의 trap은 채워지게 된다. 따라서 전압이 더욱 증가하면 주입되는 전하는 마치 trap이 없는 경우처럼 자유롭게 움직일 수 있으므로 전류는 다시 식 (6)으로 표현된다. 이와 같은 경우를 trap-filled-limit(TFL)이라고 하고, 전류는 작은 trap-limited SCLC 전류에서 큰 trap-free SCLC 전류로 급격히 전이하게 된다. 이 전압을 V_{TFL} 라고 하며 식 (6)과 (9)가 같아지는 조건에서 구할 수 있다. 특히 얇은 trap(shallow trap)에 대해서는 다음과 같다.^[10]

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon_0 \epsilon} \quad (11)$$

여기서 N_t 는 trap의 밀도이다. 식 (8)과 식 (11)을 비교하면 $\frac{N_t}{p_0} > \frac{16}{9}$ 이면 $V_{TFL} > V_0$ 임을 알 수 있다.

깊은 trap(deep trap)에 대해서는 V_{TFL} 가 다음과 같다.^[10]

$$V_{TFL} = \frac{q(N_t - p_t) d^2}{2\epsilon_0 \epsilon} \quad (12)$$

여기서 p_t 는 열 평형 상태에서 trap에 점유된 정공의 밀도이므로, $N_t - p_t$ 는 정공이 비어 있는 trap의 밀도이다. 따라서 온도가 증가하면 비어 있는 trap의 밀도가 증가하므로 V_{TFL} 는 커진다.

I. D. Parker는 다양한 일함수를 갖는 전극과 고분자(MEH-PPV) 박막의 두께를 변화시킨 소자의 I-V 특성을 분석하여 고분자/금속 계면에서 tunneling에 의해 전하가 주입된다는 것을 보였다.^[11] 그러나 유기 EL 소자의 경우 Fowler Nordheim(FN) 이론에 의한 터널링(tunneling) 전류보다 수 십~수 백 배 더 작은 전류가 측정된다. 이것을 설명하기 위해 P. S. Davids 등은 전하의 이동도가 낮은 유기 반도체와 금속

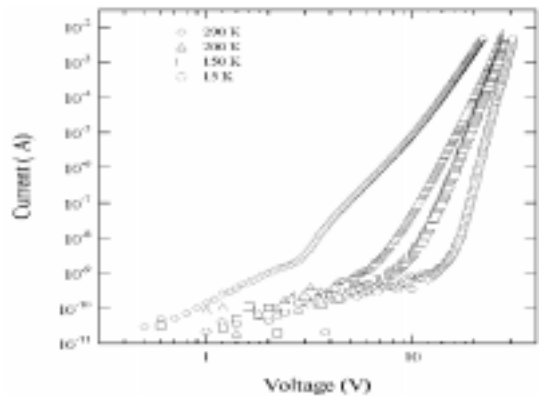
전극 계면에서의 전하의 역류(back flow) 때문이라고 설명한다.^[13] 그밖에도 발광층 내부에 전자를 가두는 trap이 분포되어 있어 전류의 흐름을 제한한다는 설명도 있다.

그러나 최근 P. W. M. Blom 등은 고분자 EL 소자의 I-V 특성이 고분자/금속 계면에서의 전하 주입에 의해 제한되는 것이 아니라 trap이 지수함수적으로 분포하는 고분자 덩치에서의 공간전하제한 전류(space charge limited current, SCLC)로 설명할 수 있고, 전자-정공이 재결합하는 과정을 Langevin mechanism으로 설명할 수 있다고 주장하였다.^[14,15] 이에 따르면 전자와 정공 사이의 쿨롱 결합에너지가 열 에너지 kT 보다 커지는 거리 r_c 안에서 전자와 정공이 만나면 결합을 해서 엑시톤을 형성한다. 따라서 r_c 는 다음 식 (13)과 같이 주어진다.

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (13)$$

실험 결과 유기 EL 소자에서 $r_c \sim 15$ nm 정도의 값이 얻어졌다.^[14,15]

Princeton 대학의 Forrest 교수팀에서도 Alq₃를 발광층으로 하는 유기 EL 소자의 I-V 특성의 온도 및 박막의 두께 의존성에 대한 실험 결과를 바탕으로 SCLC로 설명할 수 있다는 것을 보였다.^[12] 다음 <그림 3>에 ITO/TPD(500 Å)/Alq₃(600 Å)/LiF(8 Å)/Al 소자의 온도에 따른 I-V 특성을 log-log 그래프로 나타



<그림 3> ITO/TPD(500 Å)/Alq₃(600 Å)/LiF(8 Å)/Al 소자의 온도에 따른 I-V 특성^[16]

났다.^[16] 이 결과는 낮은 전압에서 전류가 Ohm의 법칙을 따르고, 높은 전압에서는 전류가 전압에 대해 멱함수의 의존성을 나타내며, 온도가 낮아짐에 따라 멱함수의 지수가 증가하는 전형적인 SCLC 전류의 형태를 잘 보여 준다. 그러나 이 경우에도 약 100K 이하의 저온에서는 전류-전압 특성이 유기층/전극 계면에서의 전하 주입에 의해 영향을 받는다는 것이 밝혀졌다.^[16]

2. 전기 발광의 지연시간과 전하의 이동도

유기 전기발광 소자에 순방향 전압 펄스를 가했을 경우 전기발광은 주입된 정공과 전자가 만나기 시작하는 시간에서부터 급격히 증가해서 정상상태의 값에 도달하게 되고, 전압 펄스가 0으로 되면 전기발광은 0으로 감소하게 된다. 이 경우 전기발광 지연 시간 τ_d 는 전자와 정공들이 유기물 내부로 주입되어 만나서 재결합할 때까지 걸리는 시간이다. 시료에 걸린 평균 전기장이 F 라면 전기발광 지연 시간 τ_d 는 다음과 같이 쓸 수 있다.^[17]

$$\tau_c \cong \frac{d}{(\mu_n + \mu_p) F} \cong \frac{d}{\mu_p F}. \quad (14)$$

여기서 μ_n 과 μ_p 는 각각 전자와 정공의 이동도 (mobility), d 는 시료의 두께이다. 일반적으로 유기 반도체에서 정공의 이동도가 전자보다 훨씬 빠르기 때문에 위 식에서 $\mu_n + \mu_p \approx \mu_p$ 로 근사했다. 따라서 전기발광의 지연 시간 τ_d 를 측정하면 유기층에서의 전하 이동도를 측정할 수 있다.

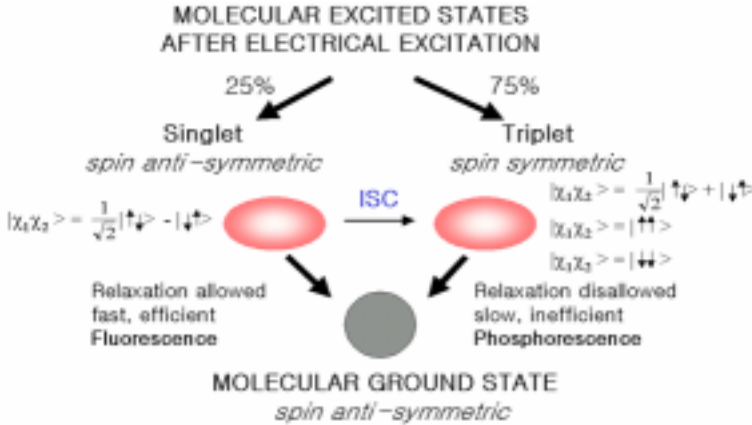
수 mm² 정도 크기의 유기 EL 소자에서 수 백 ns 정도의 전기발광 지연 시간 τ_d 가 관측되었고, 식 (14)에서 예상되는 것과 같이 전압이 증가하면 τ_d 가 감소하는 것이 관측됐다.^[17] 이와 같은 실험을 통해 얻어진 유기층에서의 정공의 이동도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 범위이다.^[17] 유기 반도체의 이와 같이 작은 전하 이동도의 원인은 전하가 국재화된 에너지 준위를 호핑(hopping)에 의해 이동하기 때문이다. 또한 무질서한 배열과 불순물 등에 의한 전하의 trapping도 작은 전하 이동도의 큰 원인이다. τ_d 로부터 구한 전하 이동

도는 비행시간(time-of-flight) 광전도도 실험 등을 통해 얻어진 정공의 이동도와 유사하기 때문에 이 해석이 일반적으로 받아들여지고 있다.^[17]

그런데 어떤 경우에는 수 μs 이상의 τ_d 가 얻어지고, 이것으로부터 추정되는 정공의 이동도는 광전도도 실험 등을 통해 얻어진 값보다 수 십~수 백 배가 작다. 그러므로 이와 같은 경우 R. Ostergard 등은 전기발광의 지연 시간 τ_d 에 대한 다른 해석을 제안하고 있다.^[18] 이 해석에 의하면 주입된 정공이 큰 이동도를 가지고 유기층을 지나서 유기물/음극 계면에 축적되어 공간 전하를 형성하고, 이에 따라 음극 근처의 내부 전기장이 증가하여 전자의 주입을 증가시킨다. 따라서 τ_d 는 공간 전하의 축적에 의해 음극 근처의 전기장이 충분히 커져서 전기발광이 일어날 수 있을 정도로 전자들의 주입이 일어나는데 걸리는 시간이다.^[18] 따라서 전기발광 지연 시간 τ_d 에 대해서는 학문적으로 좀 더 많은 연구가 필요하지만, 수 μs 이하의 유기 EL 소자의 반응 시간은 유기 EL 디스플레이의 응용에 있어서 충분히 빠른 동작 속도이다.

IV. 엑시톤 형성과 발광효율

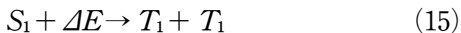
무기반도체를 이용한 p-n 접합 LED는 p-n 접합 계면에서의 소수 전하의 주입량이 전하의 재결합을 지배하고 있지만, 유기 EL 소자에서 발광은 양쪽 전극으로부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의한 것이다. <그림 4>에 보인 것과 같이 스핀 $S=1/2$ 인 전자와 정공이 발광층에서 엑시톤을 형성할 때, 두 스핀이 대칭으로 배열하는 $S=1$ 인 삼중항 상태(triplet exciton, T_1)와 두 스핀이 반대칭으로 배열하는 $S=0$ 인 단일항 상태(singlet exciton, S_1)가 3:1의 비율로 생성된다.^[19] 교환상호작용 에너지(exchange energy)에 의해 단일항 상태보다 삼중항 상태의 에너지가 더 낮지만, 단일항 상태에서 삼중항 상태로 전이하는 ($S_1 \rightarrow T_1$)는 것은 스핀이 바뀌므로 허용되지 않는다. 그러나 스핀-궤도 결합(spin-orbit



〈그림 4〉 전자-정공의 재결합에 의한 엑시톤 형성^[27]

coupling)에 의해 단일항 엑시톤은 삼중항 상태로 intersystem crossing(ISC)을 할 수 있다.^[19] 대부분의 유기 분자의 바닥 상태는 스핀 단일항 상태(S_0)이다. 따라서 양자역학적 선택률(selection rule)에 의하면 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥 상태로 천이할 수 있는데(radiative transition; $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$), 이것을 형광(fluorescence)이라고 한다. 그런데 삼중항 엑시톤이 단일항인 바닥상태로 빛을 내며 천이하는 것은 금지된다. 그런데 스핀-궤도 결합과 같은 섭동에 의해 삼중항 엑시톤도 빛을 내며 천이할 수 있는데 이것을 인광(phosphorescence)이라 한다. 그런데 이 확률은 아주 낮으므로 삼중항 엑시톤은 긴 수명을 갖고 있고, 비발광 재결합(non-radiative recombination)을 할 확률이 높다. 따라서 인광 효율은 일반적으로 아주 낮고, 특히 상온에서는 비발광 천이 확률이 높기 때문에 인광을 내는 유기 물질이 많지 않다.

단일항 엑시톤은 깨어져서 자유 전하를 생성할 수 있지만($S_1 \rightarrow e^- + h^+$), 단일항 엑시톤이 두 개의 삼중항 엑시톤으로 분열되는 것도 가능하다. 이 과정은 다음과 같이 포논 또는 전자기장으로부터 에너지(ΔE)를 공급받아서 일어날 수 있다.^[19]



또한 다음과 같이 더 높이 여기된 단일항 엑시톤 상태(S_n^*)에서 두 개의 삼중항 엑시톤으로 분열되는 것도 가능하다.^[19]



유기 고체에서 중요한 엑시톤 소멸 과정 중의 하나는 다음과 같은 삼중항-삼중항 엑시톤 충돌에 의한 소멸(triplet-triplet collision annihilation)이다.^[19]



식 (18)에 의해 생기는 단일항 엑시톤 S_1 에 의한 형광의 수명은 직접 여기된 단일항 엑시톤의 형광의 수명보다 훨씬 길기 때문에 지연 형광(delayed fluorescence)이라 부른다.^[19] 이 과정에 의한 지연 형광 스펙트럼은 직접 여기된 단일항 엑시톤의 형광스펙트럼과 동일하다. 식 (18)에 나타난 것과 같이 $S=1$ 인 두 개의 삼중항 엑시톤 T_1 의 충돌에 의해 $S=0$ 인 단일항 엑시톤 S_1 이 생기는 확률은 1/9이다. 식 (17), (18)로 표현되는 삼중항 엑시톤 소멸과정은 특히 삼중항 엑시톤을 이용하는 유기 전기인광 소자에서 중요하다.

유기 EL 소자의 내부 양자 효율은 외부 전극으로부터 주입된 전하 수에 대해 소자 내부에서 발생한 광자 수의 비율로 주어진다. 따라서 내부

양자 효율 η_{int} 은 전극으로부터 주입된 전자와 정공이 효과적으로 재결합되는 정도를 나타내는 인자 γ , 전자-정공 재결합에 의한 단일항 엑시톤의 생성 효율 η_r , 단일항 엑시톤의 발광 양자 효율 η_f 를 써서 다음의 식 (19)로 쓸 수 있다.^[1,20]

$$\eta_{int} = \gamma \eta_r \eta_f \quad (19)$$

다층 구조의 유기 EL 소자에서는 전자와 정공을 균형있게 주입할 수 있으므로 $\gamma \approx 1$ 에 가까운 값을 얻을 수 있다. 단일항 엑시톤의 발광 양자 효율 η_f 은 물질 자체의 특성과 소자의 구조, 각종의 에너지 전달 과정 등에 의해 영향을 받는다. 그런데 다른 분자와의 상호작용을 무시하고 단순히 고립된 하나의 분자로부터 발광을 생각하면, 고효율 형광 물질의 경우 $\eta_f \approx 1$ 에 가깝게 된다. 따라서 식 (18)에 의한 지연 형광을 무시하면, 유기 EL 소자의 내부 양자 효율은 이론적으로 $\eta_{int} \leq 0.25$ 인 것을 알 수 있다. 만약 식 (18)에 의한 과정을 고려에 넣으면 내부 양자 효율은 이론적으로 약 0.40까지 증가한다.^[20] 그런데 엑시톤의 결합 에너지가 아주 작다면 이와 같은 제한이 없어서 EL 효율이 PL 효율의 100%까지 가능할 것이다. 최근 미국 UNIAX에서 고분자 LED의 EL 효율이 PL 효율의 50%에 이른다는 것을 발표하여 유기 LED의 EL 효율의 이론적 한계가 PL 효율의 25%라는 기존의 주장에 강한 의문을 제기하고 있다.^[21] 이 문제는 현재 유기 EL 소자 분야의 중요한 학문적인 논쟁 중 하나가 되고 있다.^[1,21]

유기 EL 소자에서 외부로 방출되는 광자 수에 관한 외부 양자 효율 η_{ext} 은 발광층의 굴절률이 n 이라면 다음과 같이 쓸 수 있다.^[1,21]

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2n^2} \eta_{int} \quad (20)$$

발광층에 쓰는 유기 재료의 굴절율은 약 $n = 1.6$ 이기 때문에, 외부 양자 효율은 내부 양자 효율의 약 20%이다. 즉, 내부에서 발생한 빛의 약 80%는 EL 소자 또는 유기 기판을 도파하여 사라진다. 따라서 유기 EL 소자의 외부 양자 효율의 최대값은 약 $\eta_{ext} \leq 0.4 \times 0.2 = 0.08$, 즉, 약

8% 이하이다.^[21] 그러나 이 값이 결코 개선이 불가능한 절대값은 아니며, microcavity 구조 등과 같은 소자 구조를 만들면 외부 양자 효율은 증가할 수 있다.^[21]

V. 엑시톤 에너지 전달

유기 EL 소자의 발광 효율을 증가시키기 위해 발광층에 형광 색소 또는 인광 색소를 도핑을 한다. 이 경우 주재료(host)에서 생성된 엑시톤이 도핑된 색소로 효과적으로 전달되도록 하는 것이 중요하다. 엑시톤 에너지 전달은 <그림 5>에 보인 것과 같이 Forster process와 Dexter process의 두가지가 있다.^[19]

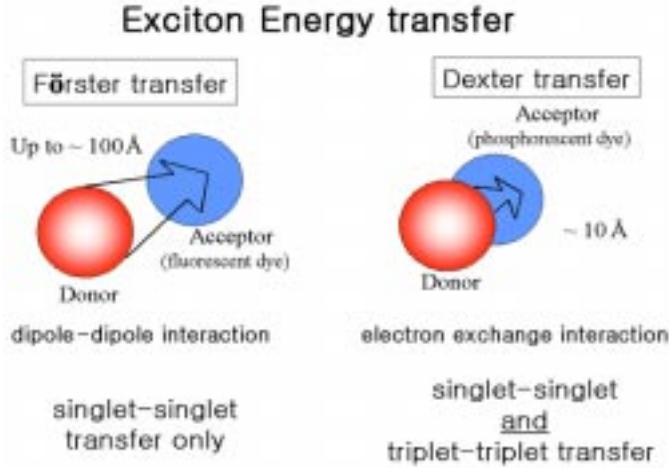
Forster energy transfer는 유도 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의해 일어난다. Forster process에 의한 에너지 전달율은 다음과 같이 쓸 수 있다.^[19]

$$K_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{R^6} \left(\frac{3}{4\pi} \int \frac{c^4}{\omega^4 n^4} F_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \right) \quad (21)$$

여기서 $F_D(\omega)$ 는 엑시톤 주계(donor, D)의 규격화한 형광 스펙트럼, $\sigma_A(\omega)$ 는 엑시톤 받게(acceptor, A)의 규격화한 흡수 스펙트럼, τ_D 는 엑시톤 주계의 형광 수명, c 는 빛의 속도, n 은 굴절율을 나타낸다. 따라서 엑시톤 주계의 형광 스펙트럼과 받계의 흡수 스펙트럼이 겹칠수록 잘 일어나고, 약 100 Å의 거리까지에서도 일어나는 장거리 에너지 전달 과정이다.^[22]

Dexter energy transfer는 분자간 전자의 교환에 의한 엑시톤의 확산이다. 따라서 인접한 분자 사이의 분자 궤도 함수의 중첩에 의존하며 약 10 Å 이하의 단거리에서 일어난다. 이 경우는 전체 스핀만 보존하면 되므로 단일항 엑시톤 \rightarrow 단일항 엑시톤 ($S_1 \rightarrow S_1$), 삼중항 엑시톤 \rightarrow 삼중항 엑시톤 ($T_1 \rightarrow T_1$)으로의 에너지 전달이 모두 가능하다. 전자의 교환에 의한 $T_1 \rightarrow T_1$ 에너지 전달은 다음 식으로 쓸 수 있다.^[19]

$$K_{D-A} = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta_{DA}|^2 \left(\int F_D(E) F_A(E) dE \right) \quad (22)$$



〈그림 5〉 엑시톤 에너지 전달

여기서 $F_D(E)$ 와 $F_A(E)$ 는 각각 주계와 받게의 규격화한 인광 및 흡수 스펙트럼을 나타내며, β_{DA} 는 두 분자 사이의 교환 상호작용 에너지를 나타낸다.

도핑 농도가 증가하면 에너지 전달은 잘 일어나지만 높은 농도에서는 발광 효율이 감소하는 농도 소광(concentration quenching) 현상이 일어난다. Princeton 대학의 Forrest 교수팀의 연구 결과에 의하면 Forster process를 통한 $S_1 \rightarrow S_1$ 에너지 전달은 형광 색소의 농도가 약 1%에서 최대가 되고, Dexter process를 통한 $T_1 \rightarrow T_1$ 에너지 전달은 약 6% 정도의 도핑 농도에서 최대가 된다.^[22-25] 따라서 장거리에서 에너지 전달이 일어나는 Forster process보다 Dexter process의 경우 단거리에서 에너지 전달이 일어나므로 더 큰 도핑 농도에서 최대 발광 효율을 낸다.

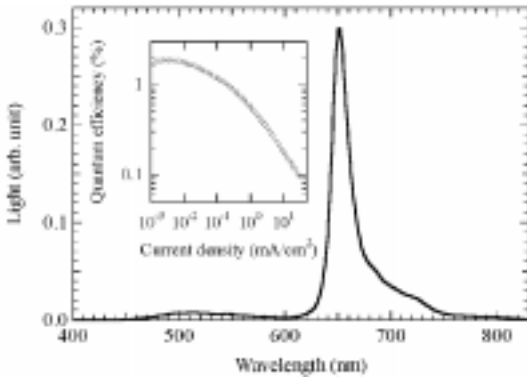
VI. 유기 전기인광 소자^[27]

삼중항 엑시톤은 빛을 내고 단일항인 바닥 상태로 전이하는 것이 금지되기 때문에 일반적으로 유기 EL 소자에서는 75%의 엑시톤을 낭비하고 있으므로 삼중항 엑시톤을 효과적으로 사용해서 발광 효율을 높이는 것이 필요하다. 이를 위한 방

법 중 하나가 스핀-궤도 결합이 큰 인광성 색소를 도핑하는 것이다. 인광 색소에 있는 단일항 엑시톤은 스핀-궤도 결합에 의해 삼중항 상태로 intersystem crossing (ISC)을 하고 삼중항 상태에서 바닥상태로 인광을 내며 천이한다.

최근 Princeton 대학의 S. R. Forrest 교수팀은 스핀-궤도 결합이 큰 Ir이나 Pt과 같은 무거운 원소를 중심에 갖는 인광 색소를 이용하여 삼중항 상태에서도 효과적으로 빛을 내도록 하므로 녹색과 적색의 고효율 유기 EL 소자를 개발했다.^[22-25] 인광 색소인 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H, 23H-porphine platinum (II) (PtOEP)를 Alq_3 또는 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP) 등에 도핑하여 최대 약 5.6%의 높은 외부 양자효율을 갖는 적색 유기 전기발광소자를 제작하였다.^[22-25] 내부 양자 효율은 약 23%에 도달한다. 이 소자는 650 nm에서 포화된 적색을 내는데, DCM과 같은 형광 색소를 사용한 소자보다 더 우수한 색 순도와 발광 효율을 나타낸다. 〈그림 6〉에 ITO/TPD/ Alq_3 : PtOEP (10%)/ Alq_3 /Al 소자의 효율 및 EL 스펙트럼을 나타내었다.^[26]

그런데 삼중항 엑시톤의 인광을 이용하는 유기 EL 소자는 〈그림 6〉에 보인 것과 같이 높은 전류 밀도에서 인광 효율이 감소한다. 이것은 전기



〈그림 6〉 PtOEP의 인광을 이용한 적색 유기 전기인광 소자^[26]

발광의 효율이 전류 밀도에 거의 무관한 형광을 이용하는 소자에 비해 인광을 이용하는 소자의 큰 단점이다.^[2] 특히 높은 발광 세기(따라서 높은 전류 밀도)가 필요한 passive-matrix 유기 EL 디스플레이에 응용할 경우 큰 문제라 할 수 있다.

높은 전류 밀도에서 인광이 포화되는 원인은 삼중항 상태의 수명이 길기 때문에 높은 전류 밀도에서 모든 삼중항 엑시톤 상태가 점유되면 더 이상 엑시톤이 전달될 수 없기 때문이다. 따라서 높은 전류 밀도에서는 인광의 세기가 더 이상 전류의 증가에 따라 비례해서 늘어나지 않는다. 인광 색소의 농도를 증가시키면 포화되는 전류 밀도를 높일 수 있으나 농도 소광 현상이 일어나서 약 6~10% 이상을 도핑하면 인광이 오히려 감소한다.^[22-25] 또 다른 원인은 식 (18)에 나타낸 것과 같이 삼중항 엑시톤의 소멸(T-T annihilation)이 일어나서 높은 전류 밀도에서 인광 효율을 감소시킨다.

정상 상태에서의 유기 전기인광 소자의 효율 η 는 T-T annihilation이 없을 때의 효율을 η_0 라면 다음과 같이 쓸 수 있다.^[22-25]

$$\eta = \frac{\eta_0}{\sqrt{J/J_{th} + 1}}, \quad J_{th} \sim \frac{1}{\tau}. \quad (23)$$

이 식에 의하면 임계 전류 밀도 J_{th} 에서 $\eta = 1/2\eta_0$ 가 되고, 그 이상에서는 전류 밀도의 증가에 대해 $\eta \sim J^{-1/2}$ 로 감소한다.

인광이 포화되는 전류밀도를 증가시키려면 인

광 수명이 짧은 인광 색소를 도핑해야한다. S. R. Forrest 교수팀에서는 인광 수명이 PtOEP ($\tau \approx 90\mu s$)보다 짧은 약 $< 1\mu s$ 인 *fac* tris(2-phenylpyridine) iridium [Ir(ppy)₃]를 Alq₃ 또는 CBP에 도핑하여 최대 약 ~15%의 높은 외부 양자효율과 40lm/W의 전력 효율을 갖는 고효율 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.^[25] 특히 Ir(ppy)₃는 인광 수명이 짧기 때문에 높은 전류에서의 인광 포화가 덜 일어나서 최대 휘도가 약 100,000 cd/m²에 이른다.^[25,27]

VII. 결 론

1986년에 미국 코닥(Kodak) 사의 C. W. Tang이 Alq₃ 박막을 이용하여 유기 EL 소자를 개발한 후^[6] 급속한 발전을 이루어 최대 발광 효율이 약 40lm/W에 도달했고, 국내에서도 LG, 삼성 SDI 등에서 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.^[1,2] 유기 EL 디스플레이는 저전압구동, 높은 발광 효율, 넓은 시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있어서 고화질의 동영상 표현할 수 있는 차세대 평판 디스플레이 기술 중의 하나로서 크게 주목받고 있다. 이것은 최근 미국의 평판디스플레이 관련 민간 시장 조사기관인 Display Search가 자사 홈페이지를 통해 조사한 '차세대 유망 디스플레이'에 대한 인터넷 실시간 투표 결과, 유기 EL Display(OLED)가 53.2%로 1위를 차지한 결과에서도 알 수 있다[디지털타임스 2001/03/13]. 우리나라가 시장규모 및 성장율이 크고 반도체와 더불어 한국의 경제 성장의 견인차 역할을 하고 있는 디스플레이 시장을 계속적으로 주도해 나가기 위해서는 LCD에 이어서 차세대 평판 디스플레이 기술로 급속히 부상하고 있는 유기 EL 분야에 대한 정부의 강력한 지원 정책과 산·학·연의 집중적인 연구 개발이 필요하다.

이 글에서는 유기 EL 소자의 동작원리 및 전하 주입, 전하 수송성, 전자-정공 재결합 및 발광 천이 과정, 전기인광 등의 소자 물리에 대해 소개했다. 이 글이 유기 EL 소자의 기초적인 물성 및

소자 물리에 대한 이해를 통해 유기 EL 분야의 핵심 요소 기술을 개발하는데 도움이 되기를 희망한다.

인용문헌

- [1] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [2] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science* **273**, 884 (1996).
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965)
- [4] M. Pope, H. Kallmann, J. Giachino, *J. Chem. Phys.*, 1991, **42**, 2540 (1965).
- [5] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [6] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- [7] 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).
- [8] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. F. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [9] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 152 (1997).
- [10] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [11] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [12] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79**, 1991 (1996).
- [13] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2270 (1996).
- [14] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308 (1996).
- [15] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, M. G. Munster, *Phys. Rev. B* **55**, 656 (1997).
- [16] S. Y. Park, C. H. Lee, W. J. Song, and C. Seoul, *Current Applied Physics* **1** (1), 116 (2001).
- [17] C. H. Lee, G. W. Kang, J. W. Jeon, W. J. Song, C. Seoul, *Thin Solid Films*, **363** (1-2), 306 (2000).
- [18] R. Osterbacka, G. Juska, K. Arlauskas, A. J. Pal, K.-M. Kallman, and H. Stubb, *J. Appl. Phys.* **84**, 3359 (1998).
- [19] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (Clarendon, Oxford, 1982).
- [20] T. Tsutsui, *光學 (Japan)*, **29** (4) 225 (1999).
- [21] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, *Nature* **397**, 414 (1999).
- [22] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **60**, 14442 (1999).
- [23] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **397**, 151 (1998).
- [24] M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **403**, 750 (2000).
- [25] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- [26] C. H. Lee, G. W. Kang, S. Y. Park, W. J. Song, and C. Seoul, *Abstracts of QTSM II* p. 45 (2000).
- [27] 이창희, *전자디스플레이* **6** (2), 2-15 (2000).