

기술 특 집

고분자 유기EL 디스플레이의 현황과 전망

권장혁, 서민철(삼성 SDI(주) 중앙연구소 개발 1팀)

I. 서 론

1960년대에 들어와 유기 반도체들에 관한 관심이 높아지면서 유기반도체 특성을 보이는 재료를 이용한 thin-film device에 대한 연구와 더불어 유기 박막형 EL 소자에 관한 연구가 발전되었다.^[1] 이러한 연구 조류를 타고 1986년 Kodak 사의 Tang이 최초의 유기 단분자 박막 전계발광 소자를 발표하였다.^[2] 이 때 보고한 단분자 organic EL 소자는 A, Alq₃ 및 DCM계 유도체들이 주종을 이루었고, 이러한 소자들은 낮은 구동 전압과 100 nm에 가까운 얇은 박막 소재로써의 장점을 가지고 있으나, 열에 대해 낮은 안정성과, 전압 공급시 줄 열발생에 의한 분자 재배열(또는 열화) 등의 단점을 가지고 있었다.

그로부터 몇 년 뒤인 1990년, 영국의 Cambridge 대학의 Friend 그룹에서는 공액 고분자라도 유기전계발광소자를 제작할 수 있다는 사실을 발표하였다.^[3] 즉, 고분자 유기EL에 적용되는 재료는 대체적으로 π -전자들이 공액화 되어 있는 형태를 취하고 있고 이로 인해 전자들이 어떠한 화학 결합에 의해 국부화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수가 있으며 반도체적 성질까지 나타내어 전기장의 존재 하에서 발광 특성을 나타내는데 적합한 물질이라는 것이었다.

특히, 고분자 유기 EL 소자는 정공주입, 정공수송, 전하수송체들의 재결합, 전자수송, 전자주입 등의 기능을 나누어 적층형으로 디바이스를 구성해야 하는 저분자 유기 EL 소자와는 달리, 단일 박막층으로 디바이스를 구현해도 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 낮은 직류 구동 전압, 발광 빛의 균일성 등을 보이므로 프로세스상 많은 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 열에 대해 취약한 저분자의 단점을 보완한 재료로 평가받고 있다.

본 글에서는 유기전기발광표시소자를 구성하는 주요한 재료 중 고분자 재료를 중심으로 한 연구개발과정 및 응용분야에 대해서 언급하기로 한다.

II. 고분자 유기 EL 소자의 개발 상황

상기 서술한 바와 같이, 공액계 고분자를 이용한 유기 EL 소자는 저분자계 소자보다 몇 년 늦게 연구 개발되기 시작했다. 실용화에 대해서도 마찬가지로 저분자는 이미 몇 년 전부터 파이오니어나 삼성 SDI 등 일부 디스플레이 메이커에서 상용화에 성공, 카스테레오나 핸드폰의 써브 디스플레이 소자로써 시판되기 시작하였지만 고분자 EL 소자는 작년 여름에 비로소 필립스사로부터 전기 면도기용 표시소자로 채택되어 단색 디스플레이 형태로의 실용화가 시작되었다.

유기박막을 도포하여 성막하는 방법으로 공업화된 것은 고분자계의 실용화에 있어 큰 벽을 뛰어넘는 것으로, 고분자계의 개발이 더욱 더 가속될 것으로 기대된다.

또 충전연색화에 대해서도 대화면화가 용이한 잉크젯프린트방식을 이용한 소자가 개발되고 있으며, 최근에는 Toshiba에 의해 17인치 소자가 실증되었다. 또한, 삼성



〈Toshiba 17인치 AMPELD〉



〈삼성 SDI 2.1인치 AMPELD〉



〈CDT Seiko-Epson 2.5인치 AMPELD〉

SDI에 의해 레이저 전사법에 의한 디스플레이 개발도 급속도로 진전되고 있기 때문에 충전연색화에 관한 한 저분자계에 별로 뒤쳐지는 일 없이 실용화에 도달할 것으로 생각된다.

1. 고분자 EL 디바이스 구조

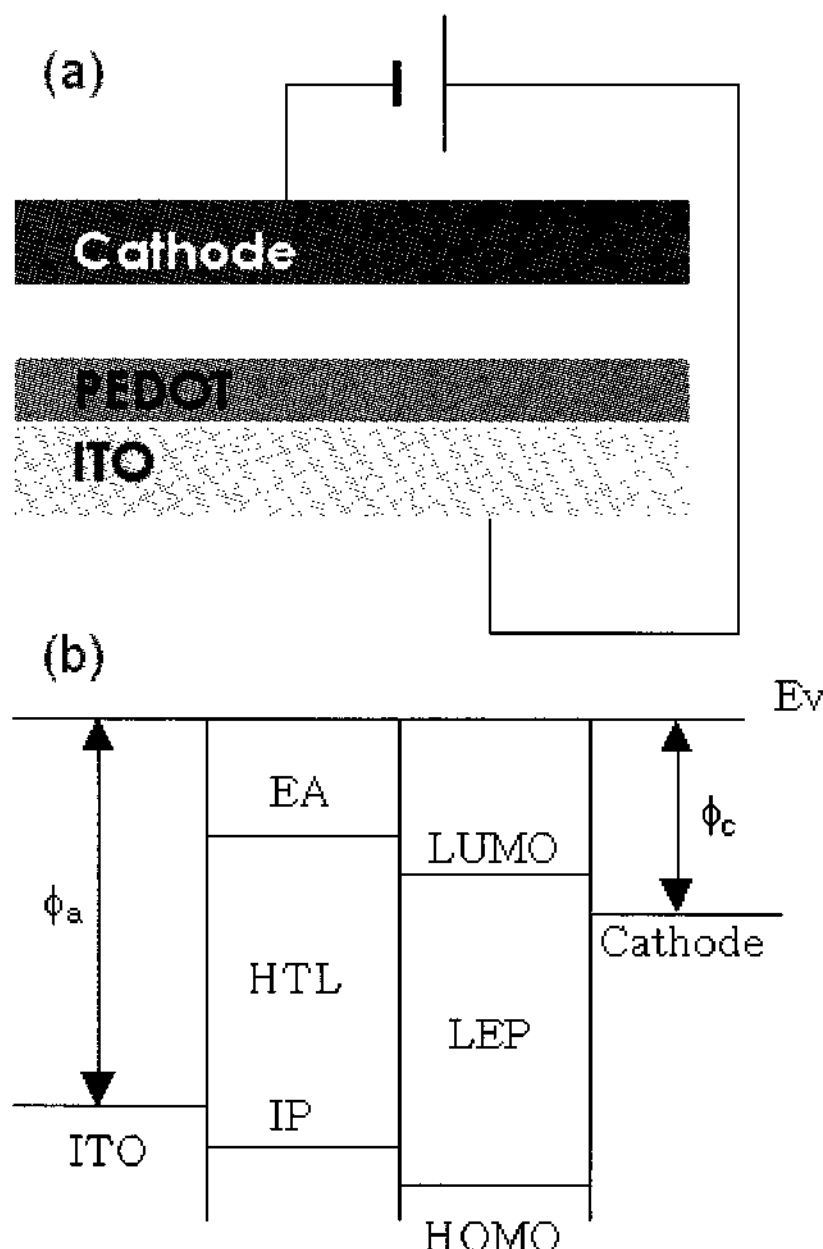
기본적으로 고분자계 EL 소자는 단일 박막 구조로 디바이스를 구성하는 것이 장점이라고 알려져 있지만, 현재 상용화 되고 있는 고분자 유기 EL 디바이스의 가장 보편적인 구조는 [그림 1]에 나와 있는 이중 박막 구조이다.

즉, 단일 박막 구조 대신 ITO-고분자 간의 접촉저항을 없애 주고 정공의 주입을 원활히 도와 주기 위해 발광고분자(Light Emitting Polymer, LEP) 코팅에 영향을 거의 받지 않는 수용성 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL) 또는 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL) (예 : PEDOT, PANI 등)을 buffer 개념으로 도입해 주는 것이다. 이 경우는 HTL 층이 일종의 전극으로 작용되는 것이며, 이러한 buffer 층의 도입에 의해 ITO의 에너지 준위와 발광층 에너지 준위 차이를 줄여 정공 주입 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, ITO에서 발생한 산소로 인해 유기층이 산화되는 문제를 해결하는 등 소자의 안정성을 개선할 수 있다.

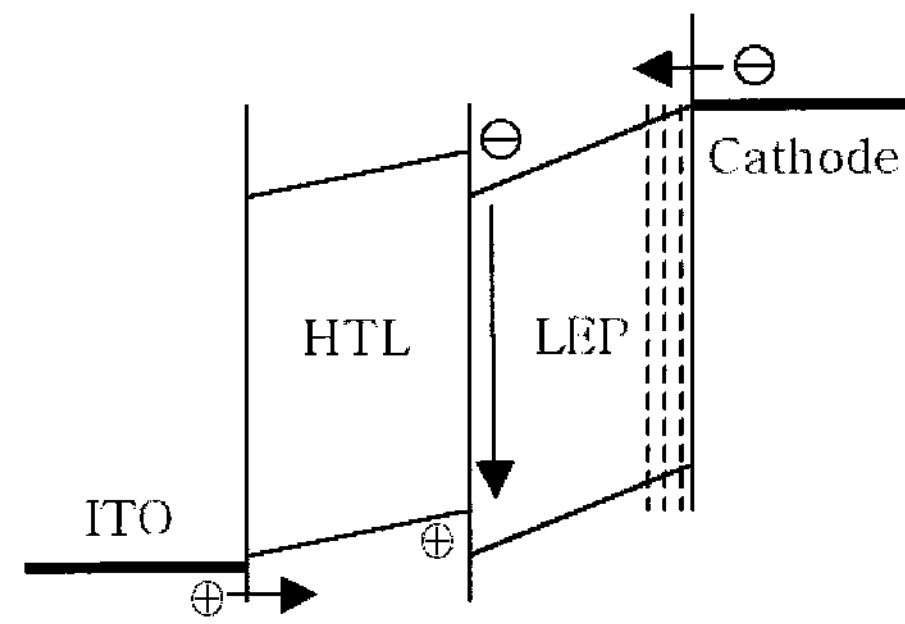
하지만, 고분자 유기 EL 소자는 저분자계 소자와 달리 정공 억제층이나 전자 수송층 없이 양극을 직접 증착하여 소자를 구성하는데, 이로 인하여 고분자계 유기 EL 소자는 저분자계 유기 EL 소자에 비하여 음극 소광 영향을 많이 받는다. 따라서 고분자 EL 소자의 내부 발광 효율은 다음과 같이 정의되기도 한다.

$$\eta_{int} = \gamma \times \eta_r \times \phi_f \times Q$$

여기에서 η_{int} : 발광의 양자효율, γ : 전자와 정공의 주입 밸런스, η_r : 전자-정공의 재결합확률, ϕ_f : 발광재료의 형광



[그림 1] 고분자 EL 소자 구성 및 에너지 준위 다이어그램



[그림 2] Forward Bias를 건 상태의 고분자 EL 소자내의 에너지 준위 다이어그램

양자수율, Q : 생성한 여기자 중 음극 소광 영향을 받지 않을 확률로 정의될 수 있다.

이와 같은 소광 현상은 [그림 2]에 나와 있듯이 음극으로부터 10-20 nm 거리간에 생긴다는 것이 알려져 있으며, 여기자가 생성한 장소로부터 이동하는 범위가 금속극에서 10-20 nm 이상 떨어져 있으면 이 항에 관한 기여는 작아 거의 1이 된다.^[4] 저분자계 EL소자는 발광층과 금속극 간에 50 nm 정도의 전자 수송층이 있으므로 금속극에 의한 소광은 거의 무시할 수 있지만, 고분자 유기 EL 소자에서는 앞에 말했듯이 음극과 직접 접하고 있으므로 금속극에 따른 소광을 줄여주는 쪽으로의 구조 및 재료개발 연구가 필요하다.

즉, 고분자 EL 소자의 효율을 높이기 위해서는 형광수율이 높은 재료를 이용하는 것 이외에도 전자와 정공 양자를 균형 있게 주입할 수 있는 전극의 선택, 전자-정공의 재결합을 높일 수 있는 재료의 개발, 음극에서 떨어진 곳에서 재결합할 수 있는 전자와 정공의 이동도를 지닌 재료를 이용하는 것이 필요하다.

소자의 발광효율과는 별도로, 실용화를 위한 최대 과제는 소자의 안정성 또는 수명인데, 아직 수명 저하의 원인은 정확히 알려져 있지 않았지만, 재료의 열화에 따른 형광수율의 저하나 전자-정공의 주입 비균형 발생 및 이로 인한 재결합 확률의 저하 등이 수명 저하의 원인으로 추정되고 있으며, 그 해결을 위한 연구가 꾸준히 이루어 지고 있다. 현재는 저분자계 EL 소자가 고분자계 소자에 비해 높은 수명 및 소자 안정성을 보이고 있으나, 고분자 재료의 개발도 꾸준히 이루어져 소형 디스플레이 시장의 선점을 어떤 소자가 차지하게 될지는 아직도 미지수로 되어있다.

2. 고분자계와 저분자계 유기 EL 소자 비교

고분자계와 저분자계 유기 EL 소자를 비교하면 [표 1]에 나타난 것처럼 제조 프로세스에 있어서 고분자계에서는 주로 도포와 인쇄로 할 수 있음에 비해 저분자계는 진공증착을 이용해야 한다는 점이 크게 다르다.

고분자 EL 소자에도 역시 적층형 구조에 관한 연구가 이루어 지고 있고 또한 이러한 구조가 소자 안정성이나 효율 향상을 위하여 유리하다고 제안되고 있으나, 저분자에 비해 적층 구조로 제작하는 것이 쉽지 않다.

그 이유는 고분자계 EL 소자의 경우에는 저분자계 소자와는 달리 습식 방법으로 막을 형성해 주기 때문인데, 즉,

[표 1] 고분자계와 저분자계 EL 소자 비교

재료	내열성	고분자	저분자 (형광)	저분자 (인광)
		높다	낮다	낮다
특성	제조 방법	도포	증착	증착
		순도	낮다	높다
특성	구조	단층(또는 이중구조)	적층	적층
		효율 (Cd/A)	R : 2~3 G : 10~15 B : 3~4	R : 5~6 G : 12~13 B : 5~6
특성	반감 수명 (H)		R : > 5000 (300)* G : > 5000 (500)* B : > 2000 (200)*	R : > 20000 (300)* G : > 10000 (500)* B : > 10000 (200)*

* 괄호 안은 편광판 없이 White 100 cd/m² 기준에 의거한 R, G, B의 요구휘도

일차 코팅 박막층을 갖고 있는 기관 위에 2차박막을 형성하기 위해 2차 박막용 재료를 녹인 용액을 떨어뜨리면서 문제가 발생하기 시작할 수 있다. 이는 2차 박막용 재료를 녹여 준 용매에 의해 1차 박막층이 녹거나 미세하게 부푸는 경우가 발생할 수 있기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 각 박막층위에 코팅을 해 줄 때 사용하는 용매의 선별이 중요하다. 그러나, 완충층의 구성성분이 가교결합 등에 의한 불용성이 아닌 경우 대부분 상기 서술한 문제가 발생되므로 기본적인 안정성이 떨어진다.

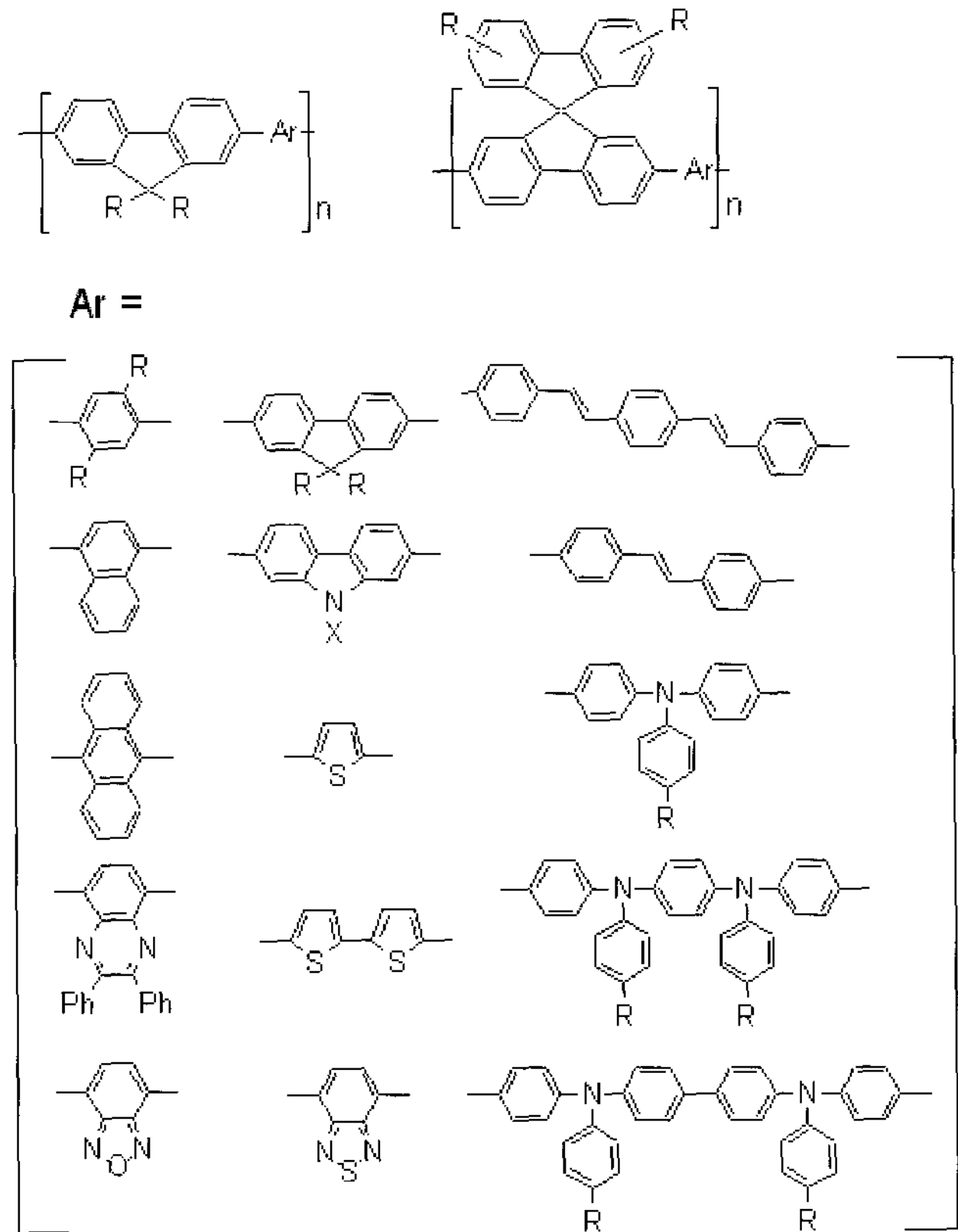
또 다른 문제는 습식 코팅 후 남아 있는 미량의 용매 분자이다. 일반적으로 고분자 용액을 사용하여 박막을 제조할 경우 고분자의 종류 및 분자량에 따라서 다르지만 높은 온도 및 진공을 사용하여 건조하여도 사슬에 끼어 있는 일정량의 용매 분자는 제거되기 힘든 경우가 많다. 다행히 구동 조건에서도 이러한 용매 분자는 방출이 되지 않을 수도 있지만, 일반적으로는 용매분자와 고분자 사슬은 단지 약한 분자간력에 의하여 물리적으로 결합하고 있기 때문에 오랜 시간에 따른 완화 거동이 발생할 경우 소자의 장수명에 치명적인 영향을 주게 된다.^[15] 이러한 어려움에도 불구하고 형광 재료에 의거한 디바이스의 기본 특성은 고분자계 소자도 저분자계 소자 수준에 상당히 근접하고 있다는 것을 알 수 있다.

한편, 저분자계 EL 소자는 인광 재료 개발에 따른 효율의 급신장이 이루어진 만큼, 고분자계 재료의 개발도 인광쪽으로 연구 방향으로 급진전될 필요가 있다고 하겠다.^[15-8]

3. 고분자계 유기 EL 소자용 재료

1) Polyfluorene계 발광 고분자

Fukuda와 그 공동 연구진에 의해 최초로 얻어진 fluore-



[그림 3] 폴리플루오렌계 공중합체의 구조

ne계 고분자는 9-alkyl- 또는 9,9-dialkyl-fluorene계 고분자라고 발표되었으나 처음에는 분자량이 높고 순수한 고분자를 합성하기가 힘들었다.^[17] 그 이후 Dow 연구진이 Suzuki 커플링 방법에 의한 고분자량, 고순도의 고분자 재료합성이 가능함을 발표하면서부터, 많은 종류의 유기 EL용 고분자 재료가 보고되기 시작하였다. Polyfluorene계 재료는 뛰어난 발광재료로서 호모폴리머는 처음에 청색 발광재료로 보고되었고, 최근 많은 공중합체가 합성되면서 황색, 녹색과 적색에 대해서는 장수명을 갖는 재료도 보고되기 시작하였다.^[17]

현재 대표적인 폴리플루오렌계 공중합체는 Dow社의 GK 2라는 녹색 발광고분자로서 6V에서 15,000 CD/m² 이상이 얻어지며 peak efficiency는 22 Lm/W까지 보고되고 있다. 또한, Covion社에서는 비슷한 계열로써 두 개의 fluorene 단량체를 spiro- 형태로 붙인 고분자도 보고하고 있다. 특히, Covion사의 적색 고분자의 경우 구동전압이 비교적 낮고(1,000 CD/m² at 6V) 수명안정성이 좋은 것으로 알려졌다.

2) PPV와 그 유도체

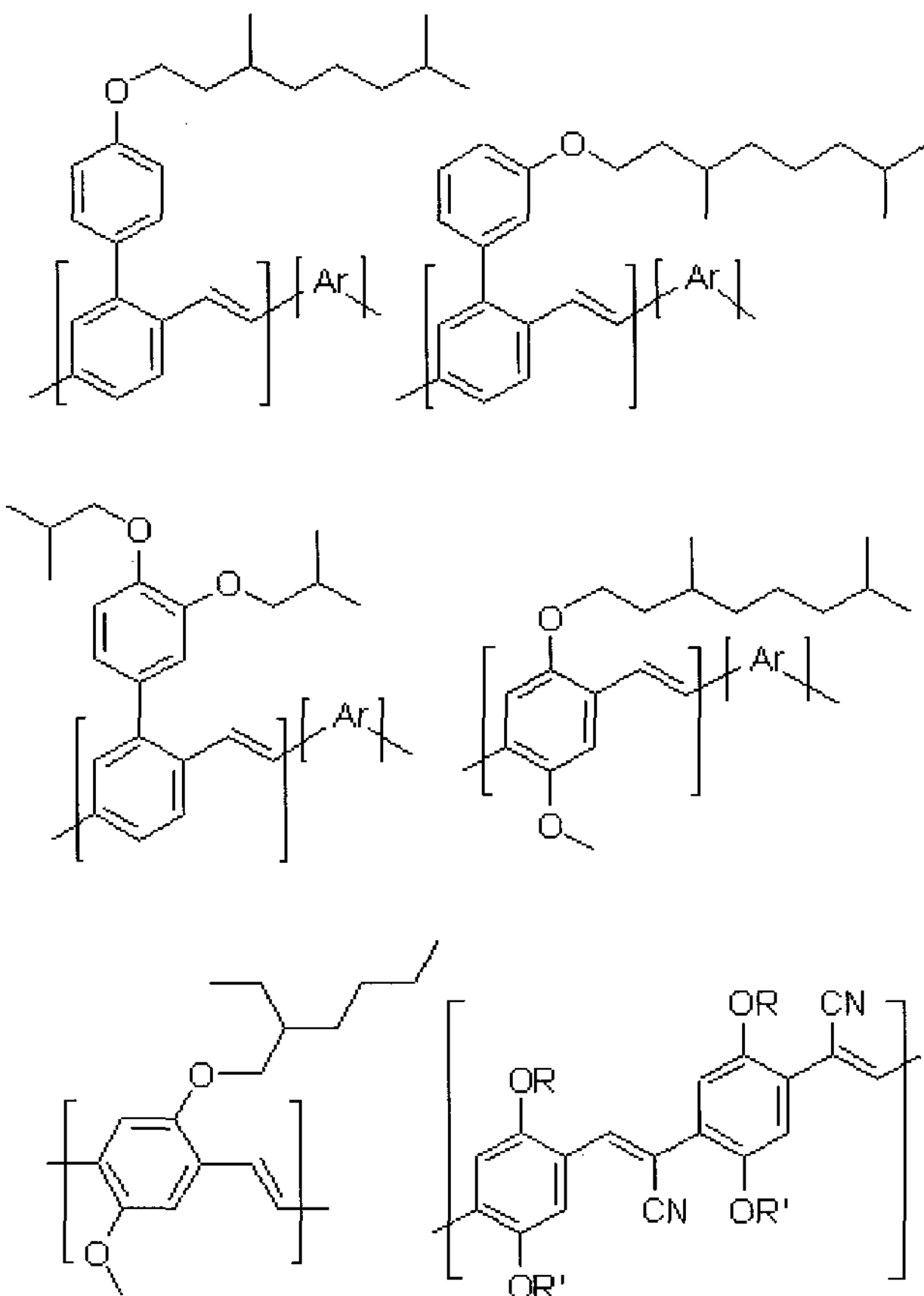
1990년 영국 Cambridge 대학 연구진이 PPV 유도체의 전기장하에서의 황녹색 자체발광을 발표한 이후 이러한 종류의 재료를 합성하고 최적화하기 위한 노력이 급속도로 확산되었다.^[18] 개발 노력은 주로 합성의 용이성 및 공정의 용이성을 갖는 고분자의 개발 쪽으로 이루어 졌으며, 이러한 특성 이외에도 전하 수송체들의 밸런싱과, 전력효율, 구동수명등의 개선 및 발광파장의 변화를 위한 노력도 함께 진행되었다.

PPV 유도체에 관한 합성은 1968년 Wessling 그룹에 의해 처음으로 발표되어졌으나 이 방법은 soluble precursor를 코팅한 후 열제거반응에 의해 박막을 형성해야 하는 등 성막조건이 비교적 까다로와 그 이후 용해도가 높은 고분자량 재료개발쪽으로 연구가 진행되었다. 이러한 노력으로 1991년 Heeger 그룹에 의해 2,5-dialkoxy 형태의 MEH-PPV가 발표되었는데, 이는 최소한 두 개 중 하나의 alkoxy moiety를 길거나 또는 bulky하게(최소한 C4정도) 치환시켜 준 PPV가 xylene, chloroform, THF 등과 같은 일반 유기 용매에 비교적 용해도가 높을 것이라는 힌트를 주었다.^[9] 더욱이, bulky한 alkoxy chain의 도입은 PPV 사슬들이 ordering 되는 현상을 억제하여 EL 파장을 적색쪽으로 이동시키는 효과가 있다는 사실까지도 밝혀지게 되었다. 이로 인해 기존에는 단파장이나 장파장의 EL을 얻기 힘들었던 PPV 계열 물질에서도 황, 녹, 적 등 다양한 색깔을 낼 수 있는 고분자가 발표되었다.^[10-12]

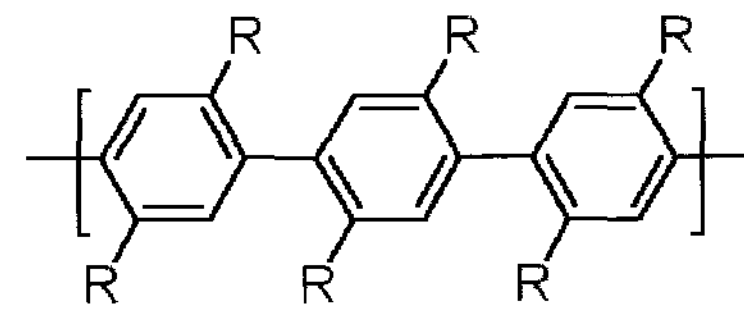
지금까지 발표된 재료 중 대표적인 PPV 계열 재료는 Covion社의 Super Yellow라는 고분자이며, 이 재료는 2.7V에서 100 CD/m², 6V에서 10,000 CD/m²를 내는 등 peak efficiency가 16 Lm/W에 이르며 수명이 100 CD/m²에서 15,000 시간 정도로 얻어지고 있다.

3) PPP 계열 고분자

Poly(1,4-phenylene) (PPP)는 고분자 LED 소자 재료



[그림 4] PPV계 고분자의 구조



[그림 5] PPP계 고분자의 구조

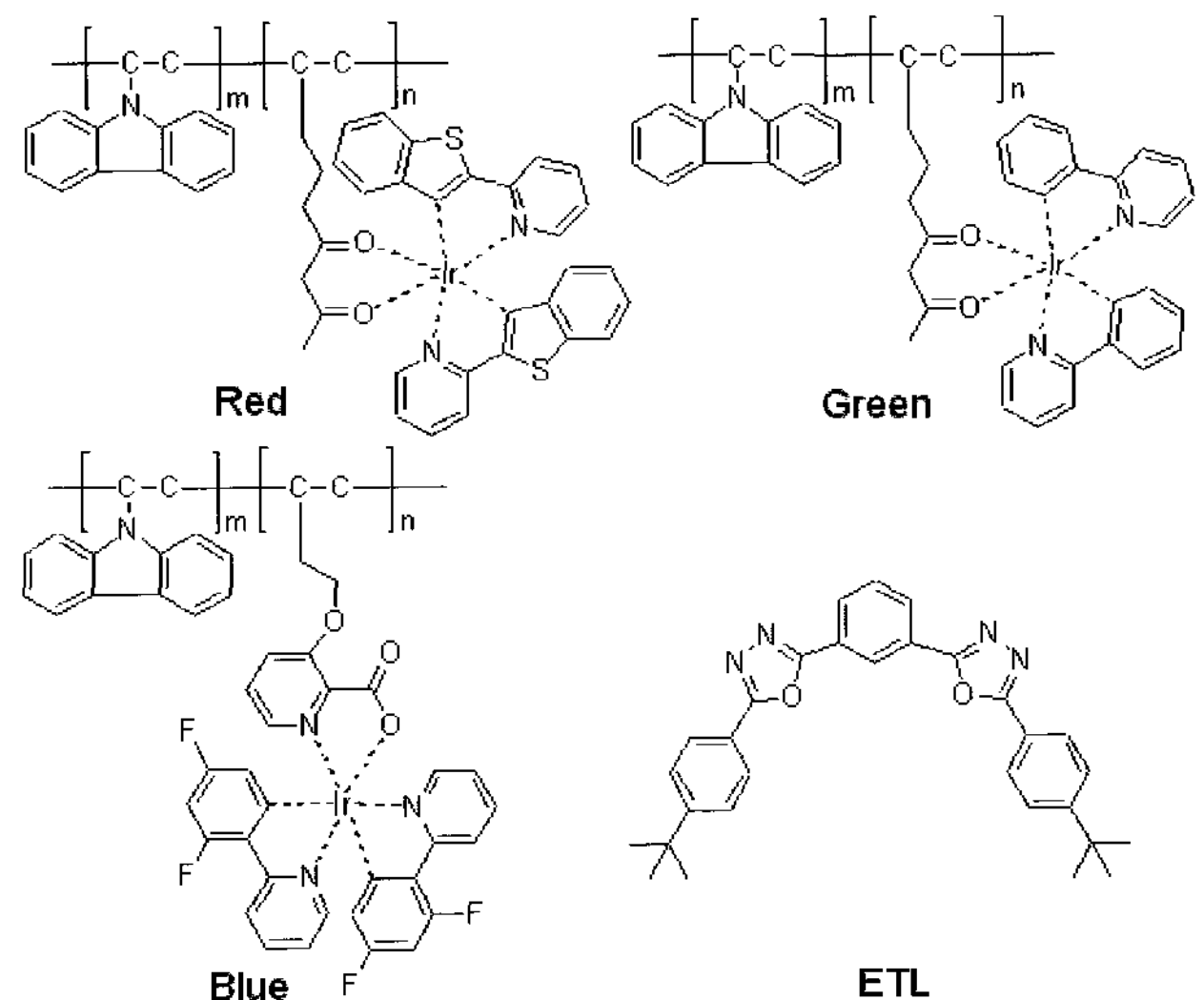
로 사용되어질 수 있는 또 다른 종류의 공액 고분자계인테 분자의 밴드갭이 넓다는 사실 때문에 플루오렌계 고분자와 함께 청색고분자 개발쪽으로 주로 연구진행 되었다.^[13] PPP 개발의 주류도 공정이 용이한 재료의 개발이었는데 PPV와 마찬가지로 PPP 자체의 용해도가 낮아 precursor route에 의한 PPP 합성 및 bulky한 치환체를 도입한 PPP의 합성 방향으로 물질 개발이 이루어졌다.

4) 인광계열 고분자의 개발

이와 같이 다양한 공액 고분자들을 중심으로 많은 연구가 진행된 결과, 고효율 및 장수명을 갖는 재료의 합성이 이루어졌으며, 이로 인해 고분자 EL 소자도 저분자 EL 소자에 거의 뒤처짐 없이 상업화될 수 있을 것이라는 기대감이 무성하였다. 하지만, 앞에서도 언급했듯이 저분자계 EL 재료 쪽으로는 인광이라는 새로운 개념이 덧붙여진 물질들이 발표되면서 기존의 발광효율이 각각 2-3배씩 증가하는 혁신적인 성과가 나오고 있어서, 고분자계 EL 연구와의 갭이 더욱 크게 벌어져 버리는 뜻밖의 상황이 나오고 말았다.

따라서, 인광 개념을 고분자에 도입하기 위한 연구도 시작되었으며, 이로 인해 PVK를 기본 골격으로 사용한 고효율 인광 고분자 시스템이 발표되기에 이르렀다.

아직 초기 단계이긴 하지만, NHK와 Showa Denko의 공동연구로 합성되어진 대표적인 재료들은[그림 6] 합성 인광고분자로는 세계 최초이며 전하의 밸런싱을 위해 ETL 물질을 전체 무게 대비 30% 정도로 혼합하여 사용한다고 발표하였다. 이로 인해, 구동전압은 높지만 고분자 재료의 최고 양자효율인 적: 5.4%, 녹: 7.8%, 청: 2.9%을 기록하게 되었다.^[14]



[그림 6] 인광계열 고분자의 구조

4. 고분자계 유기 EL 소자 안정성에 관한 연구

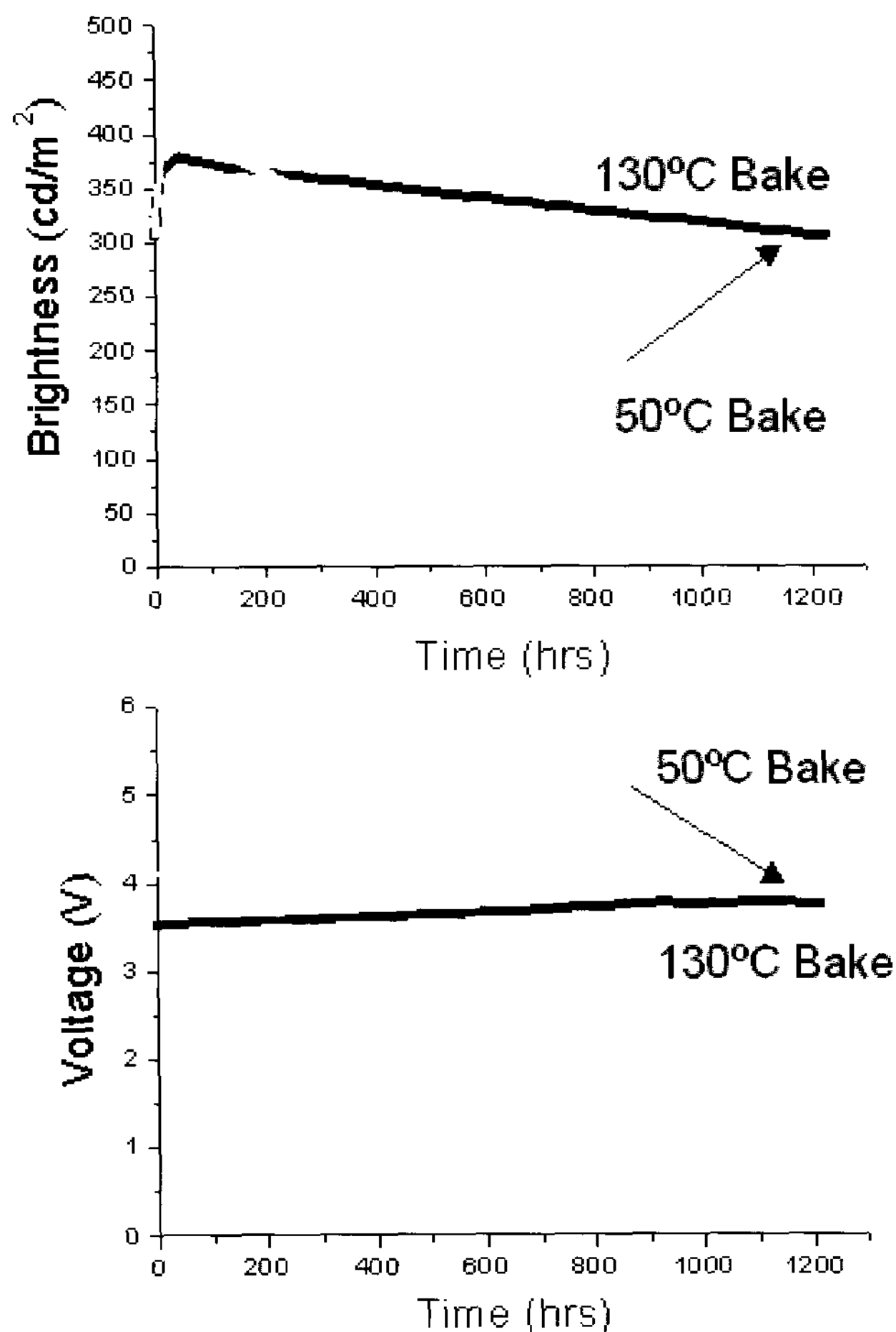
고분자 EL 소자는 저분자 소자에 비해 구조적으로 단순한 것이 장점인 동시에 가장 큰 단점이 될 수도 있다. 저분자 EL 소자의 경우에는 정공주입, 정공수송, 정공-전자의 재결합, 전자수송, 전자주입 등의 기능이 각각 다른 물질들을 적층시켜 어떠한 특정 layer에서의 charge carrier들의 축적(accumulation)이 일어나지 않도록, 도핑을 하거나, 또는 적절한 에너지 준위를 갖는 물질로 대체해 줌으로써 어느 정도 조절이 가능하지만, 고분자 소자의 경우에는 모든 기능이 한 층에서 동시 다발적으로 일어나므로 전하들의 축적에 의한 열화를 막는다는 것이 쉽지 않다.^[15-17] 그럼에도 불구하고 고분자 재료의 수명이 요구 휘도에서 수천시간에 도달하기 위해서는 고분자의 기본적인 열적 특성이 우수해야 할 뿐만 아니라, 사용해 준 용매의 잔류량을 최소화 해야 하며, 전극과 고분자 박막 층간의 계면 특성도 매우 우수해야 한다. 더불어 음극 재료의 증착에 의한 메탈의 침투가 최소한 적게 일어나는 증착 조건을 잡아야 할 것이다.

이러한 노력의 일환으로 세정 프로세스로부터 재료의 정제, 양극재료의 증착 조건의 변화, LEP 이외의 기능성 박막 층의 추가도입등이 논의되었고 이러한 것들이 모두 수명향상에 도움이 된다고 보고되었다.

그 중 수명향상에 가장 큰 효과를 주는 것은 고분자 박막 형성후 잔존 용매의 제거 및 박막간 계면향상을 위한 열처리 조건의 개선이다.^[18] [그림 7]은 상업화 되어 있는 한 녹색 고분자의 수명이 열처리 온도에 따라 얼마나 개선되는지를 단적으로 보여주는 예이다.

[그림 7]에서 보여지듯이 50°C에서 열처리 한 고분자 EL 소자는 시간에 따른 구동전압 상승이 가파르게 일어나며 반감수명도 1000시간정도밖에 되지 않으나 130°C에서 열처리하면 구동전압 상승이 거의 없고, 반감 수명도 2000시간 이상 지속됨을 알 수 있다.

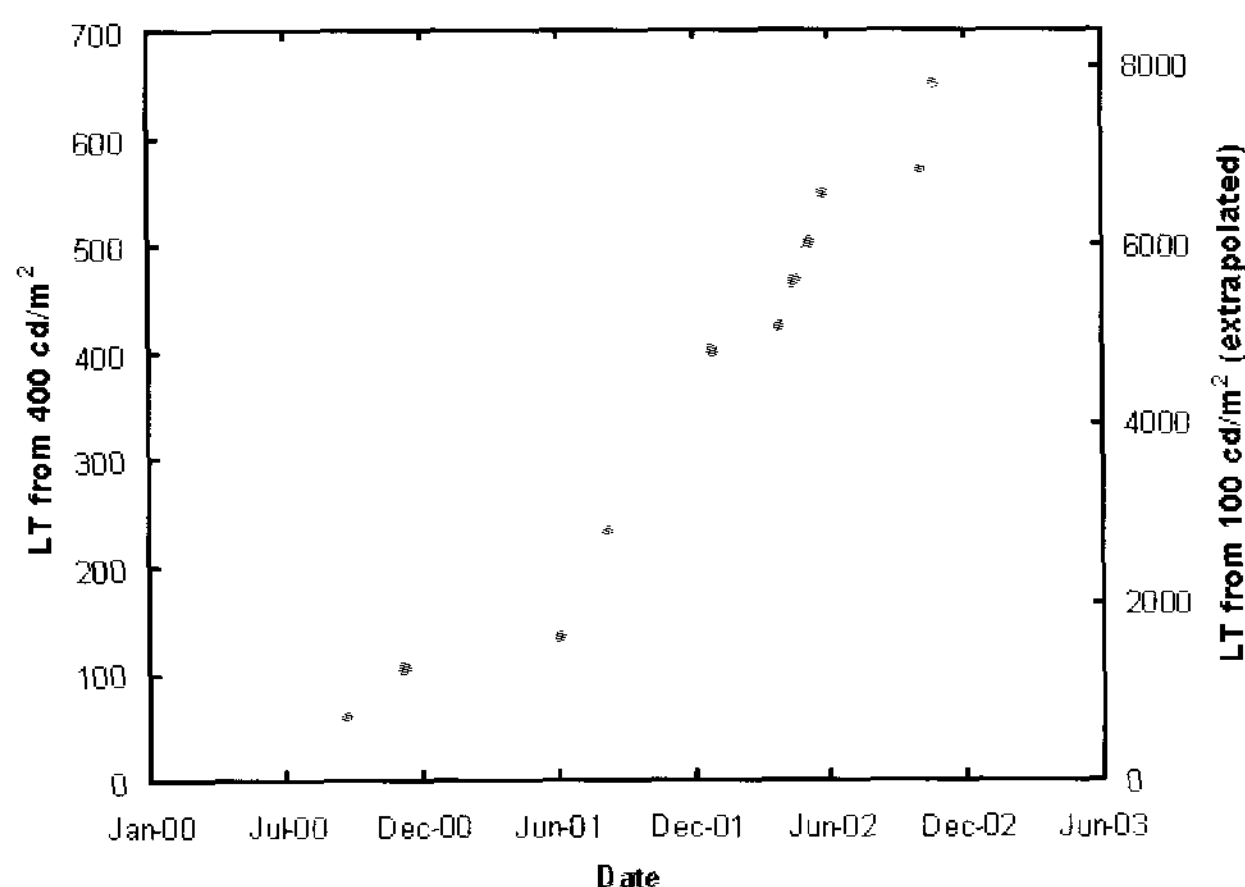
열처리 효과 이외에도 청색고분자의 경우에는 고분자 자체가 soft하여 음극 메탈의 침투가 심각한 수준으로 일어나면 결과적으로 LEP의 열화 등 수명에 직접적인 부작용을 줄 가능성이 높으므로 칼라 패터닝 후 전자수송층이나 홀액 제층을 증착하여 수명을 올린 예도 보고되고 있다.^[18] 또한, 청색발광고분자의 경우에는 에너지 갭이 커서 대부분 LUMO값이 양극메탈의 일함수와 일치하기가 힘들고 이로 인해 전자 주입이 원활하게 일어나기가 힘든 문제가 있다. 이러한 문제의 해결책으로 양극의 구조를 개선한 시스템도 보고되고 있다(예: LiF/Ca/Al).^[19] 또한 PEDOT이 LEP 내에서 생성된 exciton의 annihilation 작용을 유발하는 것과 관련 HTL 특성을 갖는 interlayer를 한층 더 도입하는 것이 수명향상에 도움이 된다는 발표도 있었다. 하지만, 이 방법은 LEP 성막시 HTL 층이 손상될 가능성이 있어 잉크젯 프린팅과 같은 습식방법에 적용되기 힘들며 레이저 열전사법과 같은 건식방법에 의해서나 가능한 성막법이다. 따라서 향후 고분자 EL 소자 제작 방법으로써, 유기박막의 적층화가 가능한 패터닝 기술 연구가 중점적으로 시도되어야 할



[그림 7] Dow의 녹색고분자의 열처리 수명 변화

것으로 보인다.^[20] 이 밖에도 micro-lens를 사용하거나 photonic crystal을 이용, 또는 에어로젤(aerogel)을 이용하여 외부 양자효율을 올려줌으로써 요구휘도를 줄이는 방식으로 수명을 늘릴 수 있다는 제안이 나오는 등 고분자 재료의 수명향상에 관한 연구는 고분자 자체 설계와 합성에 의해서만 해결 되는 것이 아니라 여러가지 보조층이나 디바이스 제조 방법의 개선에 의해서도 가능하다는 쪽으로 진행되고 있다.

이러한 연구 결과들과 함께, 재료업체의 꾸준한 합성 노력



[그림 8] CDT 청색고분자의 수명추이

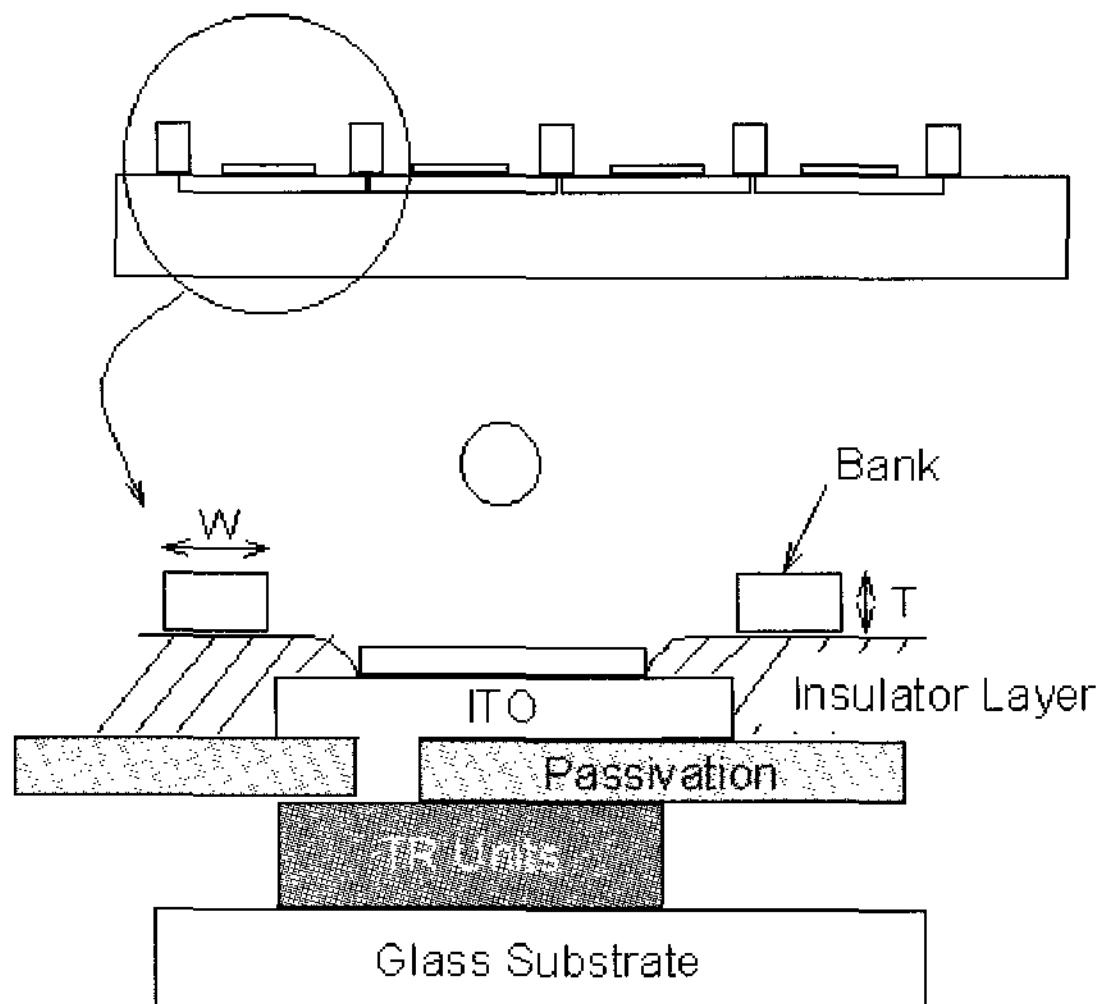
으로, 고분자 EL 소자용 재료 중 가장 취약하다고 생각되던 청색고분자의 수명은 [그림 8]에 보여지듯이 작년 한 해 동안 비약적으로 발전 하였다. 특히, 2002년 Dow社와 CDT社가 공동으로 개발한 청색 고분자의 경우에는 2002년 말 기준으로 반감 수명이 100 CD/m²에서 8000 시간까지으로 증가하게 되었는데, 이는 2000년 1000 시간 정도의 수명이 최고였던 것만을 돌아보면, 비교가 될 수 없을 만큼 진보된 수준이라고 할 수 있다.

5. 고분자계 유기 EL 소자의 패터닝 기술

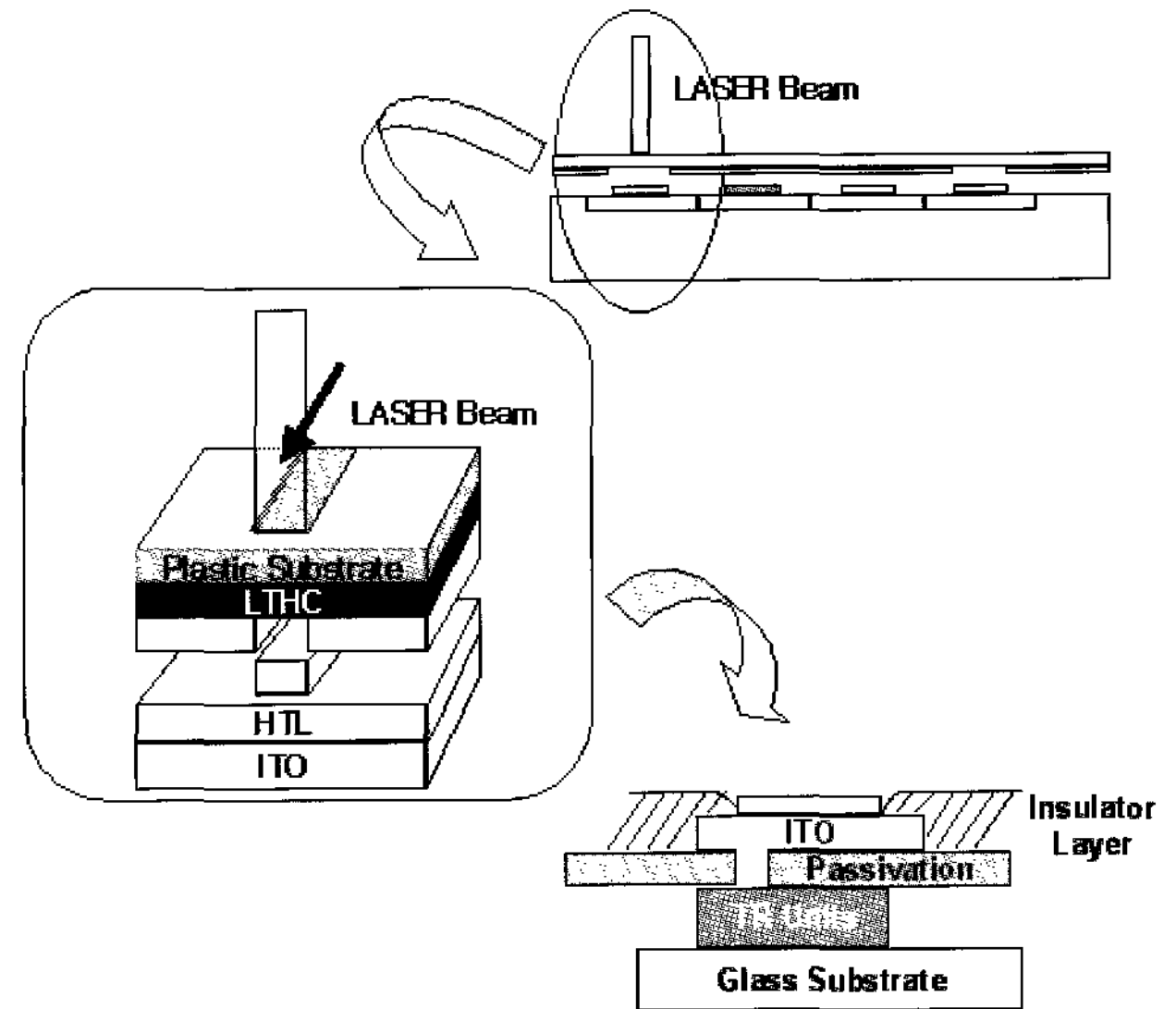
저분자 EL 소자는 Fine Shadow Mask를 이용한 독립 증착법이 보편화 되면서 최근에는 소니의 13인치 AMOELD, 삼성 SDI의 15인치 AMOELD 패널의 발표 등에서 보듯이 점차로 대면적화에 대한 불신도 없어지고 있을 뿐만 아니라, 개발 속도도 해마다 가속되고 있다. 하지만, 고분자 소자는 90년대 초반 스펀코팅을 이용한 대면적화 기술이 총천연색화 기술과 이어지지 못하면서 오히려 저분자계 소자보다도 패터닝 문제에 있어서 낙관적일 수가 없었다.

그럼에도 불구하고, 고분자의 패터닝에 관한 가능성은 끊임없이 주장되어, photolithography와 lift-off에 의한 패터닝 기술,^[21-23] rigid-shadow mask를 이용한 패터닝 기술,^[24-27] 레이저 식각에 의한 패터닝 기술,^[28] micro-stamping에 의한 패터닝 기술 등 수 많은 가능성이 시도되고 개발되었다. 이런 노력 끝에 90년대 후반, 잉크젯 프린팅 방법이 고분자 패터닝 기술의 가장 이상적인 패터닝 기술로써 인식되기 시작하면서 기술의 발전과 함께 상업화 노력이 함께 이루어 지고 있다.^[29,30]

잉크젯 프린팅에 의한 고분자 패터닝 기술은 [그림 8]에 보여지듯이 기존의 AM 기관의 픽셀 양단에 폭 W, 높이 T인 격벽을 올리고 그 사이에 잉크를 떨어뜨려 소자를 구성하는 방법으로써, 사용되어지는 잉크의 용량이 매우 적고, 스펀코팅방법에 비해 얻어지는 셀과 비교해 볼 때 EL 특성이 80% 이상의 수준이라고 알려져 있어 일본의 Toshiba,



[그림 9] 잉크젯 프린팅 방식에 의한 고분자 EL 소자 제작



[그림 10] 레이저 열전사 방식에 의한 고분자 EL 소자 제작

Seiko-Epson, 네덜란드의 Philips 등 많은 대기업에서 연구 개발 하고 있을 만큼, 향후, 상업화에 가장 유력한 패터닝 방법이다. 하지만, 잉크젯 프린팅 방법은 고분자 용액의 휘발성 문제로 증기압이 높은 용매를 선택해야 하므로 잔존 용매에 의한 수명 저하 등의 문제가 기존의 스펀코팅기술보다 심각할 수 있으며, 픽셀 내 균일도 확보가 어렵다는 것이 문제로 지적되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 삼성 SDI에서는 레이저 열전사 방법에 의한 고분자의 패터닝 기술을 개발하였는데 이 방법은 빛-열변환층(Light to Heat Conversion Layer, LTHC)이 포함된 Donor Film에 고분자막을 형성하고 레이저를 가해 기관쪽으로 transfer해 주는 방법이다.

레이저 열전사법은 스펀 코팅특성을 그대로 이용할 수 있으므로 대형화를 하였을 때의 픽셀 내부 균일도는 상당히 높으며, 잉크젯 방법과 달리 격벽을 세우지 않아도 되므로 기관 프로세스상의 잇점이 많다. 또한, 레이저 열전사법은 습식 프로세스가 아닌 건식 방식이므로 필요에 따라 여러 층을 적층할 수 있는 장점을 지녀 수명확보를 위한 보조층 도입에 유리하다. 하지만, 레이저 열전사법은 Donor Film에 코팅해 주는 물질의 cohesion이 높으면 패터닝이 어렵다는 문제가 있어 기존의 LEP를 여러가지 물질과 섞어줘야 하는 어려움이 있다.^[20]

이러한 많은 패터닝 기술 중에, 앞에서 언급한 어떠한 패터닝 방법이 향후 유기 EL 산업을 이끌어 나갈 지는 아직도 예측하기가 힘들며, 그 이유는 연구 개발중인 설비나 공정이 양산으로 가기 위해 수 많은 검증이 필요하기 때문이다.

IV. 맺음말

작년에는 고분자계 유기 EL 소자가 처음으로 실용화되었으며, 또 휴대전화에 저분자계 유기 EL 소자가 본격적으로 채용되었다. 또한 저분자계, 고분자계 모두 총천연색 소자의

실용화도 계획되고 있는 등 2003년은 유기 EL 디스플레이 개발에 있어서 매우 중요한 한 해가 될 것으로 보인다. 현 상황에서는 저분자계 유기 EL 소자의 경우, 재료면에서도 많은 업체가 가담, 혁신적인 진보가 이루어지고 있는 반면 고분자계 소자의 경우에는, 재료 개발을 위한 업체참여 자체가 적고 이로 인해 많은 부분에 있어 저분자계보다 뒤쳐지는 감이 있었다. 그러나 지금은 녹색, 적색 재료를 뒤쫓아 청색재료의 특성도 급속하게 향상되고 있으며 이로써 실용적인 특성을 지닌 3색의 고분자 발광재료가 조기 개발될 것으로 생각되어지는 만큼, 올 한해도 고분자 EL 소자에 거는 기대는 계속될 것 같다. 다만, 고분자 EL 재료 개발에 있어서도 저분자와 마찬가지로 고효율화가 가능한 소자쪽으로의 전환이 있어야 할 것이며 이로 인해 대면적화가 용이한 고분자 EL 소자의 진정한 장점을 살려 나가야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnate, *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. Maackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [4] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- [5] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev.*, **60**, 14442 (1999).
- [6] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **397**, 151 (1998).
- [7] M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **403**, 750 (2000).
- [8] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [9] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
- [10] H. G. Gilch and W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **4**, 1337 (1996).
- [11] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, and W. Kreuder, *Macromolecules*, **32**, 4925 (1999).
- [12] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Vestweber, H. Schenk, and K. Treacher, *Synth. Met.*, **122**, 105 (201).
- [13] D. Gin and V. Conticello, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 217 (1996).
- [14] S. Tokito, M. Suzuki, M. Kamachi, K. Shirane, and F. Sato, *Digest of EL 2002 Meeting*, p.283 (2002).
- [15] T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, and K. Shibata, *Synth. Met.*, **91**, 27 (1997).
- [16] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995).
- [17] A. Aziz, Z. D. Popovic, N. -X. Hu, A. -M. Hor, and G. Xu, *Science*, **283**, 1900 (1999).
- [18] 서민철, 김무현, 진병두, 정준효, 대한민국특허 출원번호 : 2002-0057334.
- [19] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 174 (2001).
- [20] S. T. Lee, J. Y. Lee, M. H. Kim, M. C. Suh, T. M. Kang, Y. J. Choi, J. Y. Park, J. H. Kwon, and H. K. Chung, J. Baetzold, E. Bellmann, V. Savvateev, M. Wolk, and S. Webster, *SID 2002 DIGEST*, p.784 (2002).
- [21] P. F. Tian, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3197 (1997).
- [22] D. G. Lidzey, M. A. Pate, M. S. Weaver, T. A. Fisher, D. D. C. Bradley, *Synth. Met.*, **82**, 141 (1996).
- [23] M. L. Renak, G. C. Bazam, D. Roitman, *Adv. Mater.*, **9**, 392 (1997).
- [24] Y. Kijima, N. Asai, N. Kishii, S. Tamura, *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1222 (1997).
- [25] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2922 (1994).
- [26] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **10**, 79 (1996).
- [27] Y. Iketsu, S. Ootsuki, E. Kitazume, T. Tanaka, E. Nishigaki, K. Mizoguchi, *Proc. SPIE*, 3476 (1998).
- [28] S. Noach, E. Z. Faraggi, G. Cohen, Y. Avny, R. Neumann, D. Davidov, A. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3650 (1996).
- [29] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519 (1998).
- [30] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2660 (1998).