

저분자 인광 유기발광 소자

전순옥, 육경수, 이준엽 (단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과)

I. 서 론

1963년 안트라센 단결정을 이용한 유기발광을 증명된 이후 Organic light-emitting diodes(OLED)에 대한 많은 연구와 개발이 이루어 졌으며^[1] 초창기 단색의 유기발광 소재를 사용한 제품의 출시 이후 휴대폰, TV, 조명에 이르기 까지 다양한 제품 생산 단계에 까지 발전해 왔으며 MP3 플레이어에서 휴대폰, TV로 면적의 대형화가 이루어 지고 있다. OLED를 사용한 휴대 기기와 면적의 대형화는 소비되는 전력과 직접적인 연관성을 가지고 있으며 높은 효율을 가지는 발광 소자의 개발이 요구되고 있다.

OLED 소자는 크게 양극(anode), 정공전달층(hole transport layer), 발광층(emission layer), 전자전달층(electron transport layer) 및 음극(cathode)의 다층 박막구조로 이루어져 있으며 효율적인 전하의 주입을 위하여 정공전달층과 전자전달층을 2개 또는 3개의 박막층으로 다양화 하기도 한다. 발광층의 유기발광 메커니즘은 형광 발광과 인광 발광으로 구분되며 형광 발광은 최대 25%의 내부 양자 효율을 나타내고 있는 반면 인광 발광은 최대 100%의 내부 양자 효율을 구현 할 수 있다. 현재 양산되는 유기발광 소자는 대부분 형광발광물질을 사용하고 있으나, 발광 효율의 개선을 통한 소비전력 감소를 위하여 인광 발광물질의 대체가 절실히 요구되고 있다. 본 논문에서는 OLED 소자에 사용 되는 최근의 인광 유기 발광 재료 및 소자의 개발동향에 대하여 살펴 보고 향후 개발 방향에 대하여 논하고자 한다.

II. 저분자 인광 OLED 소자용 재료

1. 발광층

최근 디스플레이 및 조명용 광원으로서 각광을 받고 있는 유기 전기발광 소자의 효율을 높이기 위하여 인광물질을 많이 이용하고 있으며, 인광을 이용한 전기발광소자의 경우 일중항과 삼중항 엑시톤을 모두 이용할 수 있어 높은 효율을 기대할 수 있다. 현재 녹색, 적색 및 하늘색 계열의 청색 인광 전기발광소자의 경우 내부양자 효율이 100%에 가까운 높은 효율이 보고되고 있지만, 진한 청색 인광 전기발광소자의 경우 현재까지 높은 효율이 구현되지 못하고 있는 상황이다. 인광은 이론적으로 형광 대비 4배의 효율 달성이 가능하다. 일반적으로 여기 상태에서의 일중항 상태와 삼중항 상태의 비율은 1:3으로 형성되며, 형광재료의 경우 일중항 상태만 발광에 이용하고, 인광 재료의 경우 일중항 상태와 삼중항 상태를 모두 발광에 이용할 수 있기 때문에 이론적인 발광 효율의 비율은 형광 재료와 인광 재료가 1:4의 비율이 된다. 그러나 대부분의 유기화합물은 극저온 (77 K)에서는 인광이 관찰되지만 상온에서는 관찰되지 않고, 인광의 여기상태의 lifetime이 최소 수초에서 수시간에 이르기까지 매우 길어 OLED 디스플레이로의 적용이 불가능하다고 여겨져 왔다. 그러나 university of southern california의 Thompson 교수와 Princeton 대학의 Forrest 교수는 원자번호가 큰 이리듐 (Ir) 이나 플래티늄 (Pt) 금속 착물을 사용하면 상온에서도 효율적으로 인광을 얻을 수 있고 여기

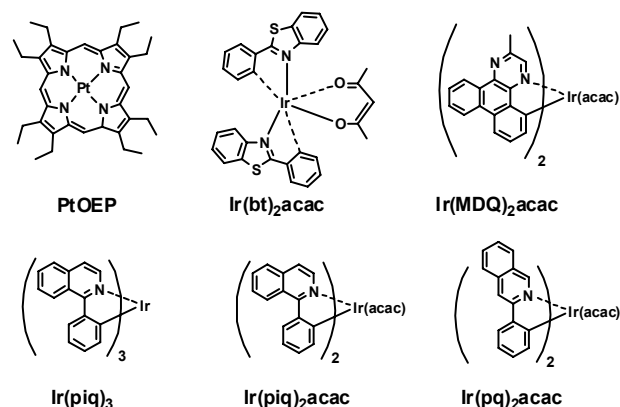
상태에서 μs 수준의 lifetime을 구현할 수 있다고 보고한 이후, 많은 유기화학 및 무기화학 화학자들이 인광에 대한 연구를 하고 있다. 현재까지 보고된 금속으로는 Ir, Pt, Os, Re, Eu, Tb 등을 이용한 유기금속화합물이 알려져 있으며, 리간드의 종류에 따라서 발광 특성이 결정된다. 현재는 Ir계의 효율 및 수명의 안정성이 우수하여 Ir계의 인광화합물이 널리 사용되고 있다^[2-5].

기존의 형광 OLED 소자는 형광 물질인 DCJTB (4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)가 (tris(8-hydroxyquinolato)aluminium) Alq₃ 호스트에 도핑된 구조로 널리 사용되었으나, 효율이 낮고 색특성이 저하되는 단점으로 인하여 새로운 물질이 개발되었으며, 새로운 적색 형광 물질로서 12 cd/A의 높은 효율 및 (0.67, 0.33)의 색좌표를 갖는 적색 형광 물질이 idemitsu사에 의하여 보고되었다. 그러나, 형광재료를 이용한 효율 개선에는 한계가 있으므로, 최근에는 고효율을 위하여 형광물질보다는 인광물질을 적색 발광재료로서 적용하고 있으며, 대표적인 적색 발광 물질은 우수한 색좌표 특성 및 수명 특성을 갖는 (tris(1-phenylisoquinoline) iridium) Ir(piq)₃ 및 (bis(1-(phenyl)isoquinoline) iridium (III) acetylacetonate) Ir(piq)₂acac이다. 상기 도펀트의 경우 (0.67, 0.33)의 색특성을 나타내며 Ir(piq)₂acac의 경우 공정 안정성도 우수한 것으로 알려져 있다. 이 외에도 (iridium(III) bis-(2-phenylquinoline) acetylacetonate) Ir(pq)₂acac 등의 도펀트가 알려져 있으나, 색좌표가 (0.62, 0.38)로서 색특성이 저하되는 단점을 갖는다. 또한 다른 금속을 이용한 적색 도펀트로서 (Pt(II) Octaethylporphine) PtOEP는 매우 우수한 열안정성을 보이고 발광대역폭이 좁아 색순도가 높은 장점이 있으나 긴 인광수명으로 높은 전류밀도에서 삼중항-삼중항 소멸현상이 발생하여 효율이나 휘도가 저하되는 문제점이 있다.

적색 인광 발광 물질의 호스트 재료로서는 기존에 알려져 있는 (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) CBP계열의 호스트의 경우 밴드갭이 넓어 전하의 trapping에 의한 구동전압 상승의 문제점이 있으므로 CBP에 밴드갭이 작고 전자주입 및 수송특성이 우수한 호스트 재료가 적색 인광 발광층에 적용되고 있다. (biphenoxy-bi(8-hydroxy-3-methylquinoline)

aluminium) Balq의 유도체가 저전압 및 고효율 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며, Merck사의 spirobifluorene 계열의 호스트 물질도 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되었다. 최근에는 Zn 계열의 호스트 물질들이 널리 연구되고 있으며, 양자효율 20% 수준의 높은 효율과 장수명을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 새로운 계열의 적색 인광 호스트 물질로서 포스핀 옥사이드 계열의 호스트 물질도 개발되었으며, 특히 낮은 도핑 농도인 1%의 도핑 농도에서 최적의 특성을 나타내 기존의 호스트 물질에 비하여 도펀트의 사용량이 매우 적은 장점을 보였다. 적색 인광소자의 경우 현재 상용화되어 사용되고 있으나, 지속적으로 소비전력 개선을 위한 호스트 및 도펀트 재료의 개발이 필요하다. [그림 1]에 대표적인 인광 적색 발광 물질을 나타내었다.

녹색인광소자에 사용되는 도펀트는 대표적인 녹색 인광 도펀트인 (fac-tris(2-phenylpyridine)iridium) Ir(ppy)₃의 유도체들이 주로 개발되고 있으며, phenylpyridine 단위에 치환체들을 적용함에 의하여 효율이 개선되고 수명이 증가하는 결과가 보고되었다. 녹색 발광재료는 Ir 계열의 화합물들이 다른 금속들보다 안정하며 가장 효율적인 것으로 나타나고 있다. 최근 연구에서는 Ir에 가장 많이 쓰이고 있는 phenylpyridine 리간드에 cyclic alkene 치환기를 적용하여 안정성과 효율을 개선한 도펀트로서 (tris(2-(1-cyclohexenyl)pyridine)iridium) Ir(chpy)₃와 (tris(2-(3-methyl-1-cyclohexenyl)pyridine)iridium) Ir(mchpy)₃ 물질이 개발되었다. 호스트인 CBP와 소자를 제작하였때 양자



[그림 1] 적색 인광 발광 도펀트

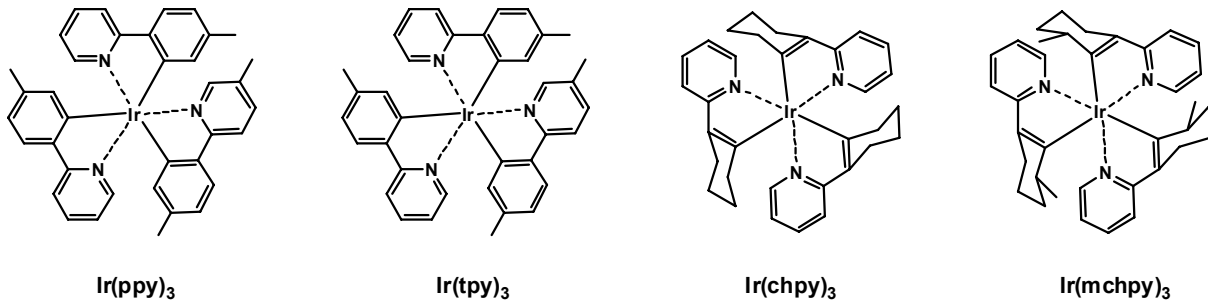
효율 14.6%를 갖는 Ir(ppy)₃에 비하여 Ir(chpy)₃와 Ir(mchpy)₃가 각각 18.7% 와 17.1%의 양자 효율을 보이며, 3.4V의 낮은 구동전압을 가지고 있다. 이러한 효율 증가는 rigid하며, bulky한 cyclic alkene의 치환기로 인하여 구조적 안정성이 증가하는 것에 기인한다¹⁶⁾. 특히 상기의 도펀트들은 기존의 녹색 인광 도펀트에 비하여 넓은 스펙트럼 범위를 포함하고 있기 때문에 조명용 소자에 적합한 녹색 물질로 알려져 있다.

녹색인광용 호스트 물질로서는 기존의 CBP가 가장 널리 사용되어져 왔으나, 열적 안정성이 저하되고, 수명이 짧으며, 정공방지층을 사용해야 하는 단점이 있기 때문에 이를 개선하여 전자주입 및 이동 특성이 우수한 호스트로서 Merck사의 spirobifluorene 계열의 물질이 개발되어 우수한 효율 및 수명 특성을 나타내는 것으로 보고되었다. 또한 포스핀 옥사이드와 방향족 아민 단위를 모두 포함하는 호스트 물질도 개발되어 녹색 인광 소자에서 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나, 녹색 인광 소자의 수명은 형광녹색소자에 비하여 저하되고 있으므로, 수명 개선을 위한 호스트 및 도펀트 재료의 추가 개발이 필요하다. 특히 엑시톤의 누설을 방지할 수 있는 바이폴라 호스트 재료의 개발이 요구된다. [그림 2]에 대표적인 녹색 인광 물질을 나타내었다.

청색 인광 소자를 개발하기 위해서는 440 ~ 460 nm 사이의 발광과장을 갖는 진청색의 청색 인광 도펀트 재료의 개발이 필요하며, 청색 인광 도펀트의 발광 특성을 최대화하기 위한 높은 삼중항 에너지를 갖는 호스트 재료의 개발이 요구된다. 청색 인광 도펀트 물질로서는 기존의 FIrpic 및 Fir6로 알려져 있는 도펀트가 주로 사용되어져 왔으나, FIrpic 및 Fir6는 색좌표의 y 값이 0.20 이상으로

하늘색 계열의 색특성을 보이고 있기 때문에 디스플레이용 청색 인광 도펀트로서는 부적합한 단점을 갖는다. 이를 개선하기 위하여 최근 진청색의 색특성을 보이는 도펀트 물질들이 많이 개발되었으며, 대표적인 물질로서는 tris((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine) iridium) FCNIr이 있다. FCNIr은 phenylpyridine 리간드 유도체를 리간드 구조로 포함하고 있는 도펀트 물질로서 phenylpyridine 구조의 phenyl 단위에 강한 전자 받게인 F와 CN 치환기를 도입하여 진청색을 구현하고 있다. 색좌표의 x 및 y 값이 0.15 이하의 값을 나타내고 있으며, mCP 호스트와 발광층을 구성시 9%의 양자효율과 11 cd/A의 전류 효율을 구현하였다. 이 외에도 카벤 계열의 리간드를 포함하고 있는 청색 인광 도펀트도 알려져 있으며, pyrazole유도체를 리간드로 포함하는 Ir 계열의 청색 인광 도펀트도 (0.16, 0.11)의 색좌표를 갖는 것으로 보고되었다.

청색 인광 호스트 물질로서는 카바졸 계열, silane 계열, 그리고 포스핀옥사이드 계열 등 다양한 종류의 호스트들의 개발이 이루어지고 있다. 청색 인광 소자에서 가장 널리 쓰이는 호스트는 적색 녹색 인광 구조에서도 가장 많이 쓰이는 CBP와 유사한 구조로 (N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene) mCP가 있으며 인광 도펀트로서 색좌표가 (0.17, 0.34)를 갖는 하늘색의 FIrpic을 사용하였을 경우, 외부 양자효율 20%가 구현되었다⁷⁻⁹⁾. 또한 밴드갭이 4.1eV인 silicon 계열의 호스트 물질인 UGH2와 UGH3를 Fir6와 도핑하여 소자를 제작한 결과 양자효율이 13.9% 및 (0.16, 0.26)의 색특성을 나타내었다. Silane 계열의 호스트 물질이 넓은 밴드갭으로 인하여 호스트와 도펀트 사이의 전하가 trapping 되는 현상이 강하게 나타남에도 불구하고 상대적으로 좋은 효율이 구현되었다. 실리콘 단위



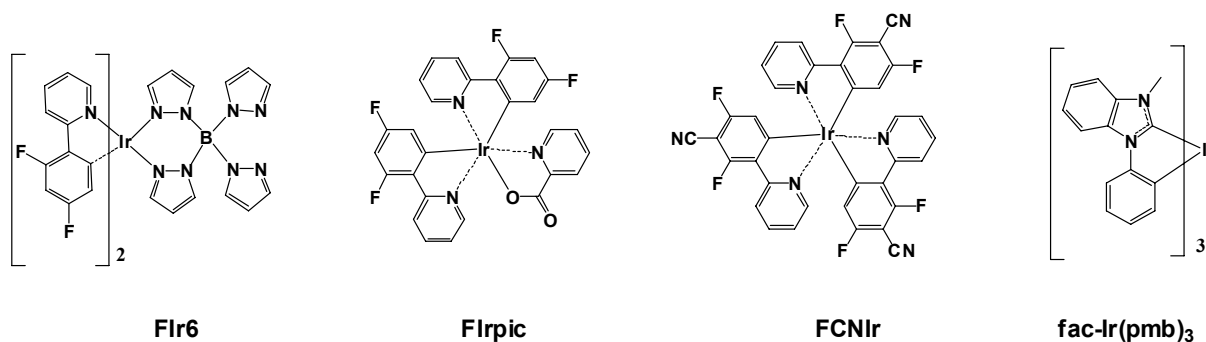
[그림 2] 녹색 인광 발광 도펀트

와 카바졸 단위를 조합한 호스트 물질도 개발되었으며, 높은 삼중항 에너지로 인하여 진청색 인광 도펀트로의 에너지 전달이 효과적인 것으로 보고되었다. 최근에는 포스핀 옥사이드 계열의 청색 인광 호스트 물질이 개발되었으며, spirobifluorene 구조에 포스핀 옥사이드 단위를 도입하여 청색 인광 소자의 호스트로 적용하여 19.1%의 높은 양자효율을 구현하였다. 또한 바이폴라 특성을 갖는 호스트 물질로서 fluorene 구조에 방향족 아민 단위와 포스핀 옥사이드 단위를 동시에 포함하는 호스트 재료를 개발하여 청색 인광 소자에서 높은 효율을 얻었다. 그러나, 현재 진청색 소자에 적용할 수 있는 호스트 재료는 매우 제한적이며, 따라서 다양한 청색 인광 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다. 특히 청색 인광 소자는 효율 및 색특성 뿐 아니

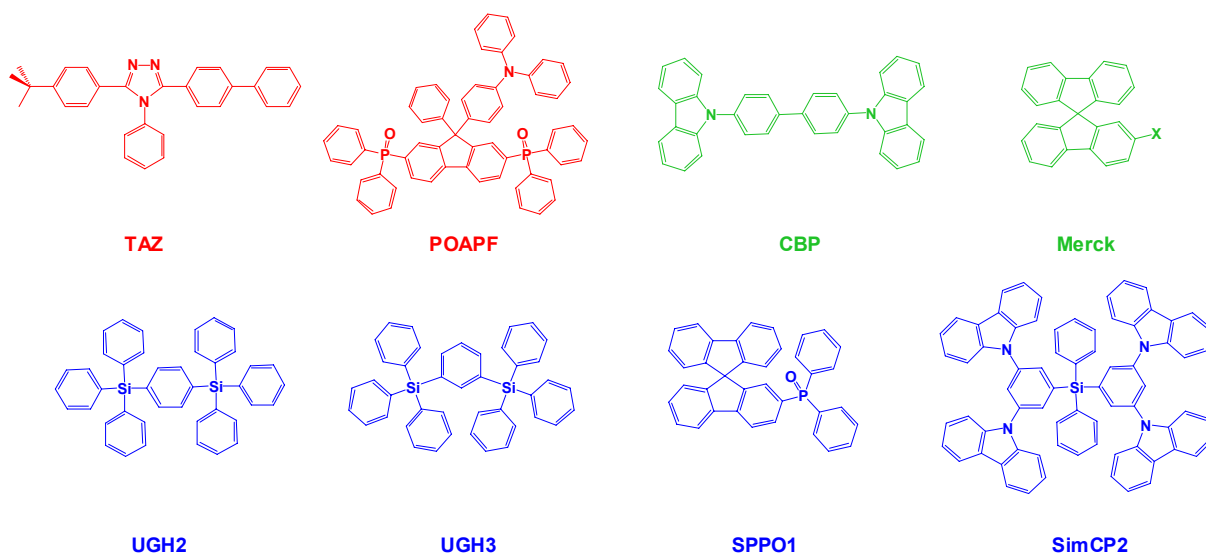
라 수명 측면에서의 개선이 필요한 상황이므로, 다양한 안정성이 우수한 호스트 재료의 개발이 필요하다. [그림 3]에 대표적인 청색 발광 물질을 나타내었으며, [그림 4]에는 다양한 인광 호스트 재료의 구조를 나타내었다^[10].

2. 전하수송 및 엑시톤 방지층

인광 소자의 효율 향상을 위해서는 발광층의 개발 뿐 아니라 정공수송층 및 전자수송층 물질의 개발이 필요하며, 일반적으로 삼중항 에너지가 높은 정공수송층 및 전자수송층 물질을 이용하여 높은 효율 구현이 가능하다. 형광 소자와는 달리 인광소자는 삼중항 상태에서 발광을 하게 되며, 발광층 주변의 전하수송층의 삼중항 에너지가 낮을 경우 발광층의 삼중항 엑시톤이 전하수송층으로 전



[그림 3] 청색 인광 도펀트 재료



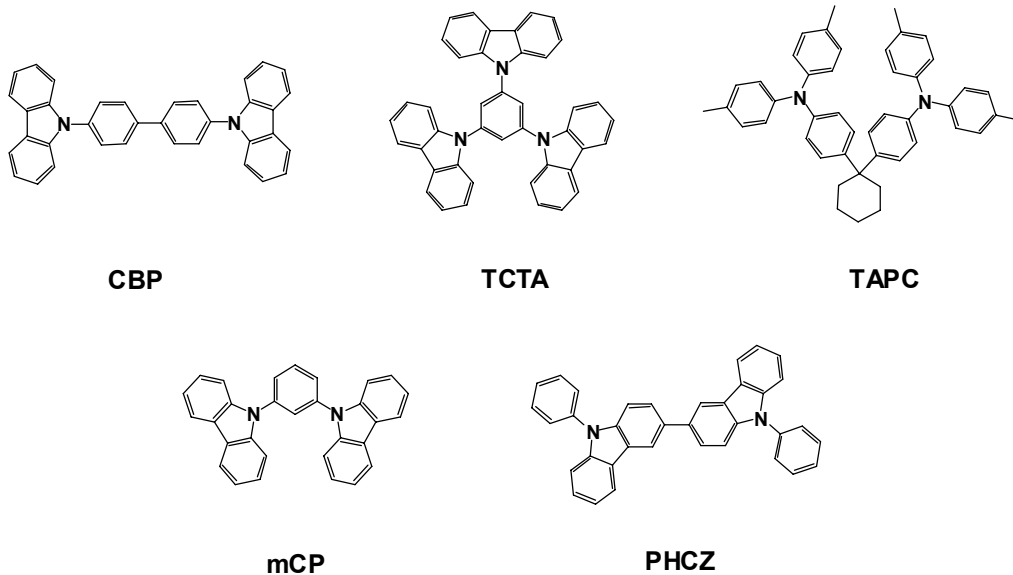
[그림 4] 인광소자의 대표적인 인광 호스트 재료

달되어 엑시톤이 소멸되는 현상이 나타나게 되므로 효율이 감소하게 된다. 특히 삼중항 엑시톤의 여기상태의 lifetime이 0.1 ~ 100 μ s로서 길기 때문에 엑시톤의 확산 거리가 최대 100 nm 로 알려져 있다. 따라서 인광 소자에 사용되는 전하수송물질은 삼중항 엑시톤의 소광을 막기 위하여 형광소자에 사용되는 전하수송물질에 비하여 높은 삼중항 에너지를 요구하며, 전하수송의 역할과 엑시톤 방지의 두가지 역할을 동시에 하게 된다.

인광소자의 정공수송 및 엑시톤 방지층은 전극 또는 정공주입층으로부터 주입된 정공을 인광발광층으로 전달하는 역할을 하게 되며, 원활한 정공주입을 위하여 정공수송층의 highest occupied molecular orbital (HOMO)은 정공주입층과 발광층 물질의 중간 정도에 해당되는 에너지 준위를 가져야 한다. 또한 발광층으로부터 정공수송층으로의 전자의 누설을 막기 위하여 진공 준위에 가까운 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지 준위를 가져야 하며, 발광층의 삼중항 엑시톤의 누설 및 소광 현상을 방지하기 위하여 발광층에 비하여 높은 삼중항 에너지를 가져야 한다. 삼중항 에너지가 높으면서 정공전달 특성이 우수한 정공수송물질로서는 CBP, (4,4',4''-tris-(*N*-carbazolyl)triphenylamine) TCTA, (1,1-bis[4-*N,N*-di(4-tolyl)amino]phenyl]cyclohexane) TAPC, mCP, (9,

9'-diphenyl-9H,9'H-3,3'-bicarbazole) PHCZ 등의 물질이 알려져 있으며, 이러한 물질들은 2.5 eV 이상의 높은 삼중항 에너지로 인하여 녹색 인광 소자에서 양자효율 20%의 높은 효율을 구현할 수 있으며, 인광 소자의 단점인 높은 휘도에서의 효율 감소 현상을 해결하여 고휘도에서도 우수한 효율을 구현할 수 있다.

[그림 5]에 인광 소자에 주로 사용되는 정공수송 및 엑시톤 방지층 물질을 나타내었다. CBP, TCTA, mCP 등의 물질들은 단독으로 정공수송 및 엑시톤 방지층으로 사용이 어렵고, 일반적으로 (*N,N'*-bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) NPB 등의 물질과 이층 구조로 적용해야 정공주입을 원활히 할 수 있다. 일반적으로 널리 사용되고 있는 정공수송물질인 NPB의 경우에는 단층으로 사용할 수 있으나, 삼중항 에너지가 2.3 eV로 적색 인광소자에는 적용이 가능하고 녹색 및 청색 인광소자에서는 낮은 삼중항 에너지로 인하여 삼중항 엑시톤의 소광 현상이 발생하여 효율이 감소하게 된다. 현재까지 인광소자 적용을 위한 다양한 정공수송물질이 개발되어 높은 효율이 보고되고 있으나, 카바졸 유도체들의 경우 안정성이 저하되는 문제점으로 인하여 수명개선을 위한 새로운 재료 개발이 요구되고 있으며, 특히 색좌표 y 값이 0.15 이하를 갖는 진청색 인광 발광소자의 효율 개선을 위해서는

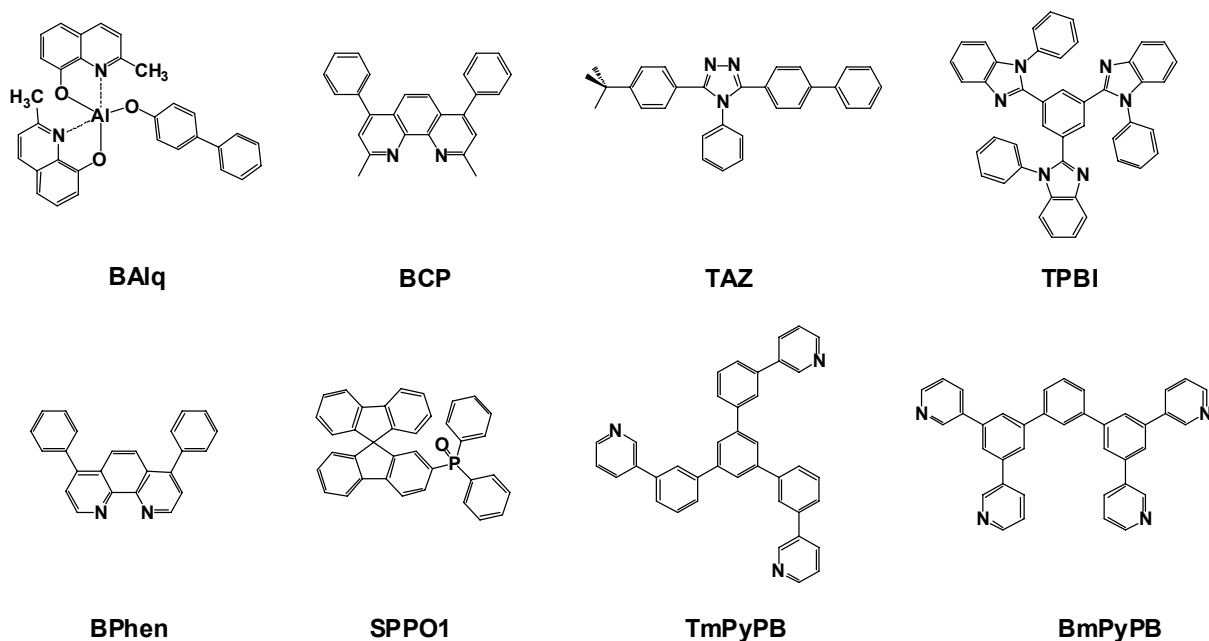


[그림 5] 인광소자에 사용되는 높은 삼중항 에너지를 갖는 정공수송 및 엑시톤 방지층 물질

삼중항 에너지가 2.8 eV 이상인 높은 삼중항에너지를 갖는 정공수송층 물질의 개발이 요구되고 있다.

인광소자의 전자수송 및 엑시톤 방지층 물질은 정공방지층으로 널리 알려져 있으며, 기존의 전자수송층 물질과 동일하게 전극으로부터 발광층으로의 전자의 전달을 원활하게 하기 위하여 전자주입에 적합한 LUMO 에너지 준위를 가져야 하며, 발광층으로부터 누설되는 정공을 제어하기 위하여 큰 HOMO 에너지 준위를 가져야 한다. 특히 인광 발광소자에 사용되는 호스트 물질의 HOMO 에너지 준위는 기존의 형광소자에 사용되는 호스트에 비하여 큰 값을 갖기 때문에 정공의 누설 방지를 위한 큰 HOMO 에너지 준위가 요구된다. 또한 정공수송층과 유사하게 발광층의 삼중항 엑시톤이 확산에 의하여 전자수송층으로 누설되어 소광되는 현상이 발생하기 때문에 엑시톤의 소광 현상을 방지하기 위하여 높은 삼중항 에너지를 가져야 한다. 기존에 전자수송층으로 널리 사용되는 Alq₃의 경우에는 삼중항 에너지가 2.0 eV로 낮은 값을 보이기 때문에 인광소자의 전자수송층으로 적용하기 어려우며, 삼중항 에너지가 높은 Balq, (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) BCP, (3-(biphenyl-4-yl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole) TAZ, (2,2',2''-(1,3,5-phenylene)

tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)) TPBI, (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) Bphen 등이 전자수송층으로 널리 사용되어 왔다. Balq의 경우에는 인광소자에 널리 적용되어 왔으나, 낮은 삼중항 에너지로 인하여 적색 소자에서는 우수한 특성을 보이나, 녹색 소자에서는 삼중항 엑시톤 소광 현상에 의하여 효율이 감소하는 단점이 있다. Bphen의 경우에는 이동도가 우수한 전자수송층 물질로 알려져 있으며, 녹색 인광 소자에서 높은 효율 및 낮은 구동 전압을 얻을 수 있다. 그러나, 이들 전자수송층의 삼중항 에너지는 청색 인광소자에 적용하기에는 어려운 단점이 있으므로 삼중항 에너지가 높은 전자수송층 물질로서 (2-diphenylphosphine oxide-9,9'-spirobifluorene) SPPO1, (1,3,5-tri(*m*-pyrid-3-yl-phenyl)benzene) TmPyPB, (1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene) BmPyPB 등의 물질이 개발되었으며, 이러한 물질들은 삼중항 에너지가 2.7 eV 이상으로서 기존의 전자수송층에 비하여 높은 삼중항 에너지를 가지고 있으며, 이에 따라 인광소자에서 높은 효율이 구현되었다. 특히 TmPyPB의 경우에는 하늘색 계열의 인광소자에서 양자효율 20% 이상의 높은 효율을 얻을 수 있었다^[11-17]. [그림 6]에 인광소자에 사용되는 전자수송 및 엑시톤 방지층 물질의 구조를 나타내었다.



[그림 6] 인광소자에 사용되는 높은 삼중항 에너지를 갖는 전자수송 및 엑시톤 방지층 물질

III. 저분자 인광 OLED 소자 구조

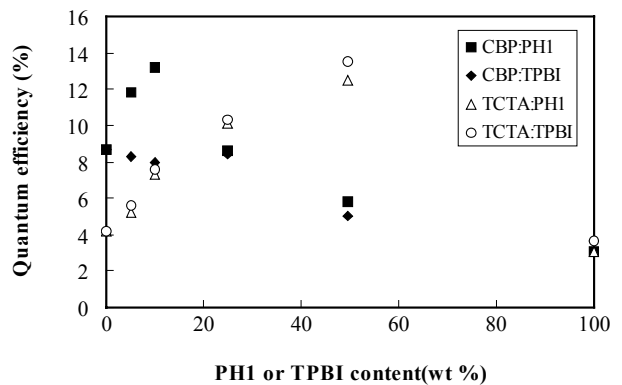
저분자 인광 OLED 소자의 효율은 앞서 언급한 발광재료 및 전하수송층 재료에 의하여 크게 좌우되나, 재료 뿐 아니라 소자구조와도 밀접한 관련을 가지고 있으므로 효율을 향상시키기 위한 다양한 소자구조의 개발이 진행되어 왔다. 인광소자의 효율은 삼중항 엑시톤의 소광 현상에 의하여 크게 좌우되므로 소자 구조 측면에서의 개발은 주로 발광층에서의 삼중항 엑시톤의 소광을 최소화하여 효율을 개선하는 방향으로 진행되어 왔다.

소자 구조 측면에서 효율 개선을 위하여 가장 널리 사용한 방법은 기존의 형광소자의 정공수송층 및 전자수송층을 단층 구조에서 이층 구조로 적용하여, 기존의 전하수송층과 삼중항 에너지가 높은 전하수송층(엑시톤 방지층)을 동시에 사용하였다. 엑시톤 방지층을 발광층과 접촉하는 층에 추가적으로 사용하여 발광층의 삼중항 엑시톤의 소광을 방지하였다. 그러나, 최근에는 높은 삼중항 에너지를 갖는 물질을 단독으로 정공수송층 또는 전자수송층으로 적용하여 기존의 형광소자와 동일한 구조로 일반적으로 소자를 구성하고 있다.

인광소자의 효율 개선을 위해서는 엑시톤 소광 방지 뿐 아니라 형광소자와 동일하게 발광층에서 정공과 전자의 균형을 유지하는 것이 중요하며 이를 위한 다양한 소자 구조의 개발이 진행되어 왔다. 널리 알려진 방법으로는 발광층의 호스트 구조의 기존의 하나의 호스트 구조를 적용하지 않고 두 개의 호스트를 조합하여 발광층을 구성하는 혼합 호스트 구조이다^[18-20]. 일반적인 호스트의 경우 정공수송특성이 강하거나, 전자수송특성이 강하여 전하의 균형을 조절하기 어려운 반면에 발광층에 혼합 호스트 구조를 적용하게 되면 정공과 전자의 수송특성을 모두 가질 수 있으므로 전하의 균형을 조절할 수 있어 효율을 개선할 수 있다. 혼합 호스트 구조에 사용되는 호스트 구조는 정공수송 특성을 갖는 호스트와 전자수송 특성을 갖는 호스트를 조합하여 사용하는 것이 일반적이다. 대표적으로 정공수송 특성을 갖는 TCTA 호스트와 전자수송 특성을 갖는 TPBI를 혼합 호스트 구조로 적용할 경우 효율이 향상되는 결과가 보고되었다. 혼합 호스트 구조는 효

율 개선뿐 아니라 인광 소자의 문제점의 하나인 고휘도에서의 효율 감소를 방지하는데도 효과적이며, 기존의 단일 호스트에 비하여 고휘도에서의 효율 감소가 현저히 저하되는 결과를 얻을 수 있었다. 기존의 단일 호스트 구조 적용시 발광 영역이 정공수송층 또는 전자수송층 쪽으로 치우치는 반면에 혼합 호스트 구조 적용시에는 넓은 발광 영역을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 단위 부피당 엑시톤 밀도가 감소하며 고휘도에서의 삼중항 엑시톤 소광이 감소하게 된다. 또한 인광 소자에서의 문제점인 발광층으로부터 전하수송층으로의 전하 누설 현상이 감소하게 되며, 특히 전자가 발광층으로부터 정공수송층으로 누설되는 현상을 억제하여 고휘도에서의 휘도 감소를 제어할 수 있다. 혼합 호스트 구조는 구동 전압 측면에서도 효과적인 것을 알려져 있다. 혼합 호스트 구조를 적용한 소자의 대표적인 소자 특성을 [그림 7]에 나타내었다.

혼합 호스트 구조와 함께 전하의 균형을 조절하기 위하여 적용되는 구조는 이층 구조의 발광층 구조이다. 이층 구조의 발광층 구조는 정공수송층과 접한 발광층에는 정공수송 특성을 갖는 호스트를 적용한 발광층을 사용하고, 전자수송층과 접한 발광층에는 전자수송 특성을 갖는 호스트를 포함하는 발광층을 사용하는 구조이다. 이층 구조의 발광층 구조의 정공의 주입과 전자의 주입을 모두 개선할 수 있는 장점을 가지고 있으며 이에 따라 발광층에서의 정공과 전자의 균형을 조절하여 높은 효율을 얻을 수 있다. 그러나, 이층 구조의 발광층 구조는 정공과 전자

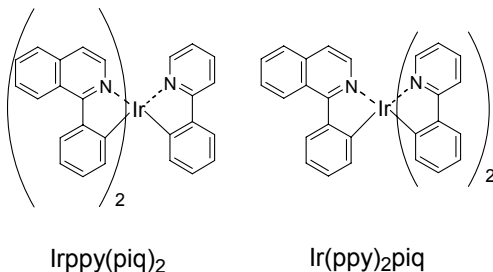


[그림 7] 혼합 호스트 구조를 포함하는 인광 녹색 소자의 호스트 조성에 따른 양자 효율

의 재결합이 두 발광층의 계면에서 주로 나타나게 되는 문제점이 있으며, 계면에서의 엑시톤 밀도가 높아 삼중항-삼중항 소멸 현상에 의하여 고휘도에서의 급격한 효율 감소가 나타나게 된다. 녹색 인광 소자에서 TCTA를 호스트로 사용한 발광층과 TAZ를 호스트로 적용한 발광층을 이층 구조로 사용하여 77 lm/W의 높은 효율을 얻을 수 있었다.

삼중항 엑시톤을 속박할 수 있는 삼중항 엑시톤 속박 구조도 발광층 내의 전하의 균형과 삼중항 엑시톤 속박을 통하여 효율을 개선할 수 있는 방법이다. 삼층 구조의 발광층에 삼중항 에너지가 높은 발광층을 바깥층에 적용하고 삼중항 에너지가 낮은 발광층을 가운데 발광층으로 적용하여 전하 및 삼중항 엑시톤이 발광층의 가운데에 속박 되도록 하여 효율을 개선할 수 있다. 이 구조는 전하의 누설을 방지하여 소자의 수명 향상에도 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.

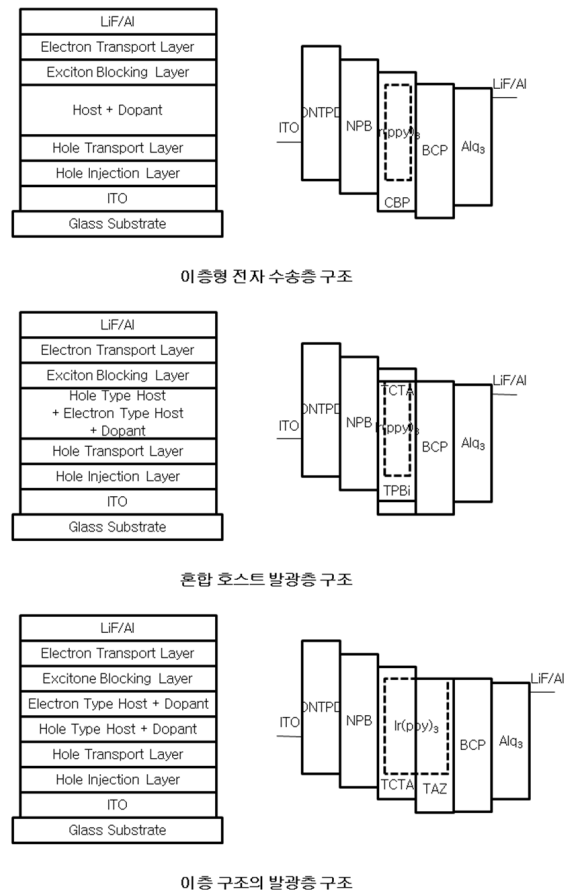
효율적인 에너지 전달을 할 수 있는 소자 구조도 인광 소자의 효율 증가에 있어서 효과적이며, 적색 인광 소자의 효율 향상을 위하여 호스트와 적색 인광 도펀트로 에너지 전달을 원활하기 위한 sensitizer로 녹색 인광 도펀트를 적용한 구조에서 효율 증가가 관찰되었다. 호스트로부터 적색 도펀트로 에너지 전달이 어려운 발광층에 녹색 도펀트를 sensitizer로 적용함으로써 호스트로부터 녹색 도펀트로 에너지 전달이 효율적으로 일어나고, 다시 녹색 도펀트의 에너지가 적색 도펀트로 전달되어 호스트로부터 적색 도펀트로의 에너지 전달이 효율적으로 일어나게 된다. 이러한 순차적인 에너지 전달의 개념은 하나의 인광 도펀트 물질의 구조에 적용한 예도 보고되고 있으며,



[그림 8] 분자자체내의 에너지 전달 특성을 나타내는 적색 인광 도펀트 물질

도펀트 내에 녹색 리간드 단위와 적색 리간드 단위를 동시에 갖는 인광 도펀트 물질을 사용할 경우 호스트 물질로부터 녹색 리간드로 에너지가 전이되고, 녹색 리간드의 에너지가 분자 내에서 적색 리간드로 전달되어 적색 발광만이 관찰되며, 기존 적색 인광 도펀트에 비하여 적색 인광 소자의 효율이 증가하였다. [그림 8]에 분자자체내의 에너지 전달을 이용하는 도펀트의 대표적인 구조를 나타내었다.

이 외에도 발광층의 위치에 따라 순차적으로 도핑 농도를 조절하는 경사형 도핑 구조, 호스트 조성을 순차적으로 조절하는 발광층 구조 등이 보고되었으며, 효율 증가에 있어서 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 상기의 구조들은 공정적으로 구현하기 어려운 측면이 있어 실용화에는 어려움이 있다. 위에 설명한 다양한 소자의 구조를 [그림 9]에 정리하여 나타내었다.



[그림 9] 고효율 구현을 위한 다양한 인광 소자의 구조

IV. 맺음말

최근의 인광 OLED소자를 위한 재료 및 소자 구조의 개발동향에 대하여 살펴 보았다. 현재에도 OLED를 이용한 제품이 속속들이 출시 되고 있지만 OLED 응용 분야의 하나인 디스플레이 분야에서 제품의 모바일 기기 탑재와 대형화가 진행됨에 따라서 소비 전력과 수명이 가장 큰 이슈이다. 소비 전력을 개선을 위하여는 인광 유기 발광재료의 사용이 불가피 하며 수명과 효율 측면에서 상용화되어 있는 적색 인광 물질이나 상용화에 근접해 있는 녹색 인광 물질보다는 개발 단계에 있는 진청색 인광발광 발광물질에 대한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 특히 청색 인광소자의 경우 진청색을 낼 수 있는 도펀트 물질 및 이를 위한 호스트 물질이 많이 개발되어 있지 않아 이에 대한 개발이 시급히 요구된다. 또한 발광 물질의 개발 뿐만 아니라 높은 삼중항 에너지를 가지며 안정성을 갖는 전하전달 물질에 대한 개발과 소자의 구조 개선도 필요하며, 이러한 연구개발이 종합되어야 상용화 가능한 인광소자의 개발이 가능할 것으로 예상된다. 이러한 재료에 대한 개발과 소자 구조 개선을 통하여 OLED가 디스플레이 및 조명의 대명사로서 자리잡을 수 있을 날을 기대해 본다.

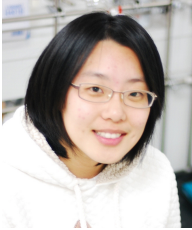
참고 문헌

[1] M. Pope, H. Kallmann, P. Magante, *J. Chem. Phys.* 38, 2032 (1963).
 [2] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz, *Org. Electronics*, 4, 89 (2003).
 [3] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* 14, 1633 (2002).
 [4] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 73, 729 (1998).

[5] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3202 (1998).
 [6] D. M. Kang, J. W. Kang, S. K. Kwon, *Adv. Mater.* 20, 2003 (2008).
 [7] S.-O. Jeon, K. S. Yook, C. W. Joo, J. Y. Lee, K.-Y. Ko, J.-Y. Park, and Y. G. Baek *Appl. Phys. Lett.* 93, 063306 (2008).
 [8] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Org. Electronics*, 2, 97 (2001).
 [9] J. Endo, T. Matsumoto, J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L358 (2002).
 [10] K. S. Yook, J. Y. Lee, *Synthetic Metals*. 159, 69 (2009).
 [11] J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89, 253501 (2006).
 [12] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 91, 113506 (2007).
 [13] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70, 152 (1997).
 [14] S. Shi, and D. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 252, 6337 (2006).
 [15] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern, M. Stoßel, *J. Appl. Phys.* 89, 420 (2001).
 [16] M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, *J. Appl. Phys.* 89, 1756 (2001).
 [17] Y. Park, J. Lee, S. K. Lee, D. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 79, 105 (2001).
 [18] J. Lee, Y. Park, S. K. Lee, E.-J. Cho, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, L. M. Do, T. Zyung, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3123 (2002).
 [19] C.-I. Wu, G.-R. Lee, T.-W. Pi, *Appl. Phys. Lett.* 87, 212108 (2005).
 [20] S.-H. Eom, Y. Z. Zheng, E. Wrzesniewski, J. Lee, N. Chopra, F. So, J. Xue, *Org. Electronics* 10, 686 (2009).

저 자 약 력

전 순 옥 (Soon Ok Jeon)



- 2008년~현재 : 단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과 박사과정
- 2008년 : 단국대학교 화학과 석사
- 2006년 : 단국대학교 화학과 학사

육 경 수 (Kyoung Soo Yook)



- 2007년~현재 : 단국대학교 공과대학 고분자공학과 석사과정
- 2007년 : 단국대학교 공과대학 고분자공학과 학사

이 준 엽 (Jun Yeob Lee)



- 2009년~현재 : 단국대학교 공과대학 고분자시스템공학부 부교수
- 2005년~2009년 : 단국대학교 공과대학 고분자공학과 조교수
- 1999년~2005년 : 삼성 SDI 중앙연구소 AMOLED팀 책임연구원
- 1998년~1999년 : Postdoc, Rensselaer polytechnic institute
- 1998년 : 서울대학교 공업화학과 박사
- 1995년 : 서울대학교 공업화학과 석사
- 1993년 : 서울대학교 공업화학과 학사