

용액공정용 OLED 재료의 최근 현황

Current Status of Solution-Processable OLED Materials

이재민 | Jaemin Lee

Solar Energy/Materials Research Group, Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O Box 107, 141 Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-600, Korea
E-mail: jminlee@kRICT.re.kr

1. 서론

지난 2012년 미국 라스베이거스에서 열린 소비자가전쇼(CES)에서는 국내 기업인 삼성과 LG가 나란히 55인치 대형 유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED) TV 시제품을 전시하여 소형뿐만 아니라 주력 대형 디스플레이 제품에도 OLED가 충분한 경쟁력이 있음을 보여준 바 있다. 이어 올 2013년 들어서는 국내에서 OLED TV가 판매되기 시작하였으며, 이웃 일본에서도 소니와 파나소닉에서 56인치 OLED TV 시제품을 발표함으로써 향후 수년 이내에 국가간 기업간 OLED TV 분야에서의 경쟁이 본격적으로 불붙을 것으로 기대되고 있다. 특히 파나소닉의 경우, 56인치 4k2k 해상도(3,840×2,160)의 OLED TV를 적녹청 인쇄공정으로 제작하였음을 밝혀 OLED 제작 공정 측면에서 기존의 진공증착 방식과는 다른 새로운 가능성을 보여주었다(그림 1).¹

지금으로부터 약 26년 전 미국 코닥의 Ching Tang에 의해 시작된² OLED의 연구 개발 과정에서, 진공증착이 아닌 용액상태로부터 유기박막을 형성하여 OLED를 만들기 위한 노력은 계속 되어 왔다. 최초의 OLED 이후 약 3년여 후에 영국의 캠브리지대학에서 공액계 고분자인 poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)를 이용하여 용액공정으로 유기발광소자를 제작하는데 성공하였고,³ 이후 1990년대에는 진공증착 방식의 OLED와 더불어 공액계 고분자를 기반으로 하는 용액공정 방식의 OLED 연구가 아주 활발히 진행되었다. 당시에는 저분자 재료는 진공증착, 고분자 재료는 용액공정이라는 이분법적인 분류가 통용되었으나, 2000년대 중반 이후 용액공정 OLED의 새로운 방식으로 용해성 저분자 재료를 이용한 용액공정 OLED 연구가 관심을 끌게 되어 현재는 많은 기관에서 저분자 재료 기반의 용액공정 OLED 연구에도 열을 올리고 있다.

이미 진공증착 방식을 통해 OLED가 상용화 되었음에도 용액공정 OLED에 대한 기대를 저버리지 않는 것은 가격(또는 공정성)과 대형화 및 고해상도화에서의 장점 때문이라고 할 수 있다. 용액공정과 인쇄공정을 결합하면 OLED 화소 제조시에 원하는 곳에만 유기재료 용액을 인쇄할 수 있게 되어, 진공챔버 전체에서 유기재료를 기화시키는 진공증착 방식 대비 유기재료의 사용 효율이 높아진다(유기재료의 소모가 줄어든다). 또한 진공증착에 비해서 상대적으로 설비 투자 비용이 낮으므로 결과적으로 용액공정의 경우 가격 경쟁력이 진공증착보다 더 높은 것으로 알려져 있다. 다음으로, 온전한 풀칼라 디스플레이를 만들기 위해서는 일반적으로 적녹청의 삼원색을 각각 패터닝하여 단위 픽셀을 만드는데, 진공증착형 OLED의 경우 지금까지 주로 미세금속마스크(fine metal mask, FMM)을 통해 오픈된 특정 부분에만 유기재료를 증착하는 방법을 사용해왔다.⁴ 다만 전체적인 작업 기

Author



이재민

1999 KAIST 화학과 (학사)
2001 KAIST 화학과 (석사)
2005 KAIST 화학과 (박사)
2005-2007 LG화학 기술연구원 과장
2007-현재 한국화학연구원 선임연구원

판의 크기가 점점 커지고 요구되는 해상도가 높아지면서 이러한 FMM 방식으로 구현할 수 있는 공정 조건에 제약이 생기기 때문에, 그 대안으로 인쇄공정을 통한 유기재료의 직접 패터닝이 주목을 받고 있는 것이다. 물론 이러한 장점에도 현실적으로는 여전히 진공증착 방식의 OLED가 당분간 상용화에서 우위에 있을 것은 분명하다. 용액공정 OLED의 경우 전체적인 소자 성능, 수명, 균일도 등에서 아직 해결해야 할 문제들이 많이 남아있기 때문이다.

보통의 OLED는 하부의 ITO(indium-tin oxide) 투명전극(양극), 유기재료층, 그리고 상부의 금속 전극(음극)으로 이루어지며, 두 전극 사이의 유기재료층은 다시 각각의 역할에 따라 수 층이 적층된 구조를 갖는다. 이에 “용액공정 OLED”라는 표현에 대해 상황에 따라 그 범위가 다를 수 있고 궁극적으로는 전극을 포함하여 모든 구성 요소가 용액공정으로 제작되는 것이 진정한 “용액공정 OLED”이겠으나, 본 총설에서는 각각의 전극은 제외하고 유기재료층의 용액공정 여부에 따라 “용액공정 OLED”로 분류하고자 한다. 그리고 최근에 발표된 이와 관련된 문헌들을 바탕으로 각 기능층별 용액공정용 OLED 재료에 대해 좀 더 자세히 서술하고자 한다. 지면의 한계로 인하여 OLED의 기본 구조, 원리, 재료 등에 관한 기초적인 내용은 따로 설명하지 못했는데, 기존에 알려진 문헌들을 통해 미리 참고하면 본 총설의 이해에 좀 더 도움이 될 수 있을 것이다.^{5,6}

2. 본문

2.1 정공주입층 재료

용액공정 OLED의 대표적인 HIL(Hole-Injection Layer, 정공주입층) 재료로는 독일의 Bayer에서 개발된 전도성 고분자인 PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))를 꼽을 수 있다(그림 2(a)). PEDOT:PSS의 가장 큰 특징 중의 하나는 화학구조적으로 일종의 polyelectrolyte 이기 때문에 수용성이라는 점이다. 따라서 이미 형성된 PEDOT:PSS 박막 위에 다시 유기용매에 녹는 유기박막의 코팅이 가능하



(출처 : CNN)

그림 1. CES 2013에서 파나소닉이 발표한 56인치 printing OLED TV 시제품.

다. 또한 가시광 영역에서의 투과도가 높기 때문에 상부의 발광층에서 발광되는 빛에 영향을 주지 않는다. 이와 함께 PEDOT:PSS로 인하여 상부 유기재료와의 전기적 접촉이 향상되고 ITO 전극으로부터의 정공의 주입도 원활해진다. 부가적으로 PEDOT:PSS 코팅시 ITO 전극 표면을 평탄하게 해주는 효과도 있는 것으로 알려져 있다. 반면에 PEDOT:PSS의 단점도 여전히 존재하는데, 물질 자체가 수용성이므로 만들어진 박막의 흡습성도 상대적으로 높은 편이고 이는 수분과 공기에 취약한 OLED에 있어서 안 좋은 영향을 끼칠 수 있다. 또한 PSS로 인한 PEDOT:PSS의 강한 산성(pH=1.2~2.2)은⁷ 하부 ITO 전극의 식각 및 인듐 이온의 유기박막으로의 확산 등의 문제를 일으킬 수도 있고,⁸ PEDOT:PSS와 상부 유기박막의 계면에서 exciton quenching에 의한 성능 저하를 일으킨다는 보고도 있다.⁹

최근에는 이러한 PEDOT:PSS의 약점을 개선하기 위하여 PEDOT:PSS 용액에 Nafion과 같은 불소계 ionomer (perfluorinated Ionomer, PFI)를 섞어주는 시도가 있었다(그림 2(b)).¹⁰ 그 결과 박막 형성 과정에서 상대적으로 소수성인 PFI가 박막 상층부로 이동하면서 전체적인 PEDOT:PSS 박막의 일함수의 경사도(gradient)가 생겨서 정공 주입에 더욱 효과적이었으며, 불소계 PFI가 풍부한 계면으로 인하여 exciton quenching을 막아주는 효과도 있었다.

이 밖에도 미국의 Plextronics에서는 PEDOT 대신에 상대적으로 높은 pH 값을 가지는(pH=2.2~2.8) S-P3MEET (sulfonated Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl))를 개발하여 HIL 재료로 판매하고 있으며(그림 2(c)), 독일의 Navaled는 자사 고유의 도핑 방법을 적용한 용액공정용 p-doped HTL(hole-transporting layer, 정공수송층)을 이용하여 PEDOT:PSS와 비교한 OLED 소자 결과를 보고한 바 있다.¹¹

2.2 정공수송층 재료

앞서 PEDOT:PSS의 특성을 설명하면서도 잠깐 언급하였지만, 용액공정 OLED 소자를 제작함에 있어서 기존의 진공

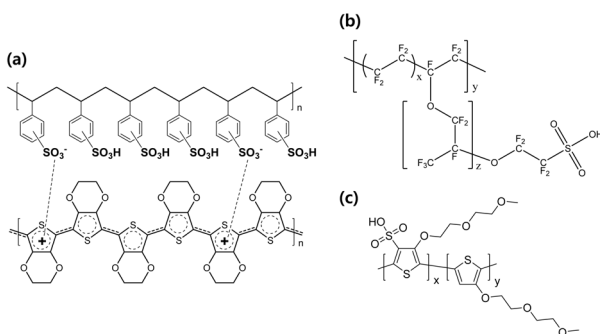


그림 2. (a) PEDOT:PSS, (b) Nafion PFI, (c) s-P3MEET의 화학 구조.

증착 방식과의 가장 큰 차이점 중의 하나가 바로 어떻게 다층의 적층 구조를 구현할 것인가 하는 점이다. 용액공정을 통한 박막 형성 과정에서 하부층이 상부 코팅 용액에 녹는 경우, 두 층간 계면에서 각 재료의 혼합이 일어날 수도 있고 원하는 대로 적층 구조를 만드는데 어려움이 있을 수 있기 때문이다. 하지만 수용성의 PEDOT:PSS를 제외하고는 대부분의 OLED 유기재료들은 상대적으로 비극성이고 공정에 쓸 수 있는 용매의 종류가 제한적이다. 따라서 유기박막을 적층하기 위해서는 기존에 알려진 OLED 재료와는 달리 특별한 기능성을 필요로 하게 되는데, 가장 대표적인 것이 경화성(cross-linking)을 갖는 재료를 이용하는 것이다.

경화성 작용기를 포함하는 HTL의 종류가 흔치 않다 보니, 기존의 비경화성 재료를 그대로 이용하여 적층 구조 구현에 적용한 사례들도 몇 가지 있다. 그 중 가장 잘 알려진 비경화성 HTL 재료로는 Poly(2,7-(9,9-di-*n*-octylfluorene)-*alt*-(1,4-phenylene)-((4-*sec*-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene)(TFB)가 있다

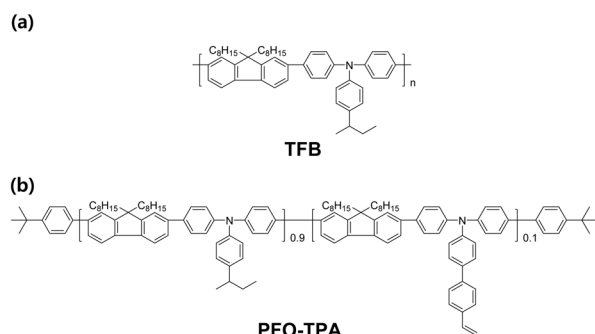


그림 3. (a) TFB 및 (b) PFO-TPA의 화학 구조.

(그림 3(a)). TFB를 PEDOT:PSS와 형광 고분자 발광층 사이에 넣어줌으로써 exciton quenching을 막아줘서 소자 효율이 향상되고¹² 수명이 증가하였으며,¹³ 인광소자에서도 TFB가 발광층으로의 정공 주입을 향상 시켜 구동 전압을 낮추고 소자 효율이 향상된 결과가 있었다.¹⁴ 최근에는 TFB의 경화 특성을 개선하기 위하여 TFB 고분자 자체에 열경화성 styrene기를 도입한 고분자(PFO-TPA)가 보고되기도 하였다(그림 3(b)).¹⁵ 이 밖에도 진공증착으로 널리 쓰이는 4,4',4''-Tris(*N*-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA)¹⁶ 또는 1,1-Bis(4-(*N,N*-di(*p*-tolyl)amino)phenyl)cyclohexane (TAPC)¹⁷ 등의 저분자 재료를 그 자체로 스퍼코팅하여 용액공정 HTL로 사용하기도 하였으나, 이와 같은 방법은 상부 발광층 코팅시에 HTL 두께의 감소 및 발광층과의 층간 섞임 등의 문제점을 본질적으로 해결했다고 볼 수는 없다.

비경화성 재료의 문제점을 해결하기 위해서 다양한 경화성 HTL 재료들이 개발되었는데, 대표적으로 styrene기를

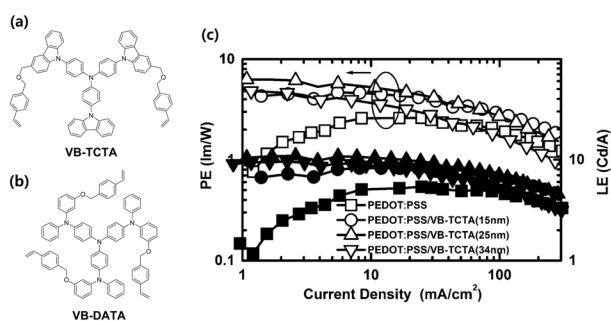


그림 4. (a),(b) Styrene 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조 및 (c) VB-TCTA가 적용된 용액공정 백색 OLED 소자의 효율 특성.

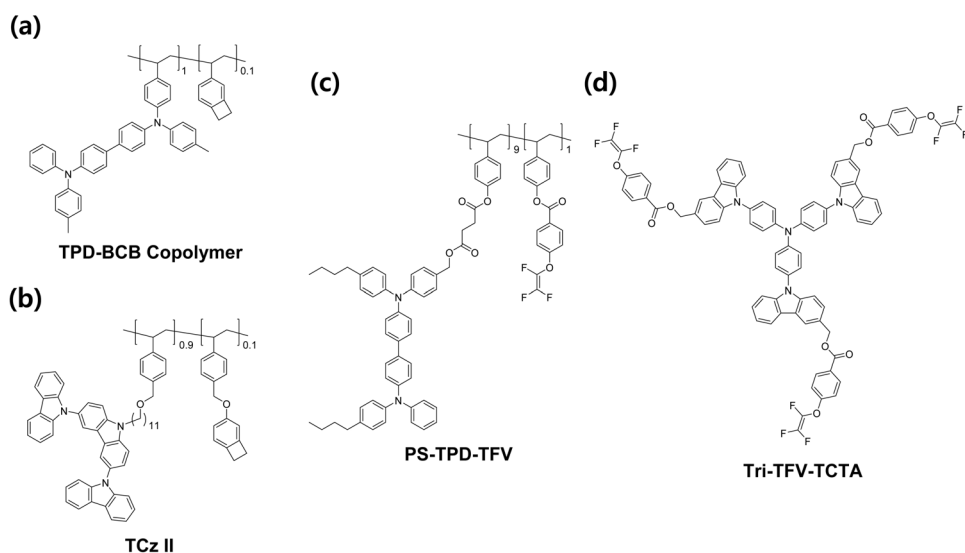


그림 5. (a),(b) BCB 또는 (c),(d) TFVE 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조.

포함하는 HTL 재료들을 들 수 있다. 이러한 styrene계 HTL 재료들은 열에 의해 라디칼 중합 반응이 일어나게 되며, 경화온도는 대략 150~180 °C 정도이다. PFO-TPA와 같은 고분자 재료 이외에도 진공증착형 저분자 HTL 재료로 잘 알려진 TCTA나 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine(*m*-MTDATA) 등의 코어 구조에 경화성을 위한 styrene기를 도입한 VB-TCTA,¹⁸ VB-DATA¹⁹ 등이 보고된 바 있다(그림 4(a),(b)). 특히 VB-TCTA는 Os(fppz)₂(PPhMe₂)₂, Ir(ppy)₃, Flrpic의 적녹청 인광 발광재료가 혼합된 용액공정 백색 OLED 소자에 적용되었는데, HTL이 없는 경우와 비교할 때 대략 두 배 이상의 효율 향상을 이루었다(그림 4(c)).

Styrene 뿐만 아니라 benzocyclobutene(BCB)^{20,21} 또는 trifluorovinylether(TFVE)²² 등의 열경화성 작용기도 HTL 재료에 도입되었는데(그림 5), 열경화 조건 측면에서 볼 때, BCB는 약 180~200 °C, TFVE는 약 230~240 °C의 상대적으로 높은 온도와 수십 분에서 수 시간의 상대적으로 긴 경화 시간이 공정 측면에서 약점으로 지적될 수 있다. 이에 최근에는 BCB를 포함하는 TCz II(그림 5(b))를 급속열처리(rapid thermal processing) 방식으로 빠르게 열경화하여(300 °C 5 분) 용액공정 녹색 인광 OLED에 적용한 결과가 보고되기도 하였다.¹⁹

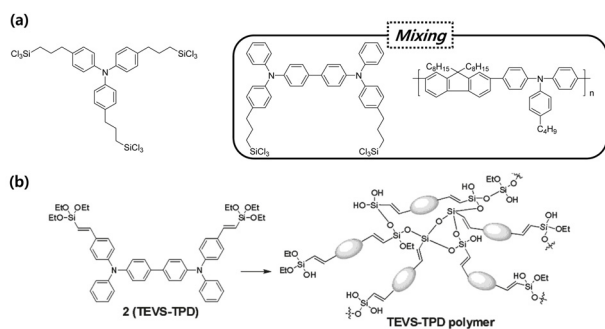


그림 6. (a) Silane 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조 및 (b) 졸-겔 prepolymer 타입 HTL 재료의 화학 구조.

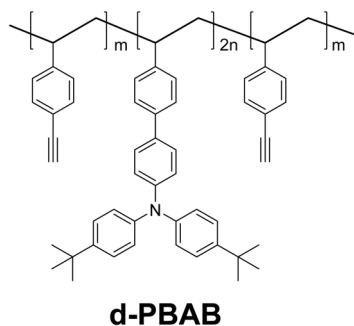


그림 7. Ethynyl 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조.

이뿐만 아니라 경화성 작용기로서 졸-겔(sol-gel) 반응을 이용하는 silane 유도체들도 알려져 있다. 특히 반응성이 큰 chlorosilane 유도체는 일반 대기중에서 스프코팅 하는 동시에 경화가 되므로 공정 측면에서 매우 간편하다고 할 수 있다. Chlorosilane 유도체 자체만을 사용하거나²³ 비경화성 고분자인 TFB와 경화성 chlorosilane 유도체를 혼합하여 siloxane 네트워크 안에 TFB를 가두는 방식을 사용하기도 하였고(그림 6(a)),²⁴ alkoxy silane 유도체를 일부 졸-겔 반응시켜 얻어진 prepolymer(TEVS-TPD polymer) 용액을 코팅/경화시켜 상부의 용액공정 녹색 인광 OLED에 적용한 사례도 있다(그림 6(b)).²⁵

이 밖에도 ethynyl(C≡C)기를 이용하여 열경화성 HTL 고분자를 합성한 결과도 최근에 보고되었다(그림 7).²⁶ 세 분자의 ethynyl기가 열처리 과정에서 벤젠 고리를 형성하는 방식으로 경화가 일어나며, 경화 조건은 240 °C, 50분이었다.

지금까지 몇몇 대표적인 열경화성 HTL 재료들에 대해 알아보았는데, 열경화 뿐만 아니라 빛을 이용한 광경화 방식도 또 다른 대안이 될 수 있다. 포토마스크를 이용해서 원하는 부분만 선택적으로 패터닝이 가능하다는 점이 열경화와는 다른 광경화의 장점이라고 할 수 있으며, 부가적으로 공정 시간이 상대적으로 짧은 것도 유용한 점이다. 다만 노광기 및 포토마스크 등의 추가적인 설비가 필요하다는 점도 간과할 수는 없다.

광경화성 HTL 재료로 가장 잘 알려진 것으로는 oxetane계 재료들인데, oxetane은 광산개시제(photoacid initiator) 존재하에 자외선 조사에 의해 양이온개환중합이 일어나게 된다. 다만 HTL 조성물에 추가적인 광개시제가 들어가기 때문에 OLED 소자에서 문제를 일으킬 여지는 남아 있다고 할 수 있다. Oxetane이 포함된 다양한 아릴아민 재료 중에서, 최근에는 Flrpic을 사용한 용액공정 청색 인광 소자에 적용하기 위해 높은 삼중항 에너지를 갖는 X-TAPC 재료들이 개발되었다(그림 8(a)). PEDOT:PSS로부터 HTL, HTL부터 발광층으로의 정공주입장벽과 OLED 소자 효율 간의 상관관계를 설명하였는데(그림 8(b)), 화학 구조별로 효율의 증감

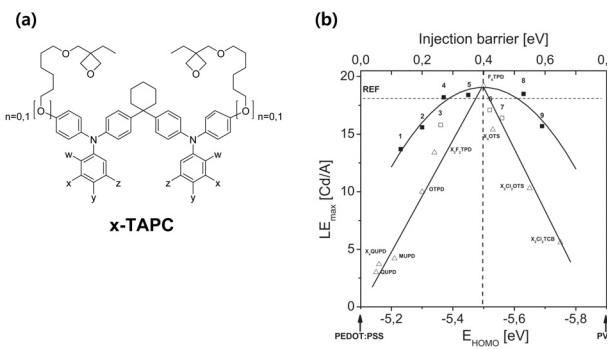


그림 8. (a) Oxetane 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조 및 (b) 재료의 HOMO 에너지레벨과 OLED 소자 효율의 상관관계.

경향에 대해서는 잘 설명하였으나 HTL이 없는 경우와 비교해서 소자 효율 측면에서는 약간 향상되는 정도에 그쳤다.²⁷

또 다른 광경화성 HTL 재료로서 액정 광배향막 등에 사용되었던 cinnamate기를 이용한 재료들이 있는데, cinnamate는 자외선 조사에 의해 이합체화 반응이 일어난다. 이 때 광개시제 등과 같은 첨가물이 필요 없다는 점에서는 oxetane계 재료들에 비해서 장점일 수 있지만, cinnamate를 포함하는 HTL 재료 자체가 직접 광반응에 참여하게 되므로 HTL 재료의 손상(photodamage)에 유의해야 하는 면도 존재한다. 대표적으로 poly-TPD-F와 같은 측쇄형 고분자가 있으며, 용액공정 녹색 인광 소자에 적용되기도 하였다(그림 9).²⁸

2.3 발광층 재료

OLED의 발광 원리 측면에서 볼 때, 발광층 재료는 형광과 인광 재료로 나눌 수 있다. 형광에 비해 인광 발광의 경우 고효율 소자 구현이 가능하기 때문에 인광 발광 재료에 대한 관심이 더욱 더 커지고 있으며, 용액공정 OLED 분야에서도 인광 발광 재료에 대한 요구가 훨씬 큰 실정이다.

인광 발광 재료는 크게 삼중항 엑시톤(exciton)에 의한 실제 발광에 관여하는 도판트 재료와 발광층 내에서의 전하의 주입/수송, 엑시톤의 전이 등에 관련된 호스트 재료로 나눌 수 있으며 이들의 혼합 박막이 발광층으로 사용된다. 일부 예외가 있으나 대부분의 도판트 재료는 이리듐계 착화합물 이주를 이루고 있으며, 호스트 재료는 정공과 전자 수송 특성을

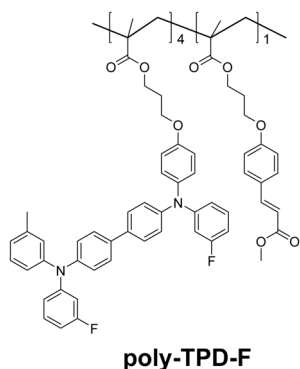


그림 9. Cinnamate 경화기를 포함하는 HTL 재료의 화학 구조.

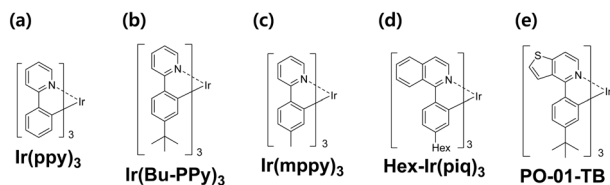


그림 10. (a) Ir(ppy)₃ 및 (b)~(e) 알킬기가 도입된 이리듐 발광 재료의 화학 구조.

고르게 갖춘 양극성(bipolar) 방향족 유기화합물 또는 고분자가 대부분이다.

이리듐계 발광 도판트의 화학 구조를 알아보는데 있어서 녹색 인광 발광을 하는 Ir(ppy)₃ (Tris[2-phenylpyridinato-C²,N]iridium(III))는 그 기준이 되는 물질이라고 할 수 있다(그림 10(a)). Ir(ppy)₃를 포함하여 대다수 이리듐계 착화합물은 제한적이지만 최소한의 용해도는 확보되기 때문에, 증착형 도판트 재료를 그대로 용매에 녹여서 용액공정에 적용하는 경우도 상당히 있다. 하지만 Ir(ppy)₃가 용액공정용 도판트로서 완벽하지만은 않기 때문에 용해도, 용액 공정성, 박막 특성, 소자 특성 등을 개선하기 위하여 리간드에 치환기를 도입하는 시도들이 있었다. 페닐피리딘 리간드의 페닐기에 알킬기를 도입함으로써, 박막내에서 호스트 분자와의 상호작용 개선, 상분리 억제, 균일성 향상 등을 통해 치환기가 없는 Ir(ppy)₃보다 높은 소자 효율을 보이는 것이 보고되었다(그림 10(b),(c)).^{29,30} 마찬가지로 적색 또는 주황색 이리듐 화합물에서도 리간드에 알킬기를 도입하여 용액공정에 적용한 사례가 있다(그림 10(d),(e)).^{31,32}

알킬 치환기 외에 좀 더 bulky한 방향족 치환기를 도입하기도 하였는데, *m*-terphenyl 텐드론을 기준에 알려진 적녹 청색 이리듐 화합물에 각각 도입하여 용액공정에 적용하였다

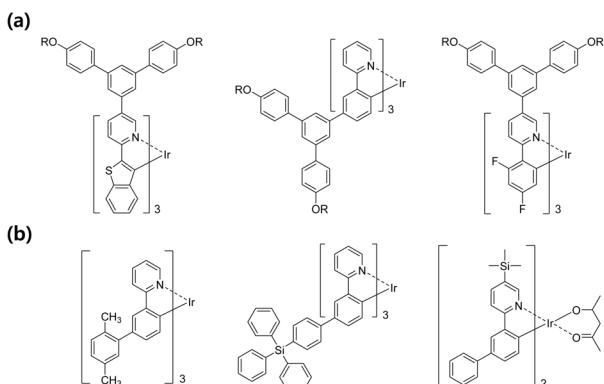


그림 11. (a) *m*-terphenyl 텐드론이 도입된 적, 녹, 청색 이리듐 발광 재료 (R=2-ethylhexyl) 및 (b) 방향족 치환기가 도입된 이리듐 발광 재료의 화학 구조.

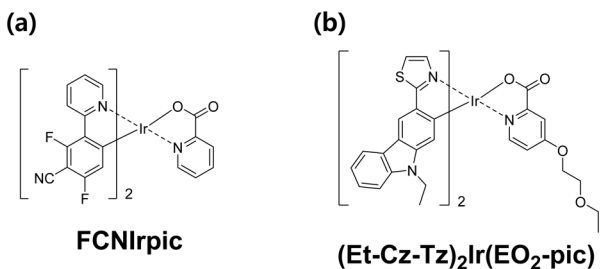


그림 12. 보조리간드에 의해 용액공정성이 향상된 이리듐 발광 재료의 화학 구조.

(그림 11(a)).^{33,34,35} 또한 페닐피리딘 리간드에 xylyl³⁶ 또는 tetraphenylsilyl³⁷ 치환기 등을 도입함으로써 용해도 향상과 더불어 도판트의 aggregation 감소에 따른 고농도 도핑에 의해 소자 효율이 향상된 결과가 보고되기도 하였고, 리간드 양 쪽에 페닐과 트리메틸실릴 치환기가 각각 도입되기도 하였다(그림 11(b)).³⁸

이 밖에도 보조(ancillary) 리간드가 용해도 및 용액공정성에 영향을 미칠 수도 있는데, 예를 들어 청색 도판트인 FCNlrpic(그림 12(a))의 경우, 보조리간드가 없는 동종리간드 착물(homoleptic complex)과 비교해서 극성의 picolinic acid 보조 리간드에 의해 방향족 유기용매에 대한 용해도가 증가한다고 알려져 있다.³⁹ 최근에는 picolinic acid에 추가적으로 ethylene oxide를 도입하여 용해도를 올리고 도판트 재료의 무정형성, 성막 특성, 호스트와의 상용성 등을 증가시킨 결과도 보고되었다(그림 12(b)).⁴⁰

용액공정용 인광 호스트 재료로 문헌 상에서 가장 널리 쓰이고 있는 물질은 바로 PVK(Poly(*N*-vinylcarbazole))이다. PVK는 주사슬인 비닐 고분자에 전기적 특성을 나타내는 카바졸기가 결사슬 형태로 붙어 있는 일종의 측쇄형(side-chain) 고분자라 할 수 있다. 인광 호스트 재료의 가장 중요한 요구물성 중의 하나는 도판트 보다 높은 삼중항 에너지 레벨인데, 이는 발광을 하는 도판트에서 비발광의 호스트로 삼중항 엑시톤이 역전이(back-transfer) 되는 것을 방지하기 위해서이다. 이러한 삼중항 에너지 레벨은 필연적으로 분자의 공액 길이가 길어질수록 낮아지게 마련이고, 기존에 많이 연구되었던 주쇄형 공액계 고분자의 경우 아무래도 높은 삼중항 에너지 레벨을 갖는 것이 매우 어려운 편이다. 이는 결국 고 에너지 발광, 즉 청색에 맞는 인광 호스트의 구현이 그만큼 어려

움을 뜻한다. 따라서 특히 청색 인광에 있어서는 공액계 고분자에 비해 상대적으로 제한된 공액 길이를 가지는 저분자형 재료가 좀 더 유리한 측면이 있다.

저분자 용액공정 호스트 재료로는, 앞서 도판트의 경우와 마찬가지로, 기존의 진공증착형 호스트 재료의 구조를 바탕으로 추가적인 치환기 도입을 통해 용액공정에 적합하도록 만든 사례들이 보고되었다(그림 13(a),(b)).^{41,42} 또한 일부 재료들의 경우는 진공증착형 재료 자체로도 충분한 용해도가 확보되어 용액공정에 바로 적용될 수 있는데, 특히 최근에 각광을 받고 있는 phosphine oxide 계통의 호스트 재료는 알코올과 같은 극성 용매 또는 일반 방향족 유기 용매에도 잘 녹는 것으로 알려져 있다(그림 13(c),(d)).^{43,37}

2.4 전자수송층 재료

지금까지 알아본 용액공정용 정공수송층 및 발광층 재료와 달리, 용액공정용 전자수송층(electron-transporting layer, ETL) 재료는 상대적으로 그리 많이 알려져 있지는 않다. 왜냐하면 발광층 위에 또 다시 용액공정으로 ETL을 올리기 위해서는 결국 ETL의 용해도도 중요하지만 발광층의 요구물성(경화성)에 따라 가능 여부가 결정되기 때문이다. 실제로 용액공정 OLED 관련 많은 문헌에서 아직까지 ETL은 진공증착으로 형성하거나 아니면 아예 없이 EML 위에 바로 cathode가 있는 경우가 많은 편이다. 다만 자세한 내용이 공개되지는 않았으나 General Electric, Konica-Minolta 등에서는 ETL까지 용액공정으로 제작한 용액공정 OLED 조명에 대해 발표한 적이 있다.

현재까지 보고된 용액공정용 ETL 재료로는 진공증착형 ETL 재료인 TPBI(1,3,5-Tris(1-phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)

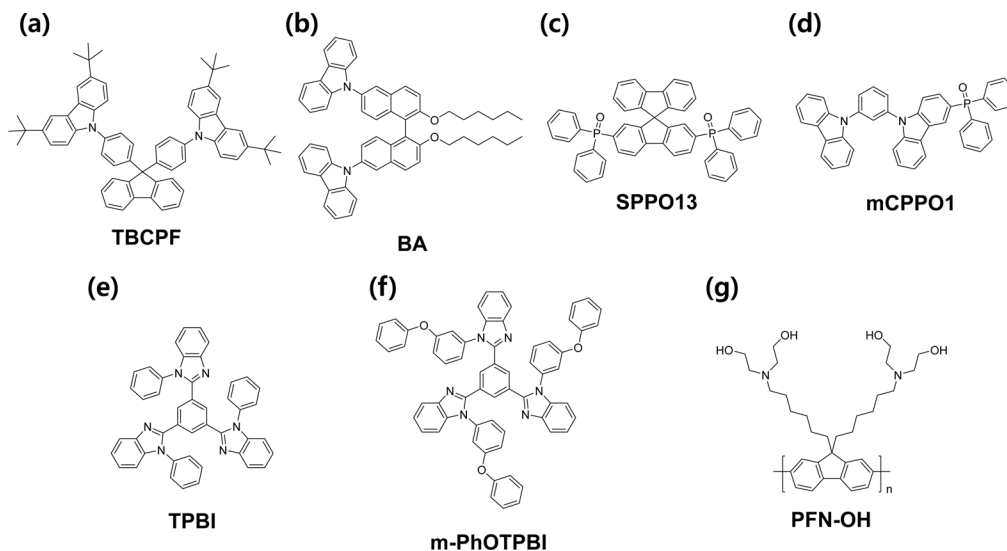


그림 13. (a)~(d) 저분자 용액공정용 호스트 재료 및 (e)~(g) 용액공정용 ETL 재료의 화학 구조.

benzene)가 극성용매인 알코올에 녹는 것으로 알려져 있고, TPBI에 phenoxy 치환기가 도입된 m-PhOTPBI의 경우는 2-부타논에 녹는 것으로 알려져 있다.⁴⁴ 그 밖에 물이나 알코올에 녹는 공액계 고분자들도 전자주입층 및 전자수송층으로 사용된 사례가 있다(그림 13(e)~(g)).⁴⁵

3. 맺음말

지금까지 간략하게 용액공정 OLED에 적용되는 정공주입층, 정공수송층, 발광층 도판트, 발광층 호스트, 전자수송층 유기재료들의 현황에 대해 알아보았다. OLED 연구개발 초기에 진공증착 방식과 용액공정 방식이 서로 경쟁하던 때를 지나, 지금은 이미 진공증착 방식을 통해 대형 OLED TV를 생산할 정도로 관련 기술은 발전하였다. OLED라는 확실한 기술 안에서 현재의 진공증착 방식의 모자란 부분을 보완할 수 있다는 점에서 용액공정 OLED는 여전히 유효한 키워드이며 최근 들어 재조명 되고 있는 분야이기도 하다. 뿐만 아니라 OLED가 유기전자(organic electronics)라는 분야의 대표적 성공 사례이듯이, 용액공정 OLED는 최근 각광받는 인쇄전자(printed electronics) 분야의 앞으로의 성공을 가늠할 수 있는 척도가 될 것이라고 생각된다. 특히 재료 측면에서 여전히 남겨진 과제가 많기 때문에 관련된 연구자들의 많은 관심과 노력을 기대해 본다.

20여년 이상 계속되어 온 용액공정용 OLED 재료 분야의 발전상을 몇 장 분량의 본 총설을 통해 전부 상세히 설명하는 것은 애당초 무리였을 수 있다. 지면의 한계와 정보의 부족으로 중요함에도 불구하고 미처 못 다뤄진 내용들이 있을 수 있음을 밝히며, 최근에 발표된 관련 논문들을 참고하면 더욱 도움이 될 수 있을 것이다.⁴⁶⁻⁴⁸

참고문헌

1. <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2013/01/en130109-3/en130109-3.html>
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**, 439 (1990).
4. 최근 상용화된 LG의 OLED TV와 소니의 시제품은 FMM 방식 대신에 백색 OLED와 칼라필터를 사용한 것으로 알려져 있음.
5. 강영진, 이석중, *고분자과학과 기술*, **17**, 43 (2006).
6. 손영훈, 박미진, 권장혁, *화학세계*, **53**(2), 48 (2013).
7. <http://www.heraeus-clevios.com>
8. M. P. de Jong, L. J. van IJendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2255 (2000).
9. A. Van Dijken, A. Perro, E. A. Meulenkaamp, and K. Brunner, *Org. Electron.*, **4**, 131 (2003).
10. T. H. Han, M. R. Choi, S. H. Woo, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **24**, 1487 (2012).
11. M. Zöllner, Z. Wang, K. Lederer, U. Denker, T. Canzler, M. Burkhardt, and J. Birnstock, *IDW/AD '12 Proceedings*, 1837 (2012).
12. J. S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023506 (2005).
13. T. W. Lee, M. G. Kim, S. Y. Kim, S. H. Park, O. Kwon, T. Noh, and T. S. Oh, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 123505 (2006).
14. S. A. Choulis, V. E. Choong, M. K. Mathai, and F. So, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 113503 (2005).
15. W. F. Su, R. T. Chen, and Yun Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2821 (2009).
16. J. J. Park, T. J. Park, W. S. Jeon, R. Pode, J. Jang, J. H. Kwon, E. S. Yu, and M. Y. Chae, *Org. Electron.*, **10**, 189 (2009).
17. J. Y. Liao, H. C. Yeh, T. C. Chao, J. S. Lin, and M. R. Tseng, *Proceedings of SPIE*, **8476**, 84761K (2012).
18. Y. H. Niu, M. S. Liu, J. W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **19**, 300 (2007).
19. W. Y. Hung, C. Y. Lin, T. L. Cheng, S. W. Yang, A. Chaskar, G. L. Fan, K. T. Wong, T. C. Chao, and M. R. Tseng, *Org. Electron.*, **13**, 2508 (2012).
20. B. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, C. S. Zonté, B. J. Kim, J. M. J. Fréchet, C. Borek, and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **19**, 4827 (2007).
21. C. A. Zuniga, J. Abdallah, W. Haske, Y. Zhang, I. Coropceanu, S. Barlow, B. Kippelen, and S. R. Marder, *Adv. Mater.*, **25**, 1739 (2013).
22. Y. H. Niu, M. S. Liu, J. W. Ka, and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093505 (2006).
23. W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **11**, 730 (1999).
24. H. Yan, B. J. Scott, Q. Huang, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **16**, 1948 (2004).
25. Y. Lim, Y. S. Park, Y. Kang, D. Y. Jang, J. H. Kim, J. J. Kim, A. Sellinger, and D. Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1375 (2011).
26. B. G. Kang, H. Kang, N. G. Kang, C. L. Lee, K. Lee, and J. S. Lee, *Polymer. Chem.*, **4**, 969 (2013).
27. G. Liaptsis, and Klaus Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 359 (2013).
28. Y. Zhang, C. Zuniga, S. J. Kim, D. Cai, S. Barlow, S. Salman, V. Coropceanu, J. L. Brédas, B. Kippelen, and S. Marder, *Chem. Mater.*, **23**, 4002 (2011).
29. W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2045 (2002).
30. X. Yang, D. Neher, D. Hertel, and T. K. Däubler, *Adv. Mater.*,

- 16, 161 (2002).
31. Y. C. Chao, S. Y. Huang, C. Y. Chen, Y. F. Chang, H. F. Meng, F. W. Yen, I. F. Lin, H. W. Zan, and S. F. Horng, *Synth. Met.*, **161**, 148 (2011).
 32. S. Y. Huang, H. F. Meng, H. L. Huang, T. C. Chao, M. R. Tseng, Y. C. Chao, and S. F. Horng, *Synth. Met.*, **160**, 2393 (2010).
 33. T. D. Anthopoulos, M. J. Frampton, E. B. Namdas, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, **16**, 557 (2004).
 34. S. C. Lo, N. H. A. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, **14**, 975 (2002).
 35. S. C. Lo, G. J. Richards, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, S. Sharma, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1451 (2002).
 36. N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker, and S. Heun, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 130507 (2007).
 37. Y. You, C. G. An, D. S. Lee, J. J. Kim, and S. Y. Park, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4706 (2006).
 38. J. Lee, C. H. Park, J. Kwon, S. C. Yoon, L. M. Do, and C. Lee, *Synth. Met.*, **162**, 1961 (2012).
 39. K. S. Yook, and J. Y. Lee, *Org. Electron.*, **12**, 1711 (2011).
 40. T. Giridhar, W. Cho, J. Park, J. S. Park, Y. S. Gal, S. Kang, J. Y. Lee, and S. H. Jin, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2368 (2013).
 41. L. Hou, L. Duan, J. Qiao, W. Li, D. Zhang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 263301 (2008).
 42. X. Gong, H. Benmansour, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7344 (2006).
 43. K. S. Yook, S. E. Jang, S. O. Jeon, and J. Y. Lee, *Adv. Mater.*, **22**, 4479 (2010).
 44. M. Nomura, Y. Shibusaki, M. Ueda, K. Tugita, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, *Synth. Met.*, **151**, 261 (2005).
 45. F. Huang, Y. H. Niu, Y. Zhang, J. W. Ka, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **19**, 2010 (2007).
 46. L. Duan, L. Hou, T. W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6392 (2010).
 47. C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **23**, 326 (2011).
 48. C. A. Zuniga, S. Barlow, and S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **23**, 658 (2011).