

백색 발광 OLED용 고분자 연구 동향

손준모

1. 서론

OLED(organic lighting emitting diode) 유기 재료에 전계를 가하여 전기 에너지를 빛으로 바꾸어 주는 소자로서 자체 발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질 등 디스플레이로서 모든 요소를 잘 갖추고 있는 이상적인 디스플레이로 부각되고 있다. OLED 연구개발은 청색/녹색/적색 등의 디스플레이 구현을 위한 기술을 중심으로 진행되어 왔으며 단일 파장의 우수한 색순도를 가지는 고효율/장수명의 소재를 개발하여 이를 패터닝 공정을 통하여 디스플레이에 적용하는 것이 보편적이었다. 하지만 다양한 칼라와 광범위한 가시영역을 포함하는 유기 재료의 특징을 살린 백색 OLED(WOLED)의 다양한 가능성을 인식하고, 특히 조명기기로 사용될 경우에는 기존의 광원과 비교하여 탁월한 성능을 발휘할 수 있어 기존 조명기기를 대체할 수 있을뿐 아니라 새로운 형태의 조명시장을 창출할 수 있다. 미국, 유럽, 일본에서는 이러한 OLED의 가능성을 인식하고, 차세대의 조명용 광원으로 선정하여 연구 개발투자를 진행하고 있으며 2009년 5월 필립스를 필두로, 오스람, 루미오텍 등에서 OLED 조명을 출시하고 있다. 하지만 아직 효율은 20~25 lm/W 정도이고 수명은 1,000 cd/m²의 휘도에서 수천시간 정도로 기존 조명에 비해 열세이며 가격은 수십 만원 이상으로 극복해야 할 난관이 많이 남아있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 이미 각국에서는 OLED 조명 연구/개발에 많은 투자가 이루어지고 있다.

2. OLED 조명의 연구 개발 현황

현재 진행되고 있는 OLED 조명관련 프로젝트의 대부분은 효율/수명 등의 OLED 소자의 성능 향상과 동시에 저가의 광원을 제공하기 위한 연구를 중심으로 개발이 진행되고 있다. OLED 조명이 상품으로서 성공하기 위해서는 기존의 형광등, 백열등, 그리고 최근 주목받고 있는 LED와 비교하여 성능과 가격 경쟁력의 확보가 중요하다고 할 수 있을 것이다. 따라서 현재 진행되고 있는 프로젝트들은 국가주도하에 산학연이 협력하여 연구개발이 진행되고 있다.

LILi(Lighting InLine)는 대면적 고효율 OLED 조명 생산 비용을 절감하는 공정을 개발하기 위한 독일의 프로젝트로 Merck, Applied

Materials, Braunschweig University of Technology가 참가하고 있다. 이 과제는 2009년 7월부터 시작하였으며, 총 예산 7.5 million 유로로써 예산의 반은 정부로부터 제공되고 나머지는 각 참여업체가 부담한다. OLLA 100 eu는 고효율 OLED 조명에 필요한 모든 기반 기술을 개발하기 위한 목표를 가지고 Philips, Novaled, OSRAM, Seimens 등의 업체가 참여하고 있으며, 연구비용은 30 million 달러이며, 연구기간은 2008년에 시작하여 2011년까지 총 4년간이다.

CombOLED는 유럽연합이 연구자금을 지원하는 OLED 개발연구 프로젝트로서, 새로운 소자 구조, 편리한 제조 방식, 복잡하지 않은 소재를 이용하여 저비용의 효율적인 조명 솔루션을 제공하는 것을 목표로 하고 있다. OSRAM opto Semiconductors가 주도하는 과제로 OLED 조명 디자인 대회를 후원하고 있다. 프로젝트 기간은 2008년부터 2011년까지 총 4년간이다. TOPLESS(thin organic polymeric light emitting semi conductor surfaces) 프로젝트는 영국정부가 후원하고 있으며 총 비용 330 million 파운드 규모의 3년짜리 프로젝트이다. 이 프로젝트는 Thorn Lighting(영국 최대의 조명 회사), Sumation UK (Sumitomo/CDT 합작회사), 영국 더럼 대학(물리화학과)으로 구성된 컨소시엄 형태로써 고품질의 백색발광 단일 고분자 소재 개발과 더불어 대면적 단일 픽셀 소자 구조 개발을 목표로 하고 있다. Fast2Light 프로젝트는 9개의 기업과 2개의 대학이 참여한 공동 R&D 과제로, foil 기반의 OLED 연구개발을 목표로 하고 있다. 이 프로젝트의 전반적인 목표는 인텔리전트 조명 제품에 사용될 foil 기반의 고분자 OLED를 제조하기 위한 Roll to Roll 방식의 새로운 대면적 공정 방식을 개발하는 것이다.



손준모

1992 숭실대학교 화학공학과(학사)
 1996 일본 동경농공대학 재료공학과(석사)
 1999 일본 동경농공대학 재료공학과(박사)
 2000 일본 동경농공대학 Venture Business Lab. 연구원
 2000~ 현재 삼성전자 종합기술원 소재기술센터 전문연구원

The R & D Trends of White Polymer Light Emitting Diode (PLED)

삼성전자 종합기술원 소재기술센터(Jhun Mo Son, Materials Research Center, SAIT, Samsung electronics, San 14, Nongseodong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 305-380, Korea) e-mail: sjhunmo@samsung.com

3. WOLED를 구현하기 위한 소자 구조

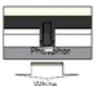
다양한 칼라의 OLED가 조명에 활용될 수는 있겠지만, 백색 OLED는 조명뿐만 아니라 백라이트, 디스플레이 등 그 응용분야가 광범위함으로 가장 주요한 소자로 인식되고 있다.

WOLED 개발에 있어서 고효율, 장수명은 물론이고, 색순도, 전류 및 전압의 변화에 따른 색안정성, 그리고 소자제조의 용이성 등이 중요하기 때문에 각각의 방식에 따라 연구 개발이 진행중에 있다. WOLED 구조에는 여러가지 방식이 있겠지만 크게는 단일층 발광 구조, 다층 구조, 및 down conversion 구조로 나눌 수 있다(표 1).

단일층 발광 구조는 RGB 또는 보색 관계를 이용하여 단일층에서 혼합 발광하는 구조로 소자의 제조측면에서는 가장 간단하게 저가로 제작이 가능하지만 수명이 짧은 단점이 있다. Down conversion 방식은 blue 발광을 이용하고 red 형광체를 통하여 색변환을 이용하여 백색을 구현하는 방식으로 구조는 간단하나 효율이 낮다. 다층 발광층 구조는, 상용화를 목표로 개발 중인 대부분의 OLED 조명 연구 개발에서 적용하고 있는 방식으로 다층 구조중에서도 보다 장수명 백색소자를 위해 형광 블루 발광층과 인광 그린/레드 발광층을 적층(tandem)하는 다층 구조가 주로 채택되고 있다(그림 1).

Tandem 백색 구조는 구동전압(약 6.2 V)이 높고 효율이 낮지만(약 20~30 lm/W without outcoupling) 낮은 전류밀도에서 동작하게 되므로 non-tandem 구조보다 수명이 길다. Tandem 백색 구조

표 1. 백색 OLED 구현을 위한 소자 구조

구조	단일층 발광구조	다층 OLED구조		Down Conversion 구조
		다층발광층	다층 OLED 구조	
원리	 <ul style="list-style-type: none"> - RGB, RB 발광물질을 혼합 사용하여 혼합발광하는 구조. - Excimer, Exciplex White 활용 	 <ul style="list-style-type: none"> - RGB, RB 다층을 사용하는 구조 	 <ul style="list-style-type: none"> - OLED를 다층으로 활용 - Stack OLED와 multi-Photon Emission 구조 	 <ul style="list-style-type: none"> - Blue OLED의 빛을 이용 Phosphor Red가 발광 White 발광
장단점	<ul style="list-style-type: none"> 제조용이, 고효율, 저가격 기대, 단 수명, 양산성 부족 (중적), 색좌표 변동이 심함 	<ul style="list-style-type: none"> 고효율, 제조공정 복잡, 색좌표변동 	<ul style="list-style-type: none"> 최고의 Current Efficiency, 장수명, 제조공정 복잡, 고전압 	<ul style="list-style-type: none"> Simple 구조, 장수명, 색좌표 안정, 저요율

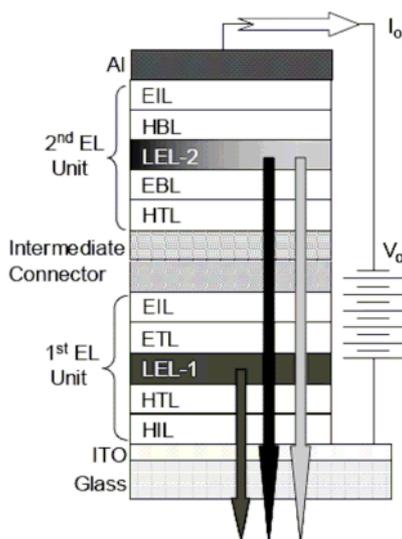


그림 1. 고효율/장수명 백색 tandem 구조 소자.

에서는 주로 빛이 소자 밖으로 나오는 기관쪽에 형광 블루 발광층을 놓고 intermediate connector 또는 charge generation layer (CGL)를 통해 인광 그린/레드 발광층을 직렬로 연결한다. Tandem 구조에서는 CGL층에서 electron의 높은 barrier로 인해 전압손실이 발생한다. 이를 줄이기 위해 ETL층에는 알칼리금속(Li, Cs), 알칼리토금속(Ca, Mg), 금속화합물(LiF, LiQ, Cs₂CO₃) 등을 도핑하고 HTL층에는 p-type dopants(WO₃, MoO₃) 등을 도핑한다. 하지만 electron의 barrier는 여전히 높은 상태로 전자가 원활하게 전달될 수 있도록 사다리 역할을 하는 유기물질로 구성된 중간연결층 재료 개발이 시급하다. 이때 중간 연결층의 LUMO energy level은 n-doped ETL층과의 combination을 고려하여 설계되어야 한다. 비록 tandem 구조가 수명 측면에서는 유리하지만 구조가 복잡하여 양산장비 개발 비용이 증가하고 유기재료 소모가 증대되는 문제를 안고 있다. 따라서 효율, 수명, 제조비용 등 여러 성능 면에서 우수한 특성을 보이는 표준 소자 구조 개발이 시급하다.

4. Printable WOLED 연구 개발

최근 몇 년 동안 WOLED의 효율은 급속하게 발전이 이루어지고 있으며 이미 OLED 소재와 최적의 소자 연구 등을 통하여 형광등 정도의 효율은 달성이 되었다. 특히, 인광소재의 발전과 소자의 최적화 연구 등을 통하여 급속한 발전을 이룰 수 있었으며 100 lm/W 효율을 달성하기에 이르렀다. 하지만, 이러한 WOLED 개발은 저분자 증착형의 연구가 대부분이며, 이러한 증착형 WOLED와 비교하여, 가용성의 저분자나 고분자를 이용한 printable WOLED는 효율과 수명면에서 많은 격차가 존재하는 것은 사실이다. 하지만, 이러한 기술격차에도 불구하고 활발히 printable WOLED의 연구가 이루어지고 있는 것은 유연한 기관과 ink-jet, screen printing, slot coating 등의 프린팅 기술의 접목을 통하여 roll to roll 공정 등 연속공정을 통하여 저가 격화와 대면적화를 위한 가능성이 크기 때문이다.

실제로 고분자를 이용한 WOLED 소자의 효율은 이미 20 lm/W에 도달하여 있으며, 이는 백열전구의 성능을 넘어서는 것이다. 표 2는 고분자를 이용한 여러 가지 방식의 WOLED의 연구 결과를 정리한 것이다.

본 보고에서는 고분자 소재와 소자개발의 최신 개발 동향의 정리를 통해서 앞으로의 printable WOLED의 발전 방향과 조명으로서의 가능성에 대해서 논의해 보고자 한다.

4.1 고분자 Host Dopant 방식

넓은 밴드갭을 갖는 고분자 host 소재에 좁은 밴드갭을 갖는 dopant 소재를 doping함으로써 넓은 영역의 가시부 발광 영역을 가지는 백

표 2. 고분자를 이용한 방식별 WOLED 특성 정리

소자 방식	CIE(x,y)	Efficiency(cd/A)	Efficiency(lm/W)	Ref.
host-guest	(0.33, 0.43)	17.9	16.3	1
	(0.39, 0.45)	42.9	20.3	3
고분자 적층	(0.38, 0.38)	36.1	23.4	4
	(0.32, 0.35)	18.5	-	5
단일고분자	(0.31, 0.36)	12.8	8.5	8
	(0.37, 0.30)	10.7	-	9

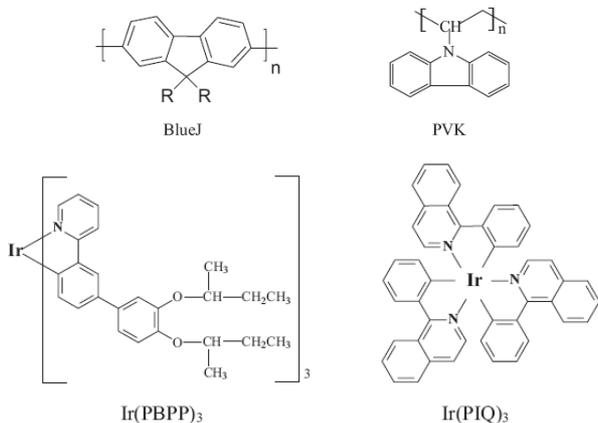


그림 2. 청색 고분자, 녹색 인광, 적색 인광과 host PVK의 화합물 구조.

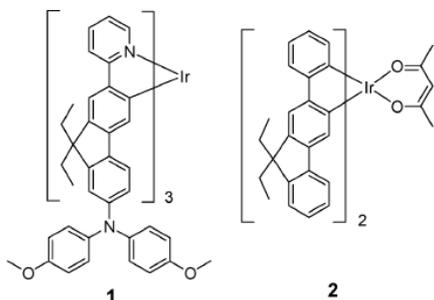


그림 3. 황색 인광 dopant의 구조.

색 발광 소자의 제작이 가능하다. 이러한 host-guest 방식에서 널리 사용되고 있는 고분자소재는 polyfluorene (PF), polycarbazole (PCZ), polysilafuorene (PSiF) 등이 있으며, 공통적으로 넓은 밴드갭, 높은 photoluminescence (PL), electroluminescence (EL) 특성과 열적 안정성을 보여주고 있다. 형광 고분자와 형광 dopant를 이용한 경우, Huang은 PF host 고분자와 rubrene dopant 를 이용하고 oxadiazole (PBD)을 전자수송층으로 사용한 경우 1,000 cd/m²의 휘도에서 14.8 lm/W, PBD의 농도비의 조절을 통한 최적화된 소자에서는 16.3 lm/W의 효율을 달성을 보고하였다.¹ 또 형광 고분자와 인광 dopant를 이용한 경우도 최근에 활발히 연구되어 지고 있는데, Kim T.H의 보고에 따르면 형광 고분자인 PF과 PVK(poly(*N*-vinylcarbazole)을 host로, 녹색 dopant로 fac-tris(2-(2-pyridinyl)-5-(3,4-di-sec-butoxyphenyl)phenyl)-iridium(III) (Ir(PBPP)3)과 적색 dopant인 tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III) Ir(piQ)3을 사용하여 12 cd/A의 전류효율을 달성하였고, 각각 휘도에 따른 색안정성 측면에서도 1,000 cd/m²에서 (0.34, 0.34), 4,000 cd/m²에서 (0.33, 0.33)로 매우 우수한 특성을 보여주었다(그림 2).²

또 Yong, Cao 그룹은 Host로써 PVK를 이용하고, 청색 dopant로써 Flpic, 오렌지 dopant로써 자체 합성한 구조식(아래)을 사용하여 색좌표(0.39, 0.45)에서 20 lm/W의 효율을 달성하였으며, 이 소자는 1,000 cd/m²의 휘도에서도 16.8 lm/W의 효율을 유지하여 고분자를 이용한 저가의 대면적 광원으로서의 가능성을 제시하였다(그림 3).³

4.2 고분자 적층 방식

고분자 적층 방식으로는 저분자 소자에서와 같이 RGB 각각의 발광층을 적층하는 방식이 연구되어져 왔으나, 최근에는 전자 주입층, 전자

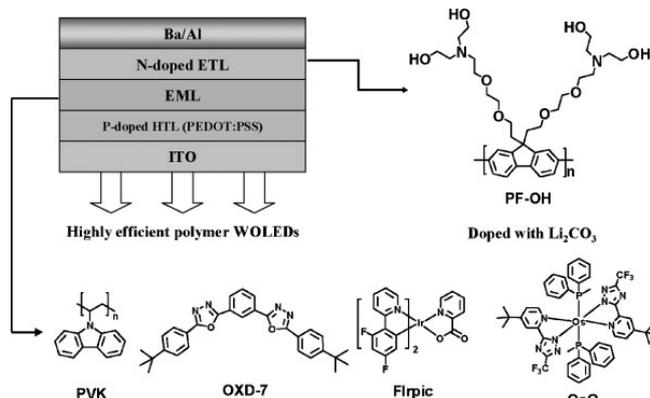


그림 4. 전자 수송 고분자를 이용한 적층형 소자 구조와 화합물 구조.

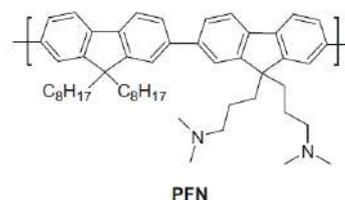


그림 5. PFN의 구조식.

수송층의 개발을 통해서 소자의 성능을 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Huang은 그림 4에서 보는 바와 같이 PF-OH 고분자에 Li₂CO₃를 doping하여 전자수송층으로 사용하고, 발광층으로 Flpic (Blue), OsO (Orange)를 사용하여, CIE(0.38, 0.38), 효율 36 cd/A (23.4 lm/W)를 달성하였다. Li₂CO₃를 doping한 PF-OH 고분자 전자수송층은 전자수송층의 역할을 하면서 정공을 차단하는 역할을 수행하여, 소자내에서의 전하 밸런스를 향상시킴으로써 고효율의 소자구현이 가능하게 된 것으로 판단된다.⁴

An은 그림 5에 나타난 poly[(9,9-bis(30-(*N,N*-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)를 전자 주입층으로 이용하고 Al을 음극으로 사용할 경우 PFN의 말단의 amino group과 금속간의 상호작용에 의해서 전자의 주입장벽을 낮춤으로써 구동 특성이 향상된 소자를 제작할 수 있었다. 이 소자는 일반적으로 고분자 소자에서 사용되고 있는 Ba/Al 전극과 비교하여 대등한 효율 특성을 보여주며 최고 18 cd/A의 효율을 나타내었다.⁵

4.3 단일계 고분자 방식

최근에는 단일 고분자 사슬내에 각각의 RGB 발광 단위를 도입한 단일계 백색 고분자에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 백색 발광 고분자는 저가의 면광원을 제작하기 위한 가장 바람직한 소재라고 할 수 있다. Tu는 1,8-naphthaimide 유도체를 polyfluorene (PF)의 결사슬에 도입하여 효율 3.8 cd/A 백색 고분자를 발표하였다.⁶ 이후, Lui는 Tu가 사용한 유도체(4-di(4-(4-(*N*-phenyl-*N*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)amino)-*N*-butyl-1,8-naphthalimide (그림 6, M3)보다 PL 양자효율이 3배 높은 4,7-bis(4-*N*-phenyl-*N*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)-2,1,3-benzothiadiazole (TPABT, 그림 6)의 OMC)를 단량체로 이용하여 PF와의 공중합을 통해서 고분자를 합성하였다. 이 고분자를 이용한 소자는 CIE(0.35, 0.34)의 색좌표에서 8.99 cd/A의 효율을 나타내었으며 최고 휘도는 12 680 cd/m²였다.⁷

또 Lui는 위의 실험 결과를 바탕으로 좀 더 효율이 높은 소자를 얻

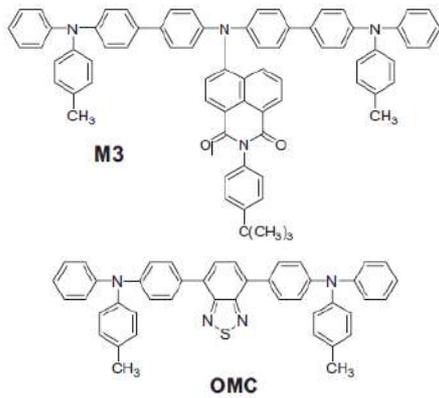


그림 6. 단일계 백색 고분자에 적용한 적색 단량체 구조.

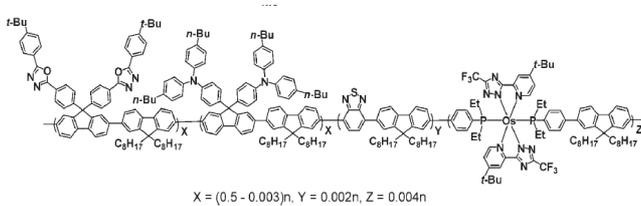


그림 7. Osmium complex를 도입한 백색 발광 고분자 구조.

기 위해서 전체적인 발광 파장을 red-shift시키는 방법으로 CIE (0.31, 0.36)의 색좌표에서 12.8 cd/A 효율을 가지는 소자를 개발하였다. 이 소자는 구동전압 측면에서도 우수한 특성을 보였으며, 8.5 lm/W의 효율을 보여주었다.⁸

이렇듯 형광을 이용한 백색 고분자 이외에 최근에는 형광과 인광을 접목시킨 하이브리드 타입의 백색 고분자에 관한 연구도 활발히 연구되고 있다. Chien은 적색 발광을 내는 Osmium complex를 도입한 백색 발광 고분자를 개발하였다(그림 7). PF를 기본 골격으로 가지며 정공 수송 부분과 전자 수송 부분은 고분자의 결사슬에 도입되었다. 이 고분자를 이용한 소자의 경우, CIE (0.37, 0.30)의 색좌표에서 10.7 cd/A의 효율을 보여주었고, 형광/인광 하이브리드 고분자의 가능성을 제시하였다.⁹

단일계 인광 고분자에 대한 발표는 그렇게 많지는 않지만 일본의 NHK(Nippon Hoso Kyokai)와 Showa denko는 인광 고분자에 관하여 많은 연구 개발을 진행해 온 그룹으로서, 인광 고분자를 이용한 백색 발광 고분자에 대한 많은 특허와 논문을 발표하고 있다. 고분자를 합성하는 기본적인 방법은 고분자의 결사슬에 전하수송기능과 인광 발광기능을 도입하여 각각의 단량체를 합성하고 라디칼 중합을 이용하여 고분자를 합성한다. 대표적인 청색, 녹색, 적색의 고분자 구조와 소자 구조를 그림 8에 나타내었다. 또 각각의 단량체의 선택과 조성비를 조절함으로써 원하는 색상의 고분자뿐만 아니라 최종적으로는 백색의 인광 고분자를 구현할 수 있다고 발표하고 있다.¹⁰

최근에는 이러한 인광 고분자에 기초를 둔 백색 광원을 발표하였다(그림 9). 이 백색 광원의 효율은 30 lm/W였으며 수명은 10,000시간 정도로 예측되며 이 소자는 그림에서 보여주는 바와 같이 새로운 형태의 디바이스 구조에 의해 구현되었으며, 신규 소자구조의 적용에 의해서 유기층의 계면에서 발생하는 광의 손실을 최대한으로 줄임으로써 40%의 광추출 효과를 얻을 수 있었다.

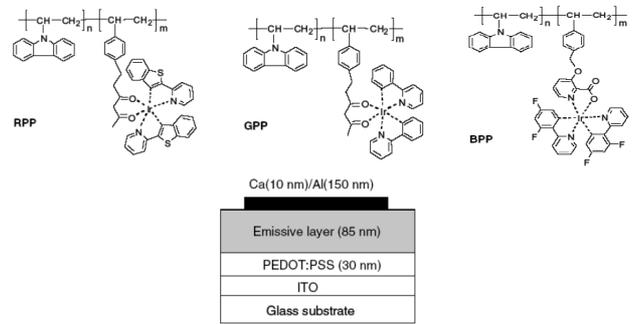


그림 8. 대표적인 청색형 청색, 녹색, 적색의 고분자 구조와 소자 구조.

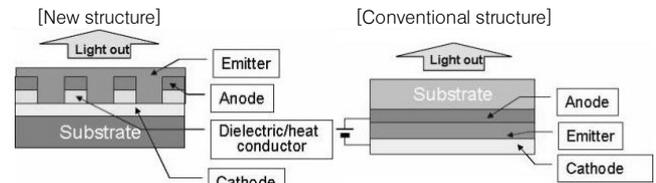


그림 9. Showa-Denko의 신규 소자 구조와 백색 면광원.

5. 결론

지난해 OLED조명 제품을 출시한 유럽 오스람과 필립스 라이팅, 일본 루미오탁을 비롯하여 일본의 코니카미놀타·파나소닉일렉트릭웍스 미국 GE 라이팅 등 세계 여러 기업들이 올해 OLED 광원 생산 설비 구축에 들어갈 계획이며 내년부터 생산을 본격화할 전망이다. 국내에선 최근 LG 그룹이 차세대 광원 사업으로 OLED를 선정하고 LG 화학이 올해 OLED 광원 설비 구축에 이어 내년 양산에 나설 예정이며, LG전자는 이를 통해 OLED 조명 제품을 만들게 된다. 또 삼성모바일디스플레이가 작년 OLED 조명 시제품을 공개했고 OLED 광원 생산설비 구축을 검토하고 있다. 국내는 물론 일본, 유럽, 미국 등 세계 각국 기업들이 OLED 광원 생산에 돌입할 태세로 기존 조명을 대체할 차세대 조명으로 OLED 조명을 주목하고 있다. OLED의 조명으로서의 성공을 위해서는 고효율/장수명의 소재, 소자구조 개발과 더불어 기존 조명과 경쟁할 수 있는 가격 경쟁력을 갖추는 것이 필요할 것이다.

참고문헌

1. J. S. Huang, W. J. Hou, J. H. Li, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133509 (2006).
2. T.-H. Kim, H. K. Lee, O. O. Park, B. D. Chin, S.-H. Lee, and J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 611 (2006).
3. H. B. Wu, G. J. Zhou, J. H. Zou, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, W.

- Yang, J. B. Peng, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, DOI:10.1002/adma.200900638 (2009).
4. F. Huang, P.-I. Shih, C.-F. Shu, Y. Chi, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **21**, 361 (2009).
 5. D. An, J. H. Zou, H. B. Wu, J. B. Peng, W. Yang, and Y. Cao, *Org. Electron.*, **10**, 299 (2009).
 6. G. L. Tu, C. Y. Mei, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, Y. H. Geng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, and F. S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 101 (2006).
 7. J. Liu, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, Y. H. Geng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, and F. S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 957 (2006).
 8. J. Liu, S. Y. Shao, L. Chen, Z. Y. Xie, Y. X. Cheng, Y. H. Geng, L. X. Wang, X. B. Jing, and F. S. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 1859 (2007).
 9. C.-H. Chien, S.-F. Liao, C.-H. Wu, C.-F. Shu, S.-Y. Chang, Y. Chi, P.-T. Chou, and C.-H. Lai, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1430 (2008).
 10. S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, and K. Shirane, *Org. Electron.*, **4**, 105 (2003).