

OLED 용액공정용 덴드리머형 소재 연구동향

문병준 · 황석호

1. 서론

전계발광(electroluminescence, EL) 현상은 1936년에 Destriau 에¹ 의해 무기화합물(ZnS Phosphors)에서 처음으로 발견된 이래, 1947년 유리관 위에 인듐틴옥사이드(indium tin oxide, ITO)를 적층함으로써 투명 전극을 만들 수 있다는 발견은 평면 발광소자 구현의 가능성을 열어주는 중요한 연구였다.^{2,3} 유기 반도체에서의 EL은 Pope 등에 의해 1963년 안트라센 물질에서 처음 보고되었지만,⁴ 광 방출(emission)을 위해서는 400 V 정도의 큰 전압이 필요했기 때문에 큰 관심을 갖지 못했다. 그 후 1987년에 코닥(Kodak)사의 Tang 등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq₃[tris-(8-hydroxy quino-line)aluminum]와 TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]라는 이중층 저분자유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광현상을 발견한 이후로 저분자 유기 EL 디스플레이[혹은 저분자 organic light-emitting diode(OLED)]의 개발이 실용화를 목표로 활발히 연구되기 시작하였다.⁵ 1990년도에 들어서는 유기물 재료 중에 전도성 고분자형 재료의 전기적 발광현상이 영국의 케임브리지 대학에서⁶ 보고되어 고분자형 유기 EL 소자 연구가 진행되기 시작하였으며, 현재는 저분자형 유기물을 사용하는 저분자 유기 EL 소자와 전도성 고분자를 사용하는 고분자 유기 EL 소자가 유기 EL 디스플레이의 두 분야로 경쟁하면서 연구가 진행되고 있다.

OLED 디스플레이 소자는 공통적으로 양극(cathod)상에 두 층 이상의 유기물질이 적층된 구조를 갖는다. 양극으로는 주로 indium-tin-oxide(ITO)의 투명전극을 사용하고 음극(anode)은 일함수(work function)가 낮은 금속(Ca/Al, Li:Al, Mg:Ag 등)을 사용한다. 유기재료 박막층은 각각의 위치 및 그 기능에 따라 정공주입재료, 정공수송 재료, 전자수송재료, 전자주입재료 등의 주입/기능층과 발광재료로 나뉘 수 있으며 발광재료는 다시 발광기구에 따라 형광(fluorescence) 재료와 인광(phosphorescence) 재료로 나뉜다. 재료의 분자량, 용해도 등의 특성에 따라 유기박막을 형성하는 방법은 진공증착공정과 용액공정, 그 외에 유기기상증착법(organic vapor phase deposition)과 같은 공정으로 분류되어 분자량에 의한 저분자/고분자의 단순한 분류에 비해 보다 세분화된다. 일반적으로 저분자인 경우 진공증착공정이 많이 사용되고 분자량이 큰 소재인 경우 용액공정을 주로 사용하

고 있다. 하지만 최근 공정경향은 초기 시설투자비가 적고 간단한 공정도입이 가능한 용액공정을 더 선호하고 있는 실정이다. 즉, 저분자 OLED 재료의 경우에도 일부는 진공증착법이 아닌 용액공정 및 기타 방법에 의해 소자형성을 위한 연구가 지속적으로 되고 있다.

최근에 코어(core), 가지(branching), 표면그룹(surface group)으로 구성되는 덴드리머 기반의 여러 가지 OLED 소재들에 대한 관심이 증가되고 있다. 덴드리머(dendrimer)란 코어 분자로부터 나뭇가지 모양의 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 거대분자 화합물로 3차원적으로는 구형에 가까운 구조를 가지고 있으며 중심부는 상대적으로 낮은 밀도를 가지는 반면, 외곽으로 갈수록 가지의 밀도가 증가한다. 덴드리머는 구조적으로 잘 정의된 거대분자로서, 정확한 분자량과 구조를 예측하여 합성함으로써 나노 크기의 입자 형성이 용이하다. 덴드리머의 최외곽에 존재하는 말단기는 덴드리머의 표면 성질 및 용해도 등에 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 표면의 밀집된 말단기에 다양한 유도체와 작용기 도입이 가능하다. 특히, 용매에 대한 용해성이 매우 우수하여 용액공정에 매우 적합한 소재로 알려져 있다.

본 특집에서는 용액공정에 의한 OLED 소자형성이 가능한 많은 소



문병준
2010 단국대학교 고분자시스템공학과(공학사)
2010~ 단국대학교 고분자시스템공학과(석사과정)
현재



황석호
1992 숭실대학교 화학공학과(공학사)
1994 숭실대학교 화학공학과(공학석사)
1994~ 한국생산기술연구원 연구원
2000
2006 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Science (공학박사)
2006~ 한국생산기술연구원 선임연구원
2009
2009~ 단국대학교 고분자시스템공학과 전임강사
현재

Dendritic Materials for OLED Solution Processing

단국대학교 고분자시스템공학과(Byoung-Joon Moon and Seok-Ho Hwang, Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea) e-mail: bach@dankook.ac.kr

제들 중에 덴드리머형 소재의 연구 결과에 대해 소개하였다.

2. 덴드론 및 덴드리머

덴드리머에 관한 연구는 1980대 중반에 시작되어^{7,8} 지난 20년간 계속적으로 발전해 왔다. Divergent 합성법과 convergent 합성법과 같은 단계합성(stepwise synthesis)은⁹ 특정한 관능기를 분자내 선택적 위치에 부여함으로써 다양한 덴드리머로 개질할 수 있다.¹⁰ 실제로 이렇게 다양한 덴드리머들은 많은 산업적 응용에 사용되어져 왔다. 특히, 형광체가 부여된 덴드리머인 경우 다양한 응용이 가능하다. 최근 OLED 디스플레이는 발광효율, 색상 순도, 넓은 시야각, 낮은 중량, 낮은 구동 전압과 같은 풀컬러 평면 패널 디스플레이를 위한 핵심 장점을 가져 소재화학분야에 화두이다. 앞으로 디스플레이 제조원가를 낮추기 위한 여러 시도가 있으며 그 중에 기존의 증착법 대신 용액공정을 위한 소재의 요구가 어느때 보다 강하다. 본 장에서는 우선 OLED에 용액공정으로 적용할 수 있는 덴드리머 형태의 소재 연구개발 결과들을 간략하게 기술하겠다.

Burn 연구진은^{11,12} 표면 그룹으로서 triazine 고리화합물을 포함하는 distyrylbenzene 코어 덴드리머를 합성한 후 ITO/덴드리머/Ca 구조의 소자를 제작하였다. 특히하게도 소자에서 빛이 나오기 전에 전류의 turn-on 현상이 일어났으며, 덴드리머의 화학적 불안정성 때문에 불균칙한 전류흐름 현상을 보였다. 이러한 광출력 지연현상은 charge carriers 사이의 불균형 때문으로 해석하였다. 소자의 외부양자효율(external quantum efficiency)은 상당히 낮으며, 약 0.003%로 보고되었다. 이 결과는 stilbene 덴드론을 포함하는 1세대 distyrylbenzene 덴드리머를 이용한 소자의 경우와 매우 비슷하였다. 또한 이 연구진은¹³ 1,3,5-tris(distyrylbenzenyl)benzene 코어, stilbene 덴드론, *tert*-butyl 표면그룹을 포함하는 컨쥬게이트 덴드리머(G0

~G3)를 합성한 후 발광소재 특성을 보고하였다(1-3, 그림 1). 이러한 덴드리머들은 모두 적당한 알데히드와 bisphosphonate를 Wittig-Horner 커플링반응에 의해 합성되어졌다. 0세대와 1세대 덴드리머로 용액공정에 의해 제작되어진 간단한 OLED 소자(ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)/덴드리머/Al)가 2세대와 3세대 덴드리머에서 유도된 소자보다 덜 안정하였다. 이런 최적화되지 않은 소자에서 3세대 덴드리머의 외부양자효율은 최고 0.002%이었다.

Carter 연구진은¹⁴ fluorene 고리의 9,9'번 위치에 benzyl ether 덴드론(G1~G3)이 붙은 2,7-dibromofluorene 단량체들을 합성한 후, 이 단량체와 diethylhexylfluorene을 축중합하여 단일중합체와 공중합체를 합성하였다. 소자 구조는 ITO/PEDOT/덴드리머고분자/Ca/Al이며, *p*-xylene 하에서 스핀 코팅하고 EL 발광층 위의 Ca/Al의 단계적 진공증착하여 제작하였다. 1세대와 2세대 덴드로나이즈(dendronized) 2,7-PF 단일중합체를 갖는 소자는 약 16 V에서 청색광을 방출하였다. 유사한 공중합체에서 만들어진 소자의 안정성 때문에 상당히 더 낮은 4.6 V와 6 V의 turn-on 전압을 갖는다.

Wong 연구진은¹⁵ 전자 또는 정공 친화성이 있는 관능기(oxadiazole, cyano, 그리고 propoxy)를 1세대 및 2세대 poly(benzyl ether)형 덴드리머 표면부분에 연결시켜 청색 발광 distyrylstilbenes(blue-emitting distyrylstilbenes, DSBs)을 합성하였다. Poly(*N*-vinyl-carbazole) (PVK) 매트릭스에 DSB를 도핑하여 발광층으로 사용한 소자(ITO/DSB:PVK/Al)를 제작하여 발광효율을 보고하였다. 비대칭적으로 덴드론이 치환된 DSB를 기반으로 하는 OLED 소자는 대칭적으로 치환된 DSB로 제작된 소자보다 더 좋은 성능을 보였다.

Müllen 연구진은¹⁶ 일반적으로 고체상에서 발색단의 응집이 발광 스펙트럼상에서 원하지 않는 적색 이동(red shift)을 유발하거나, 발광을 잃게 할 수 있기 때문에 alkyl 그룹으로 치환된 pentaphenylene 덴드론으로 개질된 perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide(PDI) 유도체들을 설계하고 합성하였다. 더 높은 세대의 덴드론을 사용한

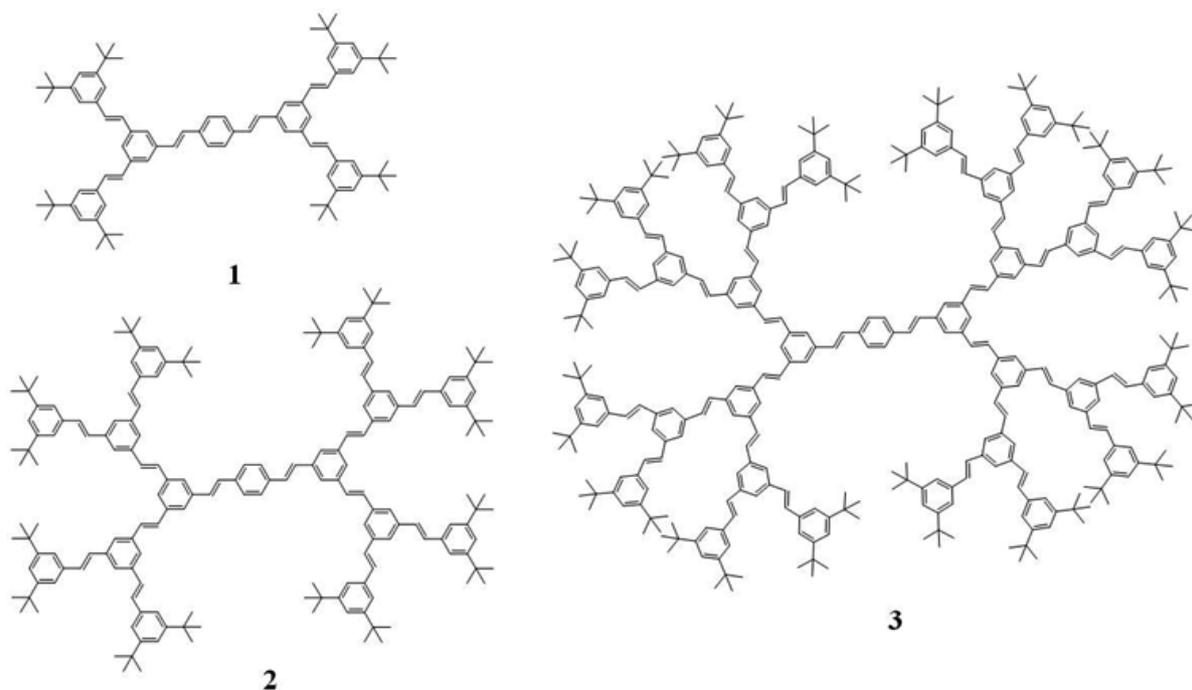


그림 1. Conjugated dendrimers consisting of a distyrylbenzene core, stilbene dendrons, and *tert*-butyl surface groups.

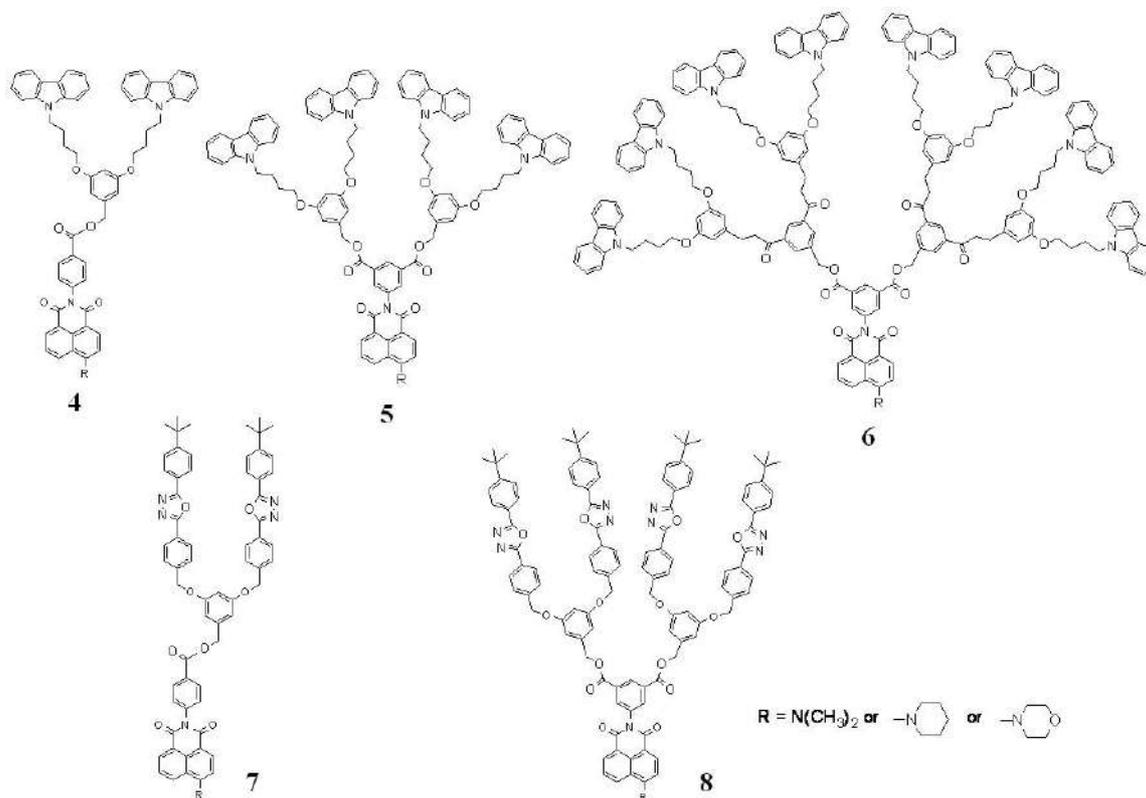


그림 2. Dendrimers constructed with naphthalene cores, Fréchet-type poly(aryl ether) dendrons, and carbazole or oxadiazole peripheral functional groups.

단일층 OLED 소자는 상대적으로 낮은 효율을 보이며 레드-오렌지 광을 방출한다. 이는 낮은 전하 전도성에 기인하는 것으로 해석하였다.

Tian과 공동 연구진은¹⁷ convergent 방법과 divergent 방법을 혼합하여 naphthalimide 덴드리머를 합성하였다(4-8, 그림 2). 이 덴드리머들은 naphthalimide 기반의 코어, Fréchet 형태의 poly(aryl ether) 덴드론, 그리고 OLED 응용에 있어 전하 이동 특성을 높이기 위한 carbazole 또는 oxadiazole의 주변 그룹으로 구성되어 있다. 이런 구성은 공정개선 및 전자적 특성을 강화할 수 있고, 각각 독립적으로 덴드리머의 특성을 조절할 수 있다는 장점을 지닌다. 기본 소자구조는 ITO/PEDOT/덴드리머/Ba/Al이며, 덴드론 표면에 carbazole 그룹을 가진 1세대와 2세대 덴드론의 외부양자효율은 각각 0.5와 0.02%였으며, 최대밝기(maximum luminescence)는 308과 59 cd/m²이다. 코어물질로 peryleneimide, Fréchet 형태의 poly(aryl ether) 덴드론, 그리고 덴드론 표면에 carbazole(CZ) 또는 oxadiazole(OXZ) 그룹을 포함하는 덴드리머들도 합성되었다.¹⁸ 표면 관능기로서 carbazole 그룹을 포함하는 덴드리머들에서 두 가지 가능한 메커니즘[Förster energy transfer(FRET)와 photo-induced electron transfer(PET)]에 의해 형광이 발생한다. 이것은 덴드리머 표면에 있는 carbazole의 집광 전위의 에너지 전달이 PET에 의해 방해되기 때문에 코어의 강화된 형광이 관찰되지 않음을 의미한다. 하지만 oxadiazole를 갖는 덴드리머들은 OXZ와 perylenediimide 사이에서 PET 현상을 보이지 않는다. 그 이유는 둘 다 높은 전자 친화성을 갖기 때문이다. 활성층으로 덴드리머를 사용한 ITO/PEDOT/덴드리머/Ba/Al 구조의 단일층 OLED 소자가 제작되었다. 2CZ-PTCDI(G0) 덴드리머를 사용한 소자는 10 V에서 최대밝기가 85.4

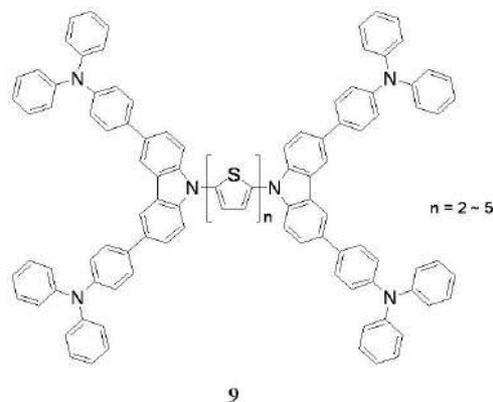


그림 3. Oligo(thiophene)-based dendrimers for use in solar and OLED applications.

cd/m²인 반면, 8CZ-PTCDI(G2) 덴드리머를 사용한 것은 가장 높은 외부양자효율(0.105%)을 보였다.

Oligothiophene 코어에 붙어있고, triarylamine 말단을 갖는 carbazole 기반의 덴드리머들(9, 그림 3)은 태양전지나 OLED 소자 영역에 응용 가능성이 보고되고 있다.¹⁹ 발광층으로 2세대 덴드리머를 사용하고, 정공저지층(hole-blocking layer)으로 1,3,5-tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (TPBI), 그리고 음극으로 LiF/Ag를 사용한 OLED 소자를 제작하였다. 각각 청색과 노랑색 전계 발광을 하는 dithiophene(DPT)와 pentathiophene(PTP) 코어에서 4 V의 turn-on 전압을 얻었으며, 관찰된 최대밝기는 19 V에서 1,000 cd/m²였다. Triphenylamine과 oligofluorene 단위로 만들어진 올리

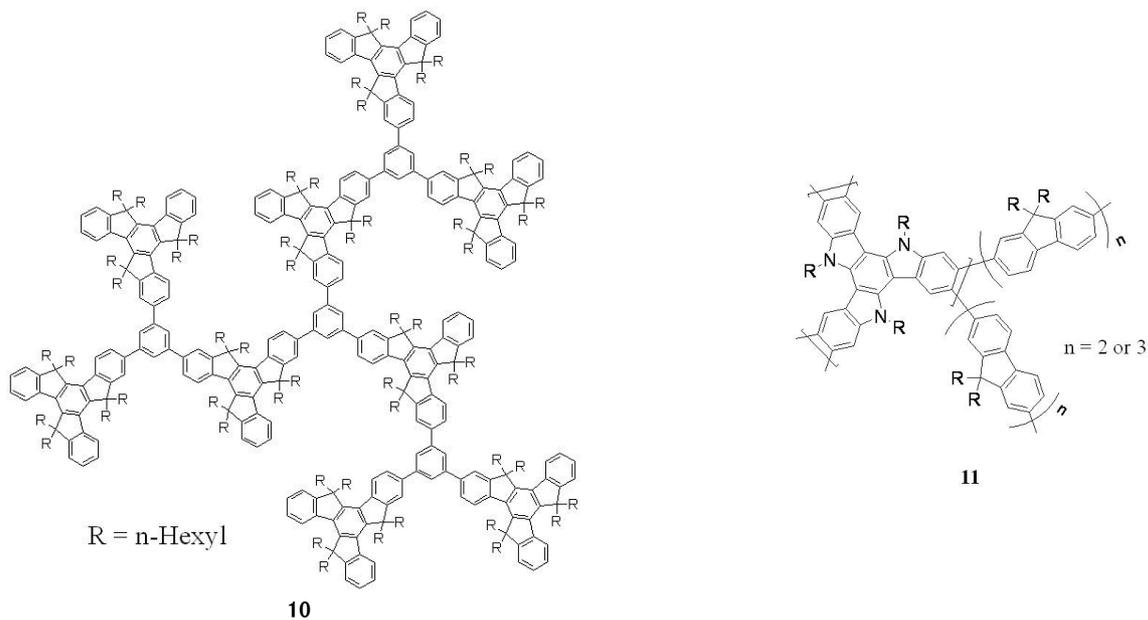


그림 4. π -Conjugated dendrimers based on rigid, truxene (**10**) and triazatruxene (**11**) units.

고며 거대 고리도 정공수송/발광층(hole-transporting emissive layer)으로 사용하기 위해 연구되고 있다.²⁰

Fréchet와 공동연구진들은²¹ Förster 에너지 전달을 통한 전자간 상호 작용이 가능한 두 염료, 예를 들면 Coumarin 343(C343)과 penta-thiophene(T5)을 사용한 단일층, 다중발색단 OLED 소자를 제작하였다. Freeman는⁶¹ 청색과 녹색 OLED 소자를 각각 구현하기 위해 C232과 T5를 포함하고 정공수송 역할을 하는 triarylamin(TAA)으로 구성된 poly(benzyl ether) 덴드리머를 합성하였다. 소자의 단일층을 그 두가지 유형의 덴드리머를 혼합하여 발광효율을 높이기 위한 초기 시도들은 C343으로부터 밴드갭이 작은 T5로의 에너지 전달로 인해 어느 정도 성공적이었다. ITO/PEDOT:PSS/[G4C:G5T(x,y)]/PBD/BCP/AlQ₃/LiF/Al 구조를 갖는 OLED 소자는 스핀 코팅에 의해 제작되어졌다. G4C:G5T(5:1) 소자의 최대 외부양자효율은 0.1 lm/W이며 power efficiency는 0.2% 이었다. 이 소자는 약 12 V의 turn-on 전압을 갖고, 최대밝기는 20 V에서 22 cd/m²를 갖는다. G5T만을 사용한 OLED 소자의 성능이 더 좋은 특성을 보여주었다; 최대밝기가 20 V에서 420 cd/m²을 보였다. 이 소자는 100 cd/m²의 밝기에서 최대효율(maximum efficiency)이 0.59 lm/W(0.76% photon/electron) 이었다. 정공수송 물질로 12개의 triarylamine(TAA)을 포함하는 덴드리머를 사용하여 C343과 T5 물질에 연결하여 덴드리머 내부에 C343과 T5가 위치하도록 하였다.²² ITO/덴드리머-PBD/Mg:Ag/Ag 구조로 단일층 소자가 제작되었다. 이 소자들은 대부분이 12~15 V의 turn-on 전압을 가지며, 30 V 이상의 전압에서도 구동될 수 있다.

Pei 연구진은²³ 덴드리머의 벤젠 코어를 만들기 위한 아세틸 방향족 물질로부터 산-촉매 삼합체 고리화 반응을 이용하여 10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene(truxene)을 기반으로 하는 G0, G1 π -컨쥬게이트된 덴드리머들을 합성하였다(**7, 그림 3**). 이들 덴드리머를 이용한 소자구조는 ITO/PEDOT-PSS/덴드리머/Ba/Al 구조로 제작되었다. 두 가지의 덴드리머 모두 8 V 이상의 순방향 소자에서 청-녹색 발광을 하였다. G0의 최대양자효율(maximum

quantum efficiency)은 27 V에서 0.16%이며 1세대 덴드리머인 경우, 13 V에서 0.16%로 측정되었다.

Levermore 연구진은²⁴ triazatruxene 코어와 oligo(fluorine) 가지를 갖는 딱딱하고, 컨쥬게이트된 덴드리머를 합성하였고(**11, 그림 4**), 남색광[1931 CIE (x, y) = (0.15, 0.10)]과 높은 형광세기(<6,000 cd/m²)을 보였다. OLED 소자는 녹색 발광 고분자인 [poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)]와 덴드리머를 블렌드하여 발광층으로 사용하였다. 이 소자는 낮은 turn-on 전압(> 2.2 V)과 높은 녹색 EL 효율(100 cd/m²에서 18.2 lm/W)의 특성을 보였다.

Bolink 그룹은^{25,26} aminopyrene 관능기를 가진 환형 phosphazene-cored 덴드리머를 합성하였으며 OLED 소자의 발광층으로 사용하였다. 그 소자구조는 ITO/PEDOT:PSS/덴드리머/TPBI/Ba/Al로 제작되었으며 광양자효율(photoluminescent quantum efficiency)은 0.67에서 0.83%이었다. Phenyl 관능기로 연결된 덴드리머의 소자가 biphenyl 그룹으로 연결된 덴드리머 소자보다 더 좋은 효율을 보였다.

3. 메탈로덴드리머

인광(phosphorescent) 물질은 이론적으로 형광 대비 4배의 효율 달성(이론적 효율 100%)이 가능한 것으로 보고된 이래로 많은 연구자들이 잠재적인 OLED 발광층 소재로서 메탈로덴드리머에 관심을 갖고 있다.²⁷⁻²⁹ 사실 이전까지는 대부분의 유기화합물은 극저온(77 K)에서 인광이 관찰되지만 상온에서는 관찰되지 않아 유기 EL 디스플레이 분야에 적용이 불가능하다고 여겨져 왔다. 그러나 USC의 Thompson 교수와 Princeton 대학의 Forrest 교수는 원자번호가 큰 이리듐(Ir)이나 플라티늄 금속 착화합물을 사용하면 상온에서도 효율적으로 인광을 얻을 수 있다고 보고한 이후 많은 유기화학 및 무기화학 연구자들이 인광에 대해 연구를 하고 있다. 현재까지 보고된 금속으로는 Ir, Pt, Os, Re, Eu, Tb 등을 이용한 유기금속화합물이 알려져 있다. OLED

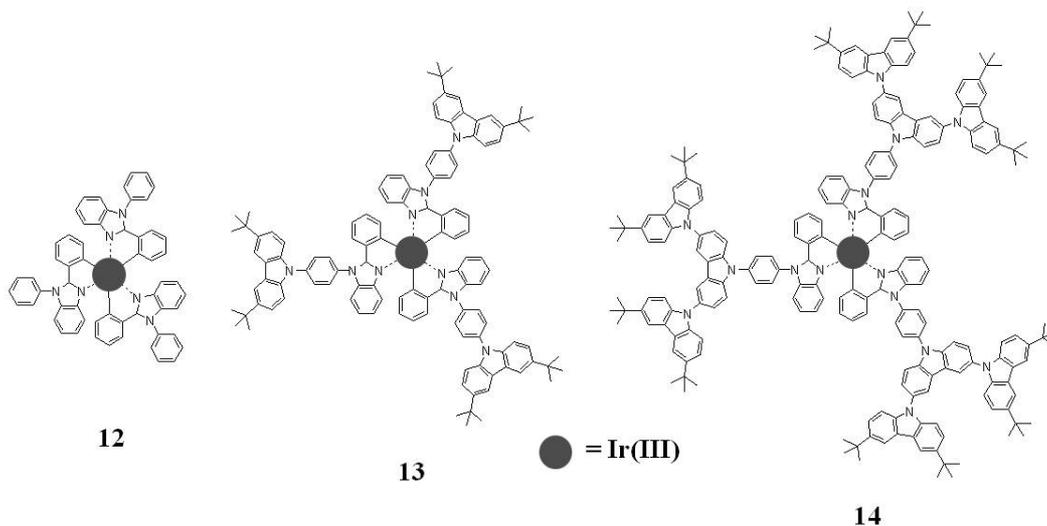


그림 5. Ir(III)–metallo dendrimers with carbon–metal bonds.

소자의 효율을 향상시킨다는 Pt(II)와 Ir(III)와 같은 전이금속과 형성된 착화합물들이 발광층으로 많은 연구가 이루어져 왔다. 본 특집에서는 전이금속을 이용한 덴드리머 즉, 메탈로덴드리머의 화학구조와 소자 효율에 대해 소개하고자 한다.

Cheng과 Wang 연구진은³⁰ 녹색광이 발현되는 단단하고 정공수송이 용이한 carbazole 덴드론을 이리듐과의 착화합물을 덴드리머형태로 합성하였다. 합성된 메탈로덴드리머는 용액공정이 가능한 OLED 소자에 인광소재로 설계되었다(12–14, 그림 5). 2세대 메탈로덴드리머인 경우, 광양자 효율이 용액상태하에서 87%, 필름상태하에서 45%이었다. 소자구조는 ITO/PEDOT:PSS/메탈로덴드리머 13 or 14/Ca/Al 구조의 소자는 전자주입(electron injection)과 전자전달(electron transport) 능력이 낮아서 낮은 효율(최대발광효율=0.30 cd/A)을 보였다. 하지만 ITO/PEDOT:PSS/메탈로덴드리머 13 or 14/TPBI/LiF/Al 구조의 소자는 최대 외부양자효율(EQE)이 1세대 메탈로덴드리머는 6.8 그리고 2세대 메탈로덴드리머는 10.3%이었다. 또한 각각의 최대밝기는 6,570와 7,840 cd/m², 그리고 최대발광효율은 23.2와 34.7%이었다.

Burn 그룹은³¹ 코어물질로 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium 착화합물, phenylene 덴드론 그리고 표면에 2-ethylhexyloxy 그룹으로 구성된 메탈로덴드리머를 합성하였다. 소자공정은 용액공정을 사용하였으며, 메탈로덴드리머는 단일 발광층으로 코팅 후 전자수송층 또는 정공저지층으로서 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP) 증착하였다. 제작된 소자는 밝은 녹색광을 발현하며 4.5 V의 turn-on 전압, 그리고 12 V에서 1,680 cd/m²이었지만 이 소자의 최대효율은 낮았다[0.14 lm/W (0.47 cd/A) at 9.5 V]]. 또한 이 연구그룹에서 메탈로덴드리머와 다른 물질을 혼합하여 소자를 ITO/IrppyD:CBP:BCP:LiF/Al, ITO/IrppyD/TCTA/BCP/LiF/Al 그리고 ITO/IrppyD:TCTA/TPBI/LiF/Al 구조로 제작하였다. 여기서 IrppyD는 메탈로덴드리머이며 CBP는 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl이고 TCTA는 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine이다. 이 소자들의 밝기에서 거의 일정한 수준이었다. 간단한 convergent 방법에 의해 fac-tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) 코어물질과 biphenyl-based 덴드론으로 구성된 메탈로

덴드리머가 같은 연구진에 의해 합성되어졌고 용액공정에 적용되었다.³² 덴드론의 가지구조와 형태에 따라서 발광색을 조절 가능함을 보여주었다. 단독 메탈로덴드리머 필름의 광양자수율(photoluminescent quantum yield)은 메탈로덴드리머의 세대가 증가할수록 분자간 인력을 조절 가능하므로 증가하는 것을 보여주었다. Phenylene 혹은 carbazole-based 덴드론과 표면에 2-ethylhexyloxy 그룹으로 개질된 fac-tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) 메탈로덴드리머도 함께 합성되었다.³³ 메탈로덴드리머 필름상에서의 삼중항-삼중항 여기자 소멸에 대한 연구에 의하면, 삼중항 엑시톤(triplet exciton) 확산 정도는 덴드론 크기에 따라 2~10 nm 범위 안에서 발생한다. 또한 메탈로덴드리머 OLED 소자의 효율을 반이하로 떨어뜨리게 하는 삼중항-삼중항 여기자 소멸에 의해 측정된 전압밀도는 1 A/cm이다. 가장 가까운 곳에서의 hopping 속도는 분자간 거리에 따라 지수적으로 감소한다. 한편, Müllen 덴드론을 포함하는 fac-tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) 코어 메탈로덴드리머가 합성되어 보고되었다. 이 메탈로덴드리머는 앞에서 언급한 두 물질과 함께 물리적, 광학적 및 소자특성을 비교하였다.³⁴ 낮은 용해성으로 인해 ITO/덴드리머(25%):CBP/Ca/Al 단일층 소자는 7.6 V의 turn-on 전압을 보여주었으며 최대외부양자효율은 2.9% (9.3 cd/A)이었으며 15.6 V, 1,545 cd/m²의 밝기하에서 전압효율은 1.9 mW를 보여주었다.

순수 적색 발광체로 0세대부터 2세대 triphenylamine 덴드론을 포함하는 bifunctional Ir(III) 메탈로덴드리머가 보고되었다.³⁵ 이 메탈로덴드리머를 이용하여 ITO/PEDOT:PSS/덴드리머 x%:CBP/Alq₃/LiF/Al 구조의 소자를 제작하였다. 모든 소자들은 640 nm의 적색파장을 나타내며(0.70, 0.30)의 CIE 색좌표를 보였다. 1세대 메탈로덴드리머 소자는 메탈로덴드리머가 약 8%를 포함할 때 가장 좋은 효율을 보여주었다. Turn-on 전압이 4.4 V이며, 17 V에서 최대 밝기는 7,451 cd/m², 5 V에서 외부양자효율은 11.65%이었다. 또한 5 V에서 power efficiency는 3.65 lm/W, 밝기효율은 5.82 cd/A를 보여주었다. 반면에 2세대 메탈로덴드리머 소자는 메탈로덴드리머가 약 10%를 포함할 때 가장 좋은 효율을 보였다. Turn-on 전압이 4.7 V이며 16 V에서 최대밝기는 6,143 cd/m², 6 V에서 외부 양자효율은 7.36%이었다. 또한 5 V에서 power efficiency는 2.29 lm/W,

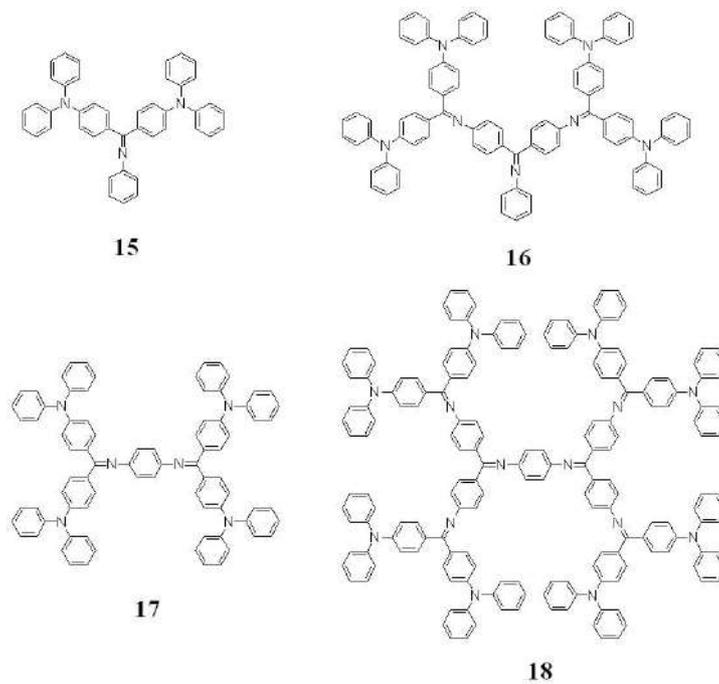


그림 6. Diphenylamine-substituted, phenylazomethine dendrimers used for metal complexation.

밝기효율은 3.72 cd/A를 보여주었다.

Tokito 연구진은³⁶ 정공수송 기능의 phenylcarbazole-based 덴드론을 포함하는 1세대와 2세대 *fac*-tris(2-phenylpyridyl)iridium (III) 코어 메탈로덴드리머를 합성하였다. 전자수송층 물질로 1,3-bis[(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene]을 사용하고 iridium(III) 메탈로덴드리머를 사용한 OLED 소자는 메탈로덴드리머 단독으로 제작된 소자보다 훨씬 좋은 효율을 보였다. 주어진 전압하에서 1세대 메탈로덴드리머로만 제작된 소자의 전류(current)는 phenylene-based 덴드론을 포함하는 Ir(ppy)₃ 코어 메탈로덴드리머로³⁷ 제작된 소자보다 훨씬 크다. 그 이유는 정공수송 기능의 덴드론에 의해 정공 이동도(hole drift mobility)가 증가되었기 때문으로 해석하였다. 하지만, 2세대 메탈로덴드리머로 제작된 소자는 1세대 메탈로덴드리머로 제작된 소자에 비해 높은 turn-on 전압을 가진다.

Tian 연구진은^{38,39} 말단에 carbazole을 포함하는 덴드리머 형태의 유로피움(europium) 착화합물을 합성하였다. 간접적으로 carbazole을 여기서서, ⁵D₀→⁷F₂의 유로피움 이온 전이로 인해 나타나는 615 nm의 적색발광이 용액상태 혹은 고체상태하에서 발견되어진다. Carbazole 그룹의 집광력으로 인해, 기준물질 [Eu(BPPD)₃(phen)]과 비교하여 [Eu(MCPD)₃(phen)], [Eu(BCPD)₃(phen)], 그리고 [Eu(TCPD)₃(phen)]의 photoluminescence efficiency는 각각 3.3, 7.9, 그리고 4.5배 증가하였다. 여기서 BPPD는 1-[3,5-bis(phenylmethoxy)phenyl]-3-phenylpropan-1,3-dione, MCPD는 1-[4-[4-(9H-carbazol-9-yl)-butoxy]phenyl]-3-phenylpropan-1,3-dione, BCPD는 1-[3,5-bis[4-(9H-carbazol-9-yl)-butoxy]phenyl]-3-phenylpropan-1,3-dione, TCPD는 1-[3,4,5-tris[4-(9H-carbazol-9-yl)butoxy]phenyl]-3-phenylpropan-1,3-dione, 그리고 phen는 1,10-phenanthroline이다. 소자구조는 ITO/NPB/CBP:Eu(TCPD)₃(phen)/BCP/Mg:Ag이며 CIE

색좌표가 (0.333, 0.348)인 백색광을 방출하였다. 여기서 NPB는 *N,N'*-bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,10-diphenyl-4,4'-diamine이다. 이 소자의 최대외부양자효율은 1.1% 이상이며 최대밝기는 229 cd/m²이다.

Yamamoto 연구진은⁴⁰ OLED 소재중 전공수송물질로서 1세대 및 2세대 diphenylamine이 치환된 phenylazomethine 덴드리머를 합성하였다(15-18, 그림 6). 합성 후 금속이온들과 착화합물을 형성하게 하였다. 이러한 시스템은 열적안정성과 말단 아민그룹에서 귀착되는 좋은 multi-redox 현상을 보여준다. 이중층 소자구조는 ITO/덴드리머/Alq₃/CsF/Al이다. 이 구조의 소자들은 4.0 V 이하에서 turn-on 전압(at 0.1 cd/m²)을 보였다. 2세대 덴드리머로 제작된 소자의 최대 밝기(1,314 cd/m² at 9.0 V)와 최대효율(0.30 lm/W at 6.0 V)은 덴드리머 표면에 aniline이 없는 2세대 덴드리머의 특성과 비슷하였다. 하지만, 금속이온과 착화합물을 형성한 덴드리머의 성능은 급격히 증가하였다. 정공수송층을 금속착화합물 덴드리머로 사용한 소자는 최대밝기(4,400 cd/m² at 9.0 V)와 최대 EL 효율(0.39 lm/W at 6.0 V)을 보였다. 이러한 결과는 imine 그룹과 금속이온 착화합물 형성이 전극으로부터 정공주입 혹은 수송 효율의 증가에 의한 것으로 해석하였다.

4. 결론

아직 덴드리머형 소재를 사용하여 풀컬러 재현을 위한 순수 적색, 녹색, 그리고 청색을 얻기에는 많은 도전적인 문제점들이 있다. 하지만, 상온에서의 인광발현이 가능한 다양한 전이금속-리간드 착화합물과 기능성 덴드론을 사용한 메탈로덴드리머로 고효율의 소자제작이 가능하게 되었다. 반면에 유기화합물 형태의 덴드리머로 제작된 소자는 실용화하기에 아직 많은 문제점이 있지만 덴드리머의 유용한 특성 즉,

다양한 용매에 대한 좋은 용해도는 OLED 박막형성을 용액공정으로 균일하게 얻을 수 있다는 점이다. 따라서 많은 연구자들은 소자의 성능을 제한하는 인자들을 극복하기 위해 덴드리머형 소재의 형태, 세대 및 구성 관능기 그룹들을 최적화하는 방향으로 연구하고 있으며 멀지 않은 미래에 용액공정성 확보 및 풀컬러 평면 디스플레이의 핵심 소재로서 덴드리머형 소재가 다양하게 사용될 것이다.

참고문헌

1. G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, **33**, 587 (1936).
2. H. Ohnishi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 83 (1989).
3. S. Matsumoto, in *Electronic Display Devices*, Wiley, Chichester, New York, 1990.
4. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
5. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
6. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Maackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
7. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **50**, 2003 (1985).
8. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Polym. J.*, **17**, 117 (1985).
9. C. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1010 (1990).
10. G. R. Newkome and C. D. Shreiner, *Polymer*, **49**, 1 (2008).
11. J. M. Lupton, L. R. Hemingway, I. D. W. Samuel, and P. L. Burn, *J. Mater. Chem.*, **10**, 867 (2000).
12. M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D. W. Samuel, and P. L. Burn, *Adv. Mater.*, **11**, 371 (1999).
13. R. Beavington, M. J. Frampton, J. M. Lupton, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 211 (2003).
14. D. Marsitzky, R. Vestberg, P. Blainey, B. T. Tang, C. J. Hawker, and K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6965 (2001).
15. C. C. Kwok and M. S. Wong, *Macromolecules*, **34**, 6821 (2001).
16. J. Qu, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, F. Jaiser, X. Yang, and D. Neher, *Macromolecules*, **37**, 8297 (2004).
17. P. Du, W.-H. Zhu, Y.-Q. Xie, F. Zhao, C.-F. Ku, Y. Cao, C.-P. Chang, and H. Tian, *Macromolecules*, **37**, 4387 (2004).
18. J. Pan, W. Zhu, S. Li, W. Zeng, Y. Cao, and H. Tian, *Polymer*, **46**, 7669 (2005).
19. J. Lu, P. F. Xia, P. K. Lo, Y. Tao, and M. S. Wong, *Chem. Mater.*, **18**, 6194 (2006).
20. Q. Kong, D. Zhu, Y. Quan, Q. Chen, J. Ding, J. Lu, and Y. Tao, *Chem. Mater.*, **19**, 3318 (2007).
21. P. Furuta, J. Brooks, M. E. Thompson, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13165 (2003).
22. A. Freeman, J. M. J. Fréchet, S. Koene, and M. Thompson, *Macromol. Symp.*, **154**, 163 (2000).
23. X.-Y. Cao, X.-H. Liu, X.-H. Zhou, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Cao, Y.-X. Cui, and J. Pei, *J. Org. Chem.*, **69**, 6050 (2004).
24. P. A. Levermore, R. Xia, W. Lai, X. H. Wang, W. Huang, and D. D. C. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1896 (2007).
25. H. J. Bolink, S. G. Santamaria, S. Sudhakar, C. Zhen, and A. Sellinger, *Chem. Commun.*, 618 (2008).
26. H. J. Bolink, E. Barea, R. D. Costa, E. Coronado, S. Sudhakar, C. Zhen, and A. Sellinger, *Org. Electron.*, **9**, 155 (2008).
27. X. Gong, S.-H. Lim, J. C. Ostrowski, D. Moses, C. J. Bardeen, and G. C. Bazan, *J. Appl. Phys.*, **95**, 948 (2004).
28. F. Shen, H. Xia, C. Zhang, D. Lin, L. He, and Y. Ma, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1014 (2004).
29. I. R. Lasker and T.-M. Chen, *Chem. Mater.*, **16**, 111 (2003).
30. J. Ding, J. Gao, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, D. Ma, X. Jing, and F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 575 (2006).
31. S.-C. Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, **14**, 975 (2002).
32. S.-C. Lo, E. B. Namdas, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Macromolecules*, **36**, 9721 (2003).
33. E. B. Namdas, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, and P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 091104 (2005).
34. N. Cumpstey, R. N. Bera, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Macromolecules*, **38**, 9564 (2005).
35. G. Zhou, W.-Y. Wong, B. Yao, Z. Xie, and L. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1149 (2007).
36. T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 4151 (2005).
37. J. P. J. Markham, S.-C. Lo, S. W. Magennis, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2645 (2002).
38. S. Li, G. Zhong, W. Zhu, F. Li, J. Pan, W. Huang, and H. Tian, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3221 (2005).
39. S. Li, G. Zhong, W. Zhu, F. Li, J. Pan, W. Huang, and H. Tian, *Chem. Lett.*, **34**, 688 (2005).
40. J.-S. Cho, A. Kimoto, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 635 (2005).