

## 유기발광소자를 위한 가교형 정공 수송 재료

김 정 규 · 육 경 수<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학/고분자공학부

### Cross-linked Hole-Transporting Materials for Organic Light Emitting Devices

Jung Kyu Kim and Kyoung Soo Yook<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Korea

**Abstract:** 차세대 디스플레이 소자로서 상용화된 유기발광소자(OLED)는 현재 진공기반의 증착공정을 통해서 제작되므로 제조공정 비용이 높다. 진공 증착공정을 용액공정으로 교체하면 공정 비용을 크게 절감할 수 있지만, 용액공정으로 다층 박막 구조를 형성하기 어렵다는 문제점이 있다. 다층 구조를 제작할 때 이미 형성된 하부 박막 위에 새로 형성되는 박막이 하부 박막에 영향을 주기 때문이다. 이를 해결하기 위한 방법으로서 용액 공정용 잉크 용매의 내용제 성을 증가시켜 상부 박막을 코팅할 때 하부 박막이 용해되거나 손상을 입지 않도록 하는 가교형 소재를 이용한 방법이 있다. 본 원고에서는 OLED 소자를 용액공정으로 제작하기 위한 가교형 정공 수송 재료의 특징과 개발 현황에 대해 소개하고자 한다.

**Keywords:** organic electroluminescence, solution process, organic multi-layer, ink formulation

## 1. 서 론

유기발광소자(organic light emitting diodes, OLED)는 다층 유기박막 구조를 가지는 자발광 소자로서 anode와 cathode 사이에 위치한 전극에 전기장을 가해주면 anode로부터 정공이 cathode로부터 여기된 전자가 전하 전달층으로 주입되어 발광층으로 이동하고, 발광층에서 여기자를 생성하고 바닥 상태로 떨어지면서 빛을 내게 된다. 이러한 유기 발광소자는 이미 디스플레이 소자로서 상용화되어 스마트폰, TV와 같은 제품으로서 쉽게 찾아볼 수 있다. 하지만 제조 공정비용이 높아, TV의 경우 기존의 LED TV와 비교하여 높은 가격 수준을 유지하고 있고, 특히 70인치 이상의 대형 제품의 경우 매우 가격이 높다. 제조 공정에 이용되고 있는 진공증착 방법이 용액공정으로 교체된다면 약 40% 가량의 비용을 줄일 수 있으며, 약 43인치 TV

의 경우 LCD TV보다 낮은 제품 가격을 형성하는 것이 가능하다. 또한 용액공정을 OLED 제조 공정에 적용할 경우 응용분야 중 하나인 조명 소자로서 활용이 가능하다. 조명 소자의 경우 기존에 사용되고 있는 형광등 뿐 아니라 현재 큰 발전을 이루고 있는 LED 조명과 경쟁하기 위해서는 OLED 소자 제조 공정비용을 반드시 낮추어야만 한다. 하지만 현재까지 진공 증착을 이용하여 제작된 소자의 특성과 비교하여 용액공정으로 제작된 소자는 낮은 효율과 아쉬운 소자 수명 특성을 가지고 있어 용액공정을 이용한 OLED 소자의 상용화는 어려운 실정이다. 용액공정을 이용한 OLED 소자가 진공 증착 OLED 소자 대비 낮은 특성을 가지는 가장 큰 이유는 일반적인 용액공정을 이용해서는 다층 박막 구조를 형성하기 어려우며, 박막 형성 과정에서 균일한 표면을 형성하기 어렵기 때문이다. 다층 구조를 형성하기 위해서는 이미 형성된 박막 위에 박막을 형성 시 하부막에 대한 영향을 주지 않아야 한다. 진공 증착공정의 경우, 높은 진

<sup>†</sup> 저자 (E-mail: ksyook@gmail.com)

공 상태에서 기화된 유기분자가 확산을 통하여 상온의 기관으로 이동하여 기관 위에 박막을 형성하기 때문에 이미 형성된 박막에 영향을 주지 않지만, 용액공정은 이미 형성된 박막 위에 용매를 이용하여 제조한 잉크를 사용하여 코팅을 하고, 이후 용매가 증발되어 박막을 형성하므로, 이미 형성된 박막 재료가 잉크에 사용된 용매에 용해되거나 하부막에 용매가 침투하여 손상을 줄 수 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로서 용액공정을 이용하여 형성한 박막의 용매에 대한 내용제성을 증가시켜 잉크를 이용하여 상부에 박막을 코팅 시 용해되거나 손상을 입지 않도록 하는 가교형 소재를 이용한 방법이 있다. 본 원고에서는 용액공정을 이용하여 다층구조의 OLED 소자를 제작할 수 있는 가교형 소재, 특히 정공 수송 재료의 특징과 개발 현황에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 가교형 소재

가교(cross-linking)란 고분자 사슬간의 새로운 화학결합을 통하여 망상 구조를 이루는 반응을 일반적으로 이야기한다. 하지만 용액공정을 이용한 OLED에서는 망상 구조를 형성하는 것뿐만 아니라, 두 개의 분자가 결합하여 하나의 분자를 형성하는 dimerization과 저분자 재료가 중합 반응을 통하여 분자량이 증가하는 반응을 가교 또는 경화라고 일반적으로 칭하고 있다. 용액공정을 이용한 유기박막 형성에는 분자량이 낮은 저분자 재료와 분자량이 높은 고분자 재료를 사용하고 있으며, 이러한 유기발광재료에 가교가 가능한 단위체를 도입하여 박막을 형성한 후에 가교 반응을 통하여 박막의 내용제성을 증가시키게 된다. 박막의 가교 방법은 광가교 방법과 열가교 방법의 두 가지 방법을 주로 이용하고 있으며, 이미 박막이 형성된 후에 가교 반응이 진행되기 때문에 반응성이 상대적으로 낮아 가교도 조절이 어렵고, 완벽히 가교된 박막은 얻기가 어렵다.

광가교 방법은 박막을 형성한 후에 UV를 조사하여 라디칼을 생성시키고, 열처리를 통하여 가교

반응을 진행하게 된다. 그렇기 때문에 UV 조사에 따라 라디칼을 형성할 수 있는 광개시제를 사용해야만 한다. 하지만 OLED 소재는 소자의 구동안정성 확보를 통하여 99% 이상의 높은 순도가 요구되기 때문에 광개시제의 사용은 OLED 소자 구동 시 단점으로 작용할 수 있다. 특히 반응 후 잔류한 개시제와 광가교 반응을 통하여 진행되는 부반응, 그에 따른 부산물은 OLED 박막에서 불순물로 작용하게 된다. 이러한 불순물은 소자 구동 시 전하의 이동을 방해하거나, 발광층에서 생성된 여기자가 바닥상태로 떨어지면서 발광을 하지 못하도록 하는 소광현상을 유도할 수 있다. 그렇기 때문에 광개시제를 사용할 때에는 1% 미만의 적은 양을 사용하게 된다. 또한 광가교에 사용되는 UV는 노출 시간이 길어질 경우 이미 형성된 OLED 박막에 손상을 줄 수 있으며, 이로 인한 부반응도 발생할 수 있다. 따라서 광가교법을 이용하여 OLED 박막의 분자량을 증가시켜 용해도를 감소시키기 위해서는 짧은 UV 노출 시간이 필요하다. OLED에 적용 가능한 대표적인 광가교단은 oxetane, cinnamate, acrylate 있으며, 개시제를 사용하는 구조이다. 개시제를 사용하지 않고 낮은 에너지의 UV를 사용하는 광가교형 재료에 대한 보고도 있으나 정확한 화학 구조 및 반응 메커니즘에 대해서는 알려지지 않았다.

현재 가교형 재료에 대한 연구는 열가교형 재료를 중심으로 진행되고 있다. 열가교법은 개시제를 사용하지 않고 UV에 대한 노출이 없기 때문에 부반응이 적어 높은 순도가 요구되는 OLED 재료로서 더 적합하다고 할 수 있다. 또한 UV에 대한 노출이 없기 때문에 광손상도 발생하지 않게 된다. 하지만 열 가교는 200 °C 이상의 높은 온도에서 30 min~1 h 가량 진행되기 때문에 이미 형성된 박막에 열 손상을 초래할 수 있다. 열 손상을 최소화하기 위해서는 열가교 반응 온도를 낮추어야 하며, 현재까지 개발된 재료 중 styrene 단위체를 이용한 열가교형 재료의 가교 온도가 150 °C 가량으로 가장 낮은 것으로 알려져 있다.

앞서 언급한 바와 같이 가교형 재료를 사용하여

다층 구조의 용액공정 OLED를 제작하는 연구에서는 주로 정공수송재료 중심으로 진행되고 있다. 가교형 재료를 발광층에도 적용 가능하지만, 발광층에 사용되는 발광 재료의 경우 열 및 UV에 대한 안정성이 정공수송재료에 비하여 낮고, 발광층에 존재하는 불순물은 소자 구동 특성에 큰 영향을 주기 때문에 현재의 기술로는 발광층에 적용하는 것은 다소 어렵다고 할 수 있다.

### 3. 용액공정 정공주입, 정공전달 재료

OLED의 기본 구조는 ITO 전극/정공주입층/정공전달층/발광층/전자전달층/금속전극의 구조를 이루고 있으며, 용액공정을 이용한 정공주입층 재료로는 PEDOT : PSS가 가장 많이 이용되고 있다. PEDOT : PSS는 물과 같은 극성용매에 대한 용해도가 높은 특징을 가지고 있으며, PEDOT : PSS 박막 위에 비극성 유기용매를 사용하여 박막을 형성할 경우 PEDOT : PSS를 용해시키지 않고 박막을 형성할 수 있다. PEDOT : PSS는 가교형 재료는 아니지만 코팅 후 열처리를 할 경우 유기용매에 대한 용해도가 낮아지기 때문에 용액공정으로 PEDOT: PSS 정공주입층 위에 정공전달층 또는 발광층을 용액공정으로 쉽게 형성할 수가 있다. 일반적인 경우 정공전달층 위에 용액공정으로 발광층을 형성할 경우 발광층에 사용하는 용매에 의해 정공전달층이 용해되거나, 정공전달층 재료와 발광층 재료가 용액공정 중 섞이는 현상이 발생할 수 있다. 이러한 용해되어 씻겨나가거나 섞이는 현상은 제어가 불가능하기 때문에 일반적인 방법을 사용해서는 PEDOT : PSS 정공주입층 위에 하나의 층만 용액공정을 이용하여 형성하는 것이 가능하다. 따라서 일반적인 용액공정 OLED는 PEDOT : PSS 정공주입층 위에 발광층을 용액공정으로 구성하는 방법을 주로 이용하였으며, 이에 따라 낮은 소자 구동 특성을 나타내었다.

가교형 정공수송재료의 사용은 가교 후 정공수송층의 용해도가 낮아지기 때문에 상부에 정공수송층에 사용된 용매를 사용하더라도 정공수송층에

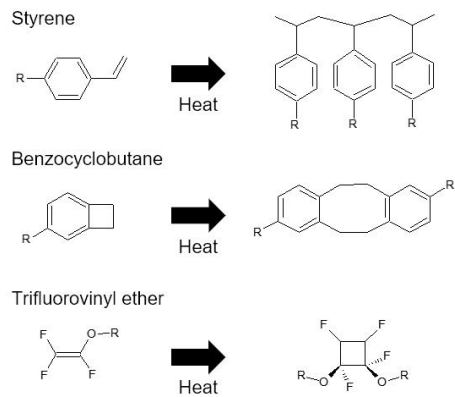
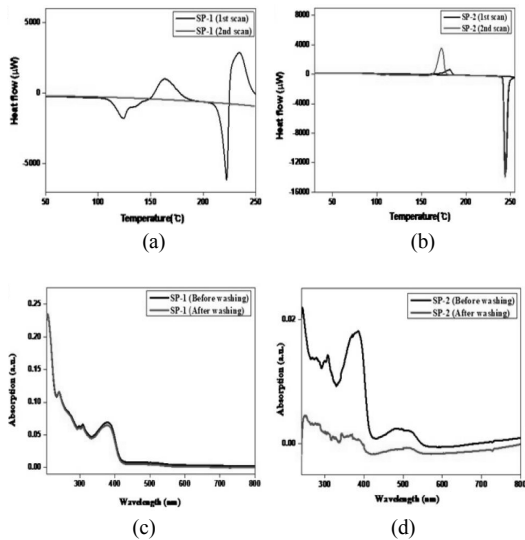


Figure 1. 열가교형 가교단.

대한 손상 없이 발광층을 형성하는 것이 가능하게 해준다. 정공수송층의 사용은 정공주입층을 통해 주입된 정공을 발광층으로 효과적으로 전달시켜 줄 뿐만 아니라, 발광층에서 생성된 여기자가 정공주입층으로 이동하여 발광하지 못하는 소광 현상을 줄여 OLED 소자의 구동특성을 향상 시키게 된다.

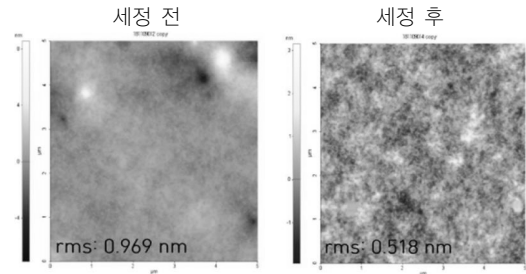
가교형 정공수송재료의 중합반응을 이용하는 가교단은 styrene, ethylene이 있으며, dimerization을 이용하여 분자량을 증가시키는 가교단은 benzocyclobutane, trifluorovinylether가 대표적이다. Figure 1에 열가교형 가교단의 구조와 반응 메커니즘을 나타내었다. 이 중 styrene 가교단은 150~200 °C의 가교 온도를 가지고 있으며, 다른 가교단은 200~250 °C의 높은 가교 온도를 가지고 있다. OLED에 사용되는 유기재료의 분해 온도는 일반적으로 300 °C 이상의 높은 온도를 가지고 있으나, 유리전이 온도의 경우 100~180 °C 가량으로 유리전이 온도 이상에서 열가교를 진행할 경우 박막의 균일도가 크게 저하되어 소자 구동 특성을 구현하기 어려워진다. 따라서 가교형 정공수송재료의 가교 온도를 150 °C 이하로 낮추어야만 우수한 OLED 소자 구동특성을 유지할 것으로 예측하고 있다.

열가교형 정공수송재료의 가교 온도를 판단하기 위해서는 differential scanning calorimetry (DSC) 분석을 통해 발열 피크를 검출할 수 있다. Figure 2(a)에는 가교단을 가지는 정공수송재료의 DSC 분석



**Figure 2.** (a) 가교형 정공수송재료의 DSC, (b) 가교단을 가지지 않은 정공수송재료의 DSC, (c) 가교형 정공수송재료의 세정 전후의 UV-vis 스펙트럼, (d) 가교단을 가지지 않은 정공수송재료의 세정 전후의 UV-vis 스펙트럼.

을 통하여 1차 스캔에서 발열 피크가 검출된 것을 확인할 수 있으며, 2차 스캔에서는 발열 피크가 검출되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 가교 온도를 결정할 수 있으며 150~180 °C의 가교 온도를 확인할 수 있다. Figure 2(b)에는 가교단을 가지지 않은 정공수송재료의 DSC 분석을 통하여, 1차 스캔과 2차 스캔 모두에서 발열 피크가 검출될 것을 확인할 수 있으며, 이는 가교에 의한 발열이 아닌 결정화에 의한 발열 피크로 판단된다. 가교후의 용해도 특성을 확인하기 위해서는 가교 후 용매로 세정하여 세정 전후의 두께 측정을 통하여 박막이 용해 유무를 판단할 수 있으며, UV-vis 흡수 피크의 변화를 통해서도 가교된 박막의 용해도 특성 변화를 판단할 수 있다. Figure 2(c)에는 가교형 정공수송재료의 열 가교 후 세정 전후의 UV-vis 흡수 피크 차이를 나타내었으며, 세정 전후의 차이가 거의 없는 것으로 가교 후 용매에 대한 내용제성이 증가한 것을 확인할 수 있다. Figure 2(d)에는 가교단을 가지지 않은 정공수송재료를 열처리한 후 세정 전후의 UV-vis 흡수



**Figure 3.** 세정 전/후의 AFM 표면 분석.

피크 차이를 나타내었다. 세정 후 UV-vis 흡수 피크가 감소한 것을 확인할 수 있으며, 가교단을 가지고 있지 않아 열처리 후 내용제성의 변화가 없고, 그에 따라 박막의 일부가 용매에 의해 용해되어 씻겨 나간 것으로 판단할 수 있다. 열가교의 가교정도를 정량적으로 판단하기 위해서는 FT-IR과 같은 분석법이 필요하지만 현재까지 FT-IR 분석을 통한 가교에 대한 정량적인 보고는 찾아보기 어렵다. 하지만 박막을 형성한 후 열가교를 통하여 가교반응이 진행되기 때문에 높은 가교도는 구현하기 어려운 것으로 판단된다. Figure 3의 atomic force microscopy (AFM) 분석을 통하여 세정 전후의 표면을 분석한 결과를 보면, RMS가 세정 전 0.969 nm에서 세정 후 0.518 nm로 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 세정을 통하여 가교되지 않은 박막 표면의 정공수송재료가 세정공정을 통하여 씻겨 나간 것으로 판단할 수 있다. 이러한 현상은 세정 전후의 UV-vis 스펙트럼의 흡수 피크의 차이를 보이지 않는 경우에도 쉽게 확인된다. 따라서 가교형 정공수송재료를 이용하여 OLED 소자를 제작할 경우 열 가교 후 세정공정을 거쳐야지만 정공수송층과 발광층 계면에서 가교되지 않은 정공수송층 재료와 발광층 재료가 섞이는 것을 막을 수 있다.

Figure 4(a)에는 동일한 정공 수송코어를 가지고 있고, 가교단을 가지는 SP-1과 가교단을 가지지 않은 SP-2를 사용하여 OLED 소자를 제작하여 전압에 따른 전류 밀도 특성과 전압에 따른 휘도 특성을 나타내었다. Polyvinylcarbazole (PVK)은 toluene

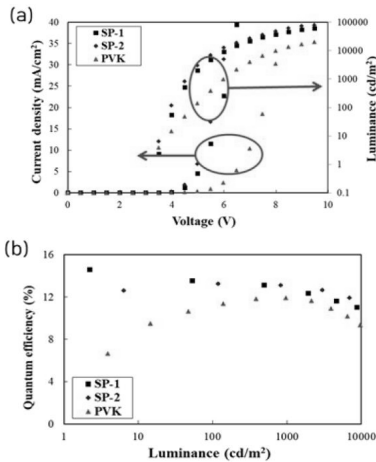


Figure 4. (a) 용액공정 소자의 전압-전류밀도-휘도 그래프, (b) 용액공정 소자의 휘도-외부양자 효율 그래프.

에 대한 용해도가 낮아 toluene을 발광층의 용매로 사용할 경우 다층 구조의 OLED 소자를 제작할 수 있는 고분자 재료이지만 정공 수송 특성이 낮아 우수한 소자 구동특성을 확보하기 어렵다. SP-1과 SP-2는 PVK보다 높은 정공 수송특성을 가지고 있어, 동일한 전압에서 PVK를 사용한 소자보다 높은 전류 밀도 특성을 보여주고 있으며, 그에 따라 높은 휘도 특성을 나타내고 있고, 효율 특성이 PVK를 사용한 소자보다 우수한 것을 Figure 4(b)의 휘도에 따른 효율 그래프를 통해서 확인할 수 있다.

또한 SP-1과 SP-2는 유사한 전류 밀도 특성과 휘도 특성을 나타내고 있어, 가교단의 유무에 따른 OLED 소자 특성의 차이는 작은 것은 알 수 있다.

#### 4. 결 론

가교형 정공수송재료를 용액공정 OLED에 적용할 경우 이미 형성된 유기막의 손상 없이 다층 구조의 박막을 형성할 수 있어, 용액공정을 이용한 소자의 구동 특성을 진공증착을 이용한 소자와 유사하게 구현할 수 있다. 하지만 가교형 OLED 소재에 대한 연구는 아직까지 미흡한 상황이다. 또한 용액공정을 이용한 OLED 개발은 디스플레이 소자에 초점이 맞추어져 있어 잉크젯 프린팅과 같은 프린팅과 함께 패턴을 형성할 수 있는 공정에 대한 연구가 우선적으로 진행되고 있다. 하지만 잉크젯 프린팅 공정은 프린팅에 사용되는 잉크의 물성뿐만 아니라, 공정 조건이 매우 까다롭고 저가 공정으로 진행하기엔 어려움이 크다고 생각된다. 가교형 재료와 함께 저가 양산이 가능한 공정도 함께 개발된다면, 디스플레이 소재를 넘어서 조 명까지 OLED 소재를 쉽게 접할 수 있을 것이라 생각한다.

#### 저자소개



#### 김 정 규

2015 성균관대학교 나노과학기술학과 박사  
2015~2018 Stanford University 박사후연구원  
2018~현재 성균관대학교 화학공학/고분자공학부 조교수



#### 육 경 수

2012 단국대학교 고분자공학과 박사  
2012~2013 University of Michigan 박사후연구원  
2013~2014 단국대학교 고분자공학과 연구교수  
2015~2019 성균관대학교 화학공학/고분자공학부 조교수  
2019~현재 Cynora GmbH