

고분자 전기 발광 소재

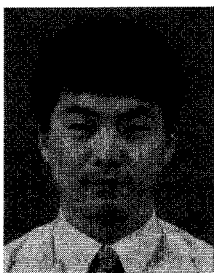
이 정 익 · 황 도 훈 · 정 태 형

1. 서 론

전기 발광이란 전기적 여기(excitation)에 의해서 빛을 발광하는 것으로 오래 전부터 무기반도체에서 발견된 현상이다. 유기물에서는 1960년대 안트라센의 단결정으로부터 전기 발광을 처음 발견하였다.^{1,2} 코닥의 Tang과 Van Slyke는 1987년 진공증착법을 이용하여 정공수송층과 발광층으로 이루어진 겹층구조의 소자를 발표하였으며,³ 그 후 유기물을 이용한 전기 발광 연구가 본격적으로 수행되어 왔다. 유기물 소재의 개발과 더불어 소자의 최적화 연구가 병행되면서, 소자의 성능은 괄목할 만한 성장을 거두었다.

전통적으로 전자 소재로서의 고분자 재료는 전기를 흐르지 않게 하는 부도체 성질을 이용한 응용에 많이 치중되어 왔다. 반도체 소자의 패키징 재료나 포토리지스트 기술들이 이러한 범주에 속할 것이다. 이러한 전통적인 관점에서 볼 때, 전도성 고분자의 출현은 매우 생소한 것이라고 할 수 있다. 전도성 고

분자의 연구는 1977년 도핑된 폴리아세틸렌이 금속 수준의 전도도를 보인다는 보고가 있는 후부터 현재까지 비약적인 발전을 거듭하고 있다.⁴ 많은 화학자들의 노력으로 폴리아세틸렌 이외의 다양한 전도성 고분자들이 개발되었으며, 이러한 반도체 고분자들을 이용한 transistors,⁵⁻⁷ photodiodes,^{8,9} light-emitting diodes(LED)¹⁰⁻¹⁴ 등이 연구 되어왔다. 특히, 고분자 전기 발광 소자는 1990년 캠브리지 그룹에서 전도성 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) (PPV)에



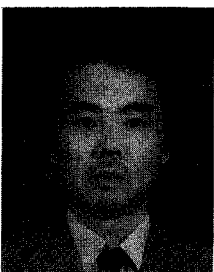
황도훈

1986~ 부산대학교 화학과
1990
1990~ 한국과학기술원 화학과 이학석사
1992
1992~ 한국과학기술원 화학과 이학박사
1995
1995~ Cambridge 대학 박사후 연수
1996 연구원
1997~ 한국전자통신연구원 원천기술
2000 연구본부 선임연구원
2000~ 금오공과대학교 응용화학학과
현재 조교수



이정익

1988~ 한국과학기술원 화학과
1992
1992~ 한국과학기술원 화학과(석사)
1994
1994~ 한국과학기술원 화학과(박사)
1997
1997~ IBM Almaden Research
1998 Center 박사후 연수 연구원
1999~ 한국전자통신연구원 원천기술
현재 연구본부 선임연구원



정태형

1973~ 서울대학교 사범대학 화학과
1977
1978~ KIST 고분자 연구부 연구원
1981
1981~ 텍사스 공대 화학과 이학박사
1986
1986~ 일리노이대 박사후 연수 연구원
1989
1989~ 한국전자통신연구원 원천기술
현재 연구본부 책임연구원

Polymeric Materials for Light-Emitting Devices

한국전자통신연구원 원천기술연구본부(J. I Lee and T. Zyung, ETRI, 161 Kajong-dong, Yusoug-gu, Taejon 305-350, Korea)

금오공과대학교 응용화학(D. H. Hwang, Applied Chemistry, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea)

전기를 흘려주어 빛을 발광한다는 것을 보고한 이후 많은 발전을 이루어왔다.¹⁰ 이러한 고분자 전기발광 소자는 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위칭 속도 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 저분자 유기발광 소재를 이용하는 유기 전기 발광 소자에 비해서 간단한 스퍼터코팅과 같은 방법으로 박막을 형성할 수 있으므로 제조 공정 비용이 월등히 적다는 큰 장점을 가지고 있다.

고분자 발광 재료의 발전은 고분자 전기 발광 소자의 상업화에 있어서 매우 중요한 부분을 차지해 왔다. 화학자들에 의해서 다양한 구조의 고분자들이 개발되었으며, 이러한 연구들을 토대로 응용성을 갖춘 재료들이 나타나기 시작하고 있다. 특히, 고분자 전기 발광 소자에서 가장 문제시 되어왔던 소자의 수명 문제도 재료의 고순도화를 통해서 어느 정도 해결되어 가고 있으며 이러한 결과는 다시 소자 성능에 피드백 되어 더 높은 수준의 소자 성능 개발에 큰 역할을 하고 있다. 본 기고서에서는 고분자 전기 발광 소자의 현 수준을 특히 상업화에 근접했다고 볼 수 있는 PPV와 폴리플루오렌 고분자 재료를 중심으로 재료의 특성과 소자 특성을 논하고자 한다.

2. 고분자 LED의 구동

위의 그림 1은 PPV LED 소자와 이 소자가 forward로 bias되었을 때의 energy-level diagram을 보여 주고 있다. 전기 발광은 전자와 정공의 주입과 주입된 전자와 정공이 결합하여 형성되는 exciton에 의해서 나타나게 된다. 두 개의 스핀 electronic charges의 결합으로 생성되는 exciton은 singlet 또는 triplet의 spin wavefunction을 1:3의 비율로 가지게 된다. 이 중에서 발광으로 나타나는 것은 singlet exciton뿐이며 triplet exciton은 비발광 혹은 인광(phosphorescence) 프로세스를 거쳐 바닥상태로 떨어지게 되므로 소자의 양자효율은 이론적으로 25%를 넘을 수 없게 된다. 최근에는 이러한 한계를 극복하기 위해서 triplet에서 발광하는 물질 즉, 인광이 강한 물질을 이용하여 전기 발광을 얻으려는 연구도 시도되고 있다.^{15,16}

내부양자효율(η_{int})은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\eta_{int} = \gamma r_{st} q$$

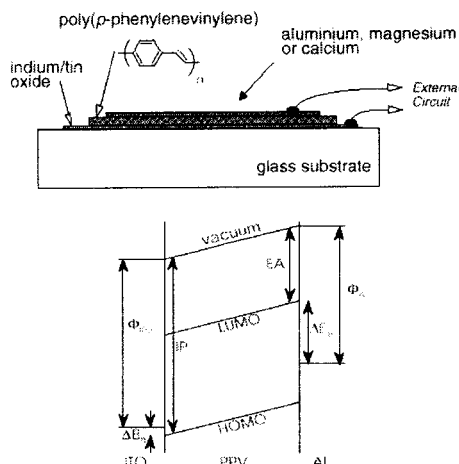


그림 1. 전기발광소자의 구조와 단일층 소자에서의 에너지 다이어그램.

여기서 γ 는 흐르는 전류에 대해서 생성되는 exciton의 형성 비율이며, r_{st} 는 생성된 exciton중에서 singlet exciton의 fraction, q 는 singlet exciton의 발광효율이다. 그러므로, 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 전자와 정공의 밸런스, 발광층에서의 효율적인 전자와 정공의 결합, singlet exciton의 높은 발광 효율 등이 필요로 하게 된다.

높은 전류를 얻기 위해서는 먼저 많은 전자와 정공이 주입되어야 한다. 이를 위해서는 전도성 고분자의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbitals)와 음극(cathode)의 일함수 그리고, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)과 양극(anode)의 일함수의 차이, 즉 주입장벽이 작은 것이 유리하다. 투명전극(anode)으로 사용되는 ITO와 전도성 고분자의 HOMO의 위치는 비슷하기 때문에 비교적 좋은 매치를 보이고 있지만, 금속전극(cathode)은 되도록이면 일함수가 낮은 칼슘과 같은 금속을 사용하여야 한다. 전극과 HOMO, LUMO의 매치뿐만 아니라 각각의 계면 또한 소자의 성능과 수명에 많은 영향을 미친다. Al과 Ca전극에 대한 연구가 많이 되었으며, 전도성 고분자 위의 금속전극 증착은 계면에서의 화학반응으로 얇은 계면(산화막 또는 화학반응층)이 형성되고 이러한 층은 일반적으로 소자의 수명과 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{17,18} ITO 계면은 금속전극에 비하여 상대적으로 이해가 적은 곳이며, 실험적으로 O₂ plasma 처리를 통하여 표면의 거칠기를 낮출 수 있고, poly(styrene sulphononic acid)가 도핑된 PEDOT(poly

(ethylenedioxythiophene))을 ITO에 코팅하여 표면의 거칠기를 낮출 뿐만 아니라 고분자의 HOMO와의 장벽을 낮출 수 있다는 것이 보고 되었다. 이러한 처리는 소자의 수명과 효율 또한 향상시켜 주었다.¹⁹

3. PPV 유도체

1990년 캠브리지 그룹의 PPV를 이용한 LED 소자가 발표된 이후 놀라울 정도의 많은 진보가 이루어졌다. 초기의 PPV는 용액 공정이 가능한 sulphonium salt 타입의 전중합체를 거쳐 박막을 형성시킨 후, 열처리에 의한 최종 불용성의 공액 이중 결합의 고분자로 바꾸는 방법을 사용하였으나, 최근에는 최종 공액 이중 결합 고분자가 용해성을 가지고 있어 가공성이 우수한 PPV 유도체들이 개발되고 있다. 이러한 가공성 있는 고분자들은 dehydrohalogenation이라는 GILCH 중합법을 사용하여 합성할 수 있으며,²⁰ 매우 좋은 전기 발광 특성을 보인다. 특히, Covion Organic Semiconductors에서 발표된 고분자들은 중합과정에서 생길 수 있는 defects가 조절되어, 그 동안 고분자 전기 발광 소자에서 문제시되었던 소자 수명의 향상에 결정적인 역할을 하였다. 이러한 결과는 공액 이중 결합 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 응용에 있어서 매우 높은 가능성을 제시해 주기도 하였다.

3.1 PPV의 합성

일반적인 GILCH 중합은 **그림 2**와 같은 방법으로 진행된다는 것이 알려져 있다.

고분자 중합의 단량체는 bis(chloromethyl) 또는 bis(bromomethyl)을 갖는 화합물들이며 이들은 chloromethylation, bromomethylation, NBS(N-bromosuccinimide)를 이용한 benzylic bromonation, ethyl benzoate의 환원에 이은 chlorination 반응들을 이용하여 합성할 수 있다. 이러한 단량체는 KO^tBu와 같은 염기를 가하여 1,6-elimination을 일으켜 quinodimethane 유도체로 변환 시켜줌으로써 비로서 진정한 고분자의 단량체가 될 수 있다. 이 중간체의 단량체는 라디칼 혹은 음이온 방법으로 중합이 일어나는 것으로 알려져 있으나, 아직까지도 어느 방식으로 중합이 일어나는지에 대해서는 결론이 나지 않은 상태이다.^{21,22} 중합에 의해 형성된 선중합체는 염기에 의한 elimination 반응으로 최종 공액 이중 결합 고분자로 바뀌게 된다. 이러한 중합과

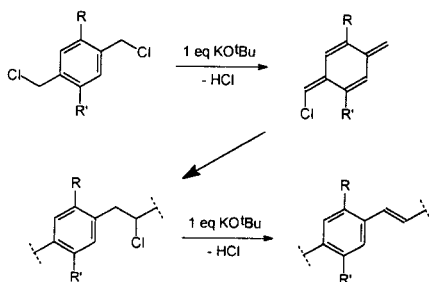


그림 2. GILCH 중합법의 반응과정.

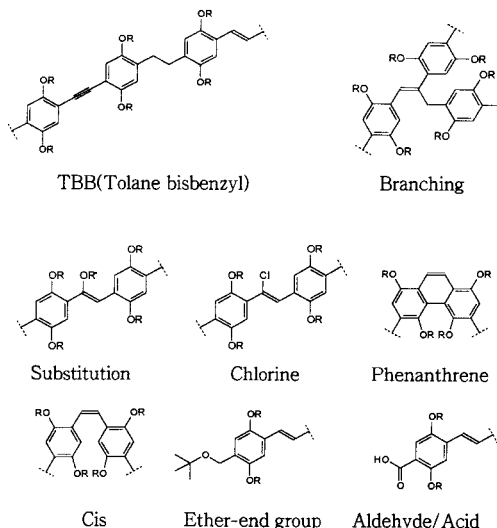


그림 3. GILCH 중합과정에서 생길 수 있는 결함들.

정에서 **그림 3**과 같은 defects가 생겨날 가능성이 있으며, 이와 관련된 많은 연구 보고들이 있다.^{23,24} 특히, head-to-head 중합에 의해서 생성되는 tolane-bisbenzyl(TBB)은 고분자 중합과정에서 가장 많이 발생하는 defects로 알려져 있으며, 이러한 defects는 고분자 전기 발광 소자의 수명을 단축시키는 결정적인 역할을 하는 것으로 보고 되고 있다.^{25,26} 이러한 defects를 최소화하기 위해서는 단량체 자체의 구조 디자인이 중요하게 되는데, **그림 2**의 중합과정 첫 단계에서의 1,6-elimination이 어느 한쪽으로 일정하게 일어나도록 적절한 치환체를 도입하거나, 중합과정에서 head-to-tail로 일정하게 반응 할 수 있도록 비대칭 구조의 단량체를 사용함으로써 최소화 할 수 있는 것으로 알려져 있다.

3.2 고분자 특성

지금까지 전중합체를 거치는 다양한 PPV 유도체들이 합성되었으나, 최종 고분자가 용해성을 갖는

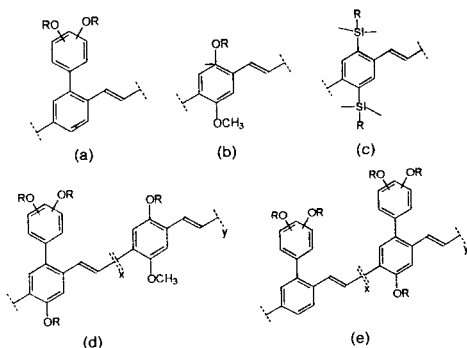


그림 4. GILCH 중합을 이용하여 합성된 고분자들. (a) -알콕시페닐기를 갖는 PPV 유도체(녹색발광) (ref : 28). (b) -가장 많이 연구되어진 PPV계 고분자이다. R에 따라 MEH-PPV, OC1C10-PPV가 있다(오렌지색 발광) (ref : 28). (c) -두개의 실릴기가 치환된 고분자(녹색 발광) (ref : 27). (d), (e) -발광색상을 조절하기위한 공중합체로 녹색에서 오렌지색 사이의 색을 얻을 수 있다 (ref : 28).

고분자는 매우 제한적이다. 그림 4는 GILCH 중합법을 이용하여 합성된 고분자들을 보여 주고 있다. PPV를 사용하여 얻을 수 있는 색깔은 녹색에서 오렌지-적색까지 가능하다. 즉, 페닐링에 알콕시기와 같은 전자주개 치환체가 있을 경우에는 오렌지-적색을 얻을 수 있으며, 전자주개 효과가 없는 페닐 혹은 실릴 치환체가 있을 경우에는 녹색을 보이게 된다. 또한, 녹색발광 단량체와 오렌지-적색발광 단량체와의 공중합을 통하여 녹색과 오렌지-적색 사이의 색깔까지도 나타낼 수 있다. 초기의 전기 발광 소자는 최적화 되지 않은 구조로서 Al을 음극(cathode)으로 사용하여 0.01%의 양자효율 정도밖에 얻지 못했다.¹⁰ 그러나, 소자의 양극(anode)으로써 낮은 일함수를 갖는 Ca과 같은 전극을 사용함으로써 많은 소자 효율의 향상을 얻었다. 또한, 양극(anode)인 ITO에서는 O₂ plasma 처리, 전도성 고분자인 poly(styrene sulphonic acid)로 도핑된 PEDOT을 ITO와 발광 고분자층 사이에 도입함으로써 외부양자효율이 수 %인 한 단계 더 발전된 소자를 얻을 수 있었다.²⁸ 일반적으로 소자의 특성은 소재의 상태, 소자 제작 공정 등의 다양한 변수에 의해서 지배되기 때문에 같은 구조의 소재라도 발표하는 그룹마다 많은 차이를 보이고 있으며, 따라서, 이러한 결과들을 직접적으로 비교하는 것은 매우 어렵다. 현재까지 보고되었던 PPV를 이용한 고분자 전기 발광 소자에서 가장 좋은 성능을 보인 경우에는 일반적인 백열등의 효율에 해당하는 20 lm/W을 녹색 발광 소

자에서 쉽게 얻을 수 있으며, 적색의 경우에도 5 lm/W의 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁹

4. Poly(fluorene) 유도체

멀티칼라 혹은 풀칼라 디스플레이를 구현하기 위해서는 적색, 녹색, 청색의 3원색이 필요하다. 앞에서 언급한 PPV를 이용해서는 녹색 혹은 적색의 구현은 가능하지만, 청색의 구현은 매우 어렵다. 따라서 높은 밴드갭을 갖는 새로운 형태의 고분자가 필요로 하게 되었으며, 그것의 하나가 폴리(p-페닐렌)(PPP)이며, 특히 최근에 각광 받기 시작한 것이 폴리플루오렌이다. 비닐기가 없이 페닐링만이 연속적으로 연결된 이러한 고분자는 PPV에 비하여 높은 밴드갭을 가지고 있으므로 청색발광에 유리할 뿐만 아니라, 산화 안정성도 매우 우수하다. 또한, 폴리플루오렌의 단량체인 플루오렌은 9번 위치에 다양한 치환체를 도입할 수 있으므로 소재 개발에 있어서 많은 자유도를 제공하기도 한다. 폴리플루오렌은 일본의 Yoshino그룹에 의해서 처음 발표되었다.^{30,31} 초기의 합성법은 FeCl₃를 이용한 산화중합법을 이용하였다. 따라서 분자량도 낮았으며, 소자의 특성 또한 주목할 만한 것이 못 되었다. 폴리플루오렌이 전기 발광 소재로서 주목을 받기 시작한 것은 1996년 이후 미국의 Uniax, DOW, IBM연구소에서 새로운 중합 방법을 통하여 높은 분자량의 고분자들을 얻기 시작한 이후이다.³²⁻³⁴ 이러한 고분자들은 좋은 전기 발광 특성을 보이면서 청색 발광을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 에너지 전이 현상을 이용하여 녹색 적색 발광도 쉽게 얻을 수 있기 때문에 많은 관심을 받을 수 있었다.

4.1 폴리플루오렌의 합성

유기화학적으로 다양한 아릴-아릴 커플링 방법이 개발되었으며, 이러한 반응들을 이용한 PPP의 합성은 이미 많이 보고된 바 있다.³⁵ 그 중 고전적인 방법으로는 Wurtz-Fittig, Ullman, Grignard 커플링 방법들이 있으나, 반응조건이 매우 격렬하며 높은 분자량을 얻기에는 적합한 방법이 아니었다. 초기의 폴리플루오렌은 FeCl₃를 이용한 산화 중합법을 사용하여 합성되었으나, 최근에 다양한 촉매의 개발과 더불어 mild한 반응 조건에서 높은 분자량을 얻는 방법들이 개발되었다. 여기에서는 가장 많이 사용되고 있는 Suzuki coupling법과 Ni(0)를 이용한

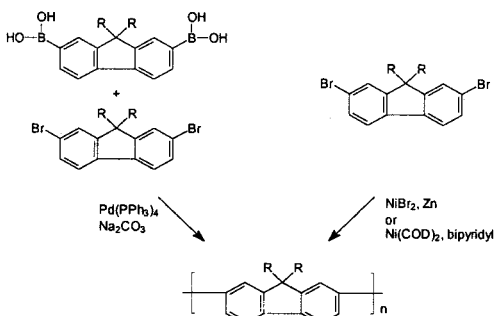


그림 5. 폴리플루오렌의 합성방법 (Suzuki coupling, Ni (0) coupling).

coupling법을 소개하고자 한다. 다음 **그림 5**는 두 가지 중합법을 보여 주고 있다.

먼저 Suzuki coupling의 경우에는 단량체로 두 개의 아릴 할라이드를 갖는 것과 두 개의 boronic acid 혹은 boronic ester 를 사용한 polycondensation이다. 따라서, 두 종류의 단량체가 사용되며, 당량(stoichiometry)이 정확히 맞아야만 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있다. Boronic acid가 오일 형태로 분리가 어려운데 반해서 boronic ester는 흰색 결정으로 분리할 수 있기 때문에 당량을 조절하기에 더욱 유리하다. DOW 그룹에서는 주로 이러한 방법을 이용하여 폴리플루오렌을 합성하고 있다. 또 다른 방법은 0가의 Ni를 촉매로 사용하여 두 개의 아릴할라이드를 coupling하는 방법이다. 0가의 Ni를 생성하는 방법은 처음부터 0가의 Ni(COD)₂를 사용하는 방법과 2가의 Ni을 Zn를 이용하여 환원시켜 0가로 바꾸는 방법이 있다. 두 개의 방법 모두 0가의 Ni이 실제의 중합에서 촉매로 작용하며, 앞의 Suzuki방법에 비해서 하나의 단량체를 사용하게 되므로 단량체의 당량을 맞추는 필요가 없으며, 다양한 공중합체를 합성할 수 있다는 장점이 있다.

폴리플루오렌을 합성하기 위한 coupling 반응들에서는 중합의 말기에 한 개의 아릴할라이드를 갖는 화합물을 가해주면 고분자 사슬의 끝을 원하는 그룹으로 변화시킬 수가 있다.³⁶ 이러한 것을 end-capping이라고 하며, 초기에는 전기 발광 소자에서 문제가 될 수 있는 고분자 사슬 말단의 아릴할라이드를 제거하기 위한 것으로 시도되었다. 이러한 개념은 새로운 기능성을 도입하는 방법으로도 사용할 수 있으며, cross-linking이 가능한 그룹,^{37,38} 정공 수송 고분자,³⁹ 전자 수송 고분자³⁹ 등을 도입할 수가 있다.

그림 6은 이러한 중합법들을 이용하여 합성된 고

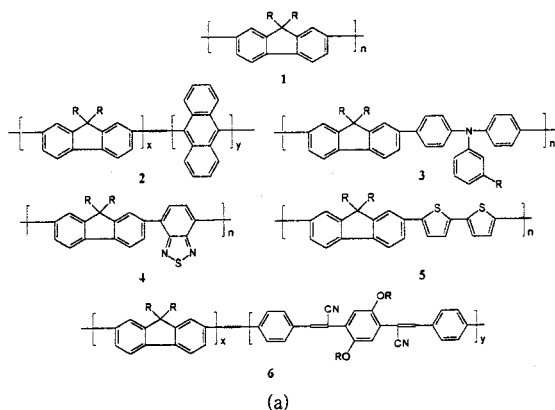


그림 6. (a) 지금까지 합성된 폴리플루오렌 유도체들과, (b) 고분자 사슬 말단에 도입할 수 있는 기능기들. 1-폴리플루오렌 고분자의 기본 구조로서 R로는 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실 등이 있다. 2-excimer의 형성을 억제하기 위한 안트라센 공중합체 (청색 발광) (ref : 42), 3-정공의 이동도를 높이기 위한 트리페닐아민 유도체와의 공중합체 (청색 발광) (ref : 43), 4,5,6-낮은 밴드갭을 갖는 단량체와의 공중합을 통하여 발광 색상을 조절할 수 있다 (녹색 또는 노란색 발광). (ref : 40, 43, 44), 1',2',3'-폴리플루오렌 고분자를 cross-linking 시키기 위해 고분자 사슬 말단에 도입할 수 있는 end-capper (ref : 37, 38), 4',5'-excimer의 형성을 줄이기 위해 도입할 수 있는 end-capper (ref : 40), 6',7'-정공 또는 전자의 이동도를 높이기 위해 블록공중합체로 말단에 도입할 수 있는 고분자 end-capper (ref : 39).

분자들과 end-capping 그룹을 보여 주고 있다.

4.2 고분자 특성

합성된 폴리플루오렌은 일반적으로 높은 열안정성을 가지고 있으며, 폴리플루오렌 호모폴리머는 9번 위치의 결사슬에 따라 다르지만 80-120 °C에서 유리전이를 보인다.⁴⁰ 또한, 호모폴리머는 액정성을 가지고 있어, 이를 이용하여 편광된 빛을 발광하는 전기 발광 소자를 제작할 수도 있다.⁴¹ 폴리플루오렌의 또 다른 성질로는 여기된 상태에서 서로 다른 사슬간

의 상호작용으로 장파장쪽에 새로운 발광이 생성된다는 것이다. 이것을 excimer라고 불리우며 이러한 excimer는 전기 발광 스펙트럼을 변화시키면서 색순도를 떨어뜨리는 문제점을 일으키기 때문에 이를 제한하기 위한 다양한 방법이 시도되었다. 그 중에서 가장 주목할 만한 것으로는 IBM그룹에서 발표된 안트라센과의 공중합체이다.⁴² 고분자 사슬내에서 랜덤하게 위치하는 안트라센은 사슬간의 상호작용을 막아주는 역할을 하여 excimer의 생성을 억제하는 것으로 생각되어진다. 또한, excimer의 형성은 사슬의 중간보다는 움적임과 다른 사슬과의 상호작용이 용이한 사슬의 끝에서 많이 형성되며, 따라서 사슬 끝을 사슬간의 상호작용이 적은 치환된 플루오렌 또는 안트라센을 도입하면 excimer를 상당히 줄일 수 있다.⁴⁰

청색발광의 폴리플루오렌은 PPV와는 달리 높은 에너지의 빛을 발광하므로 쉽게 낮은 에너지의 녹색 혹은 적색의 빛을 얻을 수 있다. 즉, 플루오렌 단량체보다 낮은 밴드갭을 갖는 단량체와 공중합을 함으로써 발광 빛을 조절할 수 있게 되는 것이다. DOW그룹에서는 2,1,3-benzothiadiazole 또는 bithiophene을 플루오렌 단량체와 중합시켜 녹색, 노란색을 얻을 수 있었다.⁴³ IBM 그룹에서는 소량의 낮은 밴드갭 단량체를 공중합시키므로써 발광 빛의 색깔을 변환할 뿐만 아니라 높은 효율의 소자를 제작할 수 있음을 보여주었다.^{40,44} 최근 고분자 발광 소자의 구조가 최적화된 후 폴리플루오렌 고분자가 발표되었기에 짧은 시간 안에 소자의 특성에서 많은 향상을 보여주었다. 현재 보고 되어지는 결과로는 100 cd/m²의 빛을 얻기 위해서 녹색의 경우 3 V에서 22 lm/W, 청색의 경우는 3.8 V에서 3 lm/W의 효율을 얻을 수 있다고 한다.²⁹

5. 응 용

유기 전기 발광 소자는 낮은 구동 전압, 매우 얇은 구조, 발광형, 높은 효율에서 장점을 가지고 있다. 특히, 고분자를 이용한 디스플레이는 용액상태로 제조할 수 있다는 큰 장점이 있다. 이러한 고분자 전기 발광 소자를 이용한 디스플레이의 초기 응용은 백라이트 혹은 세그멘티드 디스플레이들이 가능할 것으로 전망되며, 이미 필립스사에서는 이러한 제품을 생산하기 위한 시설을 준비하고 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁵ 또 다른 응용으로는 수동 구동 디스플레이

레이일 것이다. 그러나, 수동형으로 디스플레이를 만들 경우 대화면 일수록 높은 전류가 필요하여 디스플레이 크기에 제한이 있다. 따라서 소형 수동 구동 디스플레이로 휴대폰의 디스플레이 등의 응용이 가능할 것이며, 이미 고분자를 이용한 휴대폰용 단색 수동 구동 디스플레이가 시제품 수준으로 개발되고 있다.⁴⁶ 풀칼라 디스플레이를 개발하기 위해서는 녹색, 적색, 청색을 발광하는 고분자 이외에 고분자의 패터닝 그리고 새로운 구동 방식이 필요로 하게 된다. 고분자의 패터닝으로는 잉크젯을 이용한 패터닝이 매우 유망한 것으로 보여지며, 새로운 패터닝 방법들이 제안되어야 할 것이다. 현재의 poly-Si TFT (Thin Film Transistor) 구동은 유기 전기 발광 디스플레이에 필요한 충분한 전류를 공급할 수 있으며, 따라서 이 방식을 이용한 능동 구동 방식이 사용될 것이다. 이미 CDT(Cambridge Display Technology)와 Seico-Epson사에서는 잉크젯 프린팅 기법과 TFT구동을 이용한 고분자 디스플레이를 시현한 바가 있다.²⁹

이와 같은 기술 발전을 고려해 보면, 초기의 고분자 디스플레이는 소형의 표시 소자일 것이며, 기존의 무기 LED시장과 VCR, microwave ovens, 자동차 등에 사용되는 VFD(Vacuum Fluorescent display) 시장을 대체해 나갈 것이다. 또한, 기술수준이 성숙된다면 LCD시장도 진입할 수 있을 것으로 기대된다

6. 결론과 전망

다음 표 1은 현재의 고분자 소재를 이용한 전기 발광 소자의 최고 성능을 보여주고 있다. 고분자 전기 발광 소자가 매우 낮은 전압에서 높은 효율로 빛을 발광함을 보여 주고 있으며, 이미 이들의 효율은 디스플레이로 응용하기에 충분한 성능을 나타내고 있다. 또한, 그 동안 고분자 재료의 문제점으로 여겨졌던 소자의 수명도 소재의 성능 향상과 encapsulation 기술의 향상에 따라서 디스플레이 응용에 필요한 10,000시간 이상을 쉽게 얻을 수 있게 되었다. 그러나, 이러한 진보는 전기 발광 고분자 재료에 있어서는 걸음마 단계라고 할 수 있다. 앞에서 PPV와 폴리플루오렌을 중심으로 전기 발광 소재를 논한 것은 이러한 재료들이 현 단계에서 가장 높은 수준에 있다는 것일 뿐 최고의 성능을 보인 것이라고 생각

표 1. 고분자 소재를 이용한 전기 발광 소자의 최고 성능 (각 발광색에서 100 cd/m²과 1000 cd/m²의 밝기에서 구동전압과 효율 (lm/W) 을 보여 주고 있다)

		Blue (Dow)	Green (Dow)	Green (Covion)	Yellow (Covion)	Orange (Covion)	Red (CDT)
at 100 cd/m ²	(V) PE (lm/W)	3.8 3	3 22	2.6 22	2.7 20.5	2.3 3.7	3 1.3
at 1,000 cd/m ²	(V) PE (lm/W)	5.4 2.25	4.4 15.5	3.1 16.2	3.9 13	3.2 2.7	5 0.6

되지 않는다. PPV와 폴리플루오렌에서도 해결되어야 할 문제점들이 많이 있을 뿐만 아니라 새로운 소재의 개발도 필요로 하는 것이다. 지금까지의 진보는 반도체 성질을 보이는 고분자 소재를 이용한 응용의 가능성이 가시화되기 시작했음을 보여주는 것이며, 앞으로 보다 높은 성능을 보이는 고분자 소재와 이러한 소재를 이용한 새로운 응용들이 나타나리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. M. Poper, H. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
2. W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
3. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
4. C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 198 (1977).
5. F. Garnier, R. Haijaoui, A. Yassar, and P. Srivastava, *Science*, **265**, 1684 (1994).
6. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
7. H. E. Katz and Z. Bao, *J. Phys. Chem., B* **204**, 671 (2000).
8. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
9. M. Granstrom *et al.*, *Nature*, **395**, 257 (1998).
10. J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **347**, 539 (1990).
11. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
12. R. H. Friend *et al.*, *Nature*, **397**, 121 (1999).
13. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
14. J. R. Sheats *et al.*, *Science*, **273**, 884 (1996).
15. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
16. T. Virgili, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, *Adv.*

Mater., **12**, 58 (2000).

17. P. Broms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **74**, 179 (1995).
18. Y. Gao, K. T. Park, and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **73**, 7894 (1993).
19. J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Appl. Phys., Lett.*, **74**, 3084 (1999).
20. H. G. Gilch and W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **4**, 1337 (1996).
21. A. Issaris, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Polymer*, **38**, 2571 (1997).
22. B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, and W. A. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 231 (1998).
23. H. Schoo and R. Demandt, *Philips J. Res.*, **51**, 527 (1998).
24. K. M. Vaeth K. F. Jensen, *Macromolecules*, **31**, 6789 (1998).
25. H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, and W. Kreuder, *Macromolecules*, **32**, 4925 (1999).
26. H. Becker *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 42 (2000).
27. H. Y. Chu *et al.*, *Synth. Met.*, **101**, 216 (1999).
28. H. Spreitzer *et al.*, *Adv. Mater.*, **10**, 1340 (1998).
29. <http://www.cdttd.co.uk>.
30. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1433 (1989).
31. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991).
32. Q. Pei and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7416 (1996).
33. M. Kreyenschmidt *et al.*, *Macromolecules*, **31**, 1099 (1998).
34. A. W. Grice *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 629 (1998).
35. K. Kaeriyama, "Synthesis and Properties of Poly(p-phenylene) and Its Derivatives", in "Photonic Polymer Systems", eds. by D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser p. 33, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
36. G. Klaerner and R. D. Miller, *Macromolecules*, **31**, 2007 (1998).
37. E. P. Woo, W. R. Shiang, M. Inbasekaran, and G. R. Roof, US Patent 5708130 (1998).
38. G. Klaerner *et al.*, *Chem. Mater.*, **11**, 1800 (1999).
39. J. P. Chen *et al.*, *Synth. Met.*, **107**, 203 (1999).
40. J. -I. Lee, G. Klaerner, J. P. Chen, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Proc. SPIE*, **3623**, 2 (1999).
41. M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Adv. Mater.*, **9**, 798 (1997).
42. G. Klaerner *et al.*, *Adv. Mater.*, **10**, 993 (1998).
43. M. Pernius, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. Wu, and L. Wujkowski, *Proc. SPIE*, **3621**, 93 (1999).
44. J. -I. Lee, G. Klaerner, M. H. Davey, and R. D. Miller, *Synth. Met.*, **102**, 1087 (1999).
45. <http://www.research.philips.com/pressmedia/releases/9802e.html>.
46. <http://www.uniax.com>.