플렉서블 디스플레이와 고효율 유기 발광 다이오드

DOI: 10.3938/PhiT.26.027

남윤석·송명훈

Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes for Flexible Display

Yun Seok NAM and Myoung Hoon SONG

Flexible displays have been attracting attention as next-generation displays because of its light-weight, mechanical durability, designability, and wide applicability. The market demands for flexible displays are more and more increased. However, some of technical issues still remain for the application of flexible display. Here, we briefly review recent research trends and issues of related technologies for flexible OLEDs.

서론

과거와는 다르게 현대에 이르러서는 개인형 스마트 기기, 대형 디스플레이 패널 등 주변 많은 곳에서 디스플레이를 접할 수 있으며, IT 산업이 발전함에 따라 디스플레이는 이제는 더 이상 단순한 표시장치가 아니라, 개인과 사물, 기기 그리고 또 다른 개인을 연결해주는 네트워크의 창으로서 우리 생활 속에 매우 밀접하고 중요하게 자리 잡게 되었다. 이에 따라 크게 발전해온 디스플레이와 이를 구성하는 구성요소들 중 본고에서는 발광소자에 대한 내용을 주로 소개하려 한다. LCD 패널에서 사용된 발광소자는 백색광의 무기물 기반 백라이트로 주로 사용되어, 이를 기반으로 색 필터를 투과하여 색상을 표현하는 방식이었으며, 최근 각광받기 시작한 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes, OLED) 디스플레이 패널에서는 발광소자 자체가 픽셀로서 역할을 하여 직접 빛을 발하면서 색상을 표현

저자약력

남윤석 학생은 UNIST 신소재 공학부 석박사 통합과정에서 유연성 OLED 및 박막 봉지 기술에 대한 연구를 수행하고 있다.
(namyunsuk7@unist.ac.kr)

송명훈 교수는 2005년 동경공업대학교에서 박사학위를 취득하고, 2007년부터 영국 케임브리지 대학교 카번디시 연구소에서 박사후연구원으로 재직하였으며, UNIST에서 연구 조교수(2009~2012)를 거쳐, 현재 부교수로 재직 중이다.(mhsong@unist.ac.kr)

Fig. 1. Flexible OLED lighting device with a graphene anode on 5 cm × 5 cm PET substrate. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 11. Copyright 2012 Nature Publishing Group.

하는 방식으로 구동된다.^[1] 따라서 이를 구성하는 OLED 발광소자 자체의 특성이 디스플레이의 성능에 매우 중요한 영향을 끼치기 때문에 전 세계의 수많은 연구자들이 OLED의 특성 향상에 대한 연구를 매우 활발히 진행하고 있다.

OLED는 전도성 유기물 반도체 소재들을 기반으로 한 발광 다이오드이다. 그동안 OLED는 낮은 공정 단가, 경량성 그리고 사용되는 유기 발광체의 종류에 따른 다양한 색채의 구현 가능성 등 다양한 장점으로 인해 차세대 디스플레이용 발광소자로서 각광받아왔다. 게다가 기존에 사용되던 딱딱한 무기물 기반 LED에 비해 유연성이 뛰어나기 때문에 평면에 고정된 형태에서 벗어나, 굽혀지고(bendable), 말리고(rollable), 접히고(foldable) 게다가 늘어날 수 있는(stretchable) 등 다양한 디자인에 적용 가능한 플렉서블 디스플레이에 사용되기에 적합하다.^[2] 본고에서는 플렉서블 OLED에 초점을 두어, OLED의 고효율화, 유연화 그리고 고안정화에 관련된 기술들과 동향을 간략하게 소개하려고 한다.

계면조절 기술과 OLED의 효율

수많은 장점으로 각광받는 OLED이지만, 기존에 사용되던 무기물 기반의 LED보다 다소 낮은 발광 효율을 갖고 있기에 여러

REFERENCES

- [1] D. E. Mentley, P. IEEE **90**, 453 (2002).
- [2] J. Chen *et al.*, IEEE Access **1**, 150 (2013).

Fig. 2. (a) Schematic energy diagrams for flat band conditions at the ZnO/active layer without (left) and with (right) ethanolamine treatment. (b) UPS measurement of ZnO (black line) and ethanolamine treated ZnO (red line). Reprinted (adapted) with permission from Ref. 7. Copyright 2014 John Wiley and Sons. (c-e) Schematic illustrations of the surface of ZnO with amine-based interfacial molecules (AIMs). Various conformations of (c) ethylenediamine, (d) diethylenetriamine, and (e) pentaethylenhexamine. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 9. Copyright 2015 John Wiley and Sons.

한 효율 개선에 대한 문제가 가장 먼저 제기되어 왔다. OLED의 효율은 기본적으로 발광물질 자체의 발광특성과, 정공-전자가 효율적으로 발광층에서 만나 재결합할 수 있는 비율 그리고 발광층에서 생성된 빛이 안정적으로 외부로 나갈 수 있는 정도에 따라 결정된다. 이들 중 가장 중요한 정공-전자의 재결합 비율을 결정하는 것은 바로 발광층 안에서 형성되는 여기자(exciton)의 양이다. OLED는 음극에서 주입되는 전자와 양극에서 주입되는 정공이 발광층에서 만나 여기자를 생성, 이에 따라 발광층의 에너지 밴드갭의 크기에 맞는 파장의 빛을 내는 것이 OLED의 간단한 구동 원리인데, 소자에 전압을 인가하여 구동 시 각 전극에서 주입되는 전자와 정공의 밸런스에 따라 이들이 만나서 여기자를 생성, 방사 재결합(radiative recombination)하는 부분이 결정된다. 이 재결합 구간이 주로 발광층에 분포할 때 가장 최대의 발광 효율을 나타낼 수 있게 되는 것이다.^[3] 이를 개선하기 위해선 전하 수송층 자체를 바꿔 에너지 준위 문턱을 최소화해주는 접근법도 있지만, 최근에는 수송층과 발광층 사이의 계면 조절을 통하여 박막간의 접합성을 향상시키는 동시에 계면 사이의 에너지 준위 문턱을 줄여주는 처리공정을 적용하여 OLED 소자의 발광 효율을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다. 이 공정에 사용되는 물질들로서는 크게 자기 조립성 양극성 분자(self-assembled dipole molecules),^[4] 이온성 액체 분자(ionic liquid molecules),^[5] 전도성 고분자 공액(conjugated polyelectrolytes)^[6]

그리고 아민 등의 극성 작용기를 포함한 극성 용매 분자(amine-based polar solvent)^[7] 등이 있다. 이들은 분자 내에 쌍극자를 형성하여 계면에 임시적인 전기장을 유발하는 공통점을 가지며, (그림 2(a)) 이러한 유발 쌍극자로 인하여 전하의 수송성이 향상되는 등 다양한 특성을 개선시키는 효과를 보인다. 2014년 Nature Communications에 게재된 한 연구에서는, 아민 작용기가 붙어있는 극성 용매인 에탄올아민을 이용한 계면처리를 통해 기존 1.28 cd/A에 불과한 폴리머 기반의 OLED 발광 효율이 61.6 cd/A까지 향상됨을 보고한 적이 있으며,^[8] 2015년 보고된 Advance Materials의 한 연구에서는(그림 2) 위와 같은 형식의 아민 계열 용매들의 탄화수소 길이에 따른 유기광소자 적용 시의 특성 변화를 분석하여 다양한 계면에 선택적으로 적용될 수 있는 계면 조절 기술의 가능성을 제시한 바가 있다.^[9]

유연성 기판과 투명전극

앞선 내용에서 언급된 OLED의 발광효율과 더불어 플렉서블 OLED의 구현에 있어서 중요하게 다뤄지는 주제는 바로 유연성 기판과 투명전극의 선택이다. 플렉서블 OLED의 구조 상 유연 기판 소재는 플렉서블 OLED를 이루는 근본적인 출발점이라 할 수 있으며, 그 후보군으로는 플라스틱 소재, 금속 소재 그리고 두께를 얇게 하여 향상된 유연성을 갖는 특수 유리 기판 등이 있다.^[10] 특히 이들 중 플라스틱 기판은 높은 기계적 유연성과 낮은 공정단가로 인해 플렉서블 OLED에 사용되기에 가장 적합할 것으로 판단되어지고 있다. 플라스틱 기판으로 주로 사용되는 소재는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate) 그리고 PI(polyimide) 등이 있으며, 대부분의 플라스틱 기판은 소재의 특성상 화학적, 열적 내구성(PI 제외)이 좋지 않고 투습 방지성 또한 떨어지기 때문에 OLED 내부의 소재 손상 방지에 좋지 않다는 한계점을 갖고 있다. 때문에 플렉서블 디스플레이의 상용화를 위해서는 이러한 특성 개선을 위한 연구가 필수적으로 선행되어야 하며 이와 관련된 기술동향에 대해서는 뒤에 후술되어질 봉지 기술과 함께 언급될 것이다.

유연성 기판 소재와 더불어 광소자를 구현함에 있어서 높은 광투과도를 갖고 있는 투명 전극은 그 역할이 매우 중요한데, 이러

REFERENCES

- [3] H. Yersin, Top. Curr. Chem. **241**, 1 (2004).
- [4] J. S. Park *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 243306 (2010).
- [5] B. R. Lee *et al.*, J. Mater. Chem. **21**, 2051 (2011).
- [6] H. Choi *et al.*, Adv. Mater. **23**, 2759 (2011).
- [7] B. R. Lee *et al.*, Adv. Mater. **26**, 494 (2014).
- [8] B. R. Lee *et al.*, Nat. Commun. **5**, 4840 (2014).
- [9] B. R. Lee *et al.*, Adv. Mater. **27**, 3553 (2015).
- [10] Y. Li *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 153508 (2005).

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the procedure for the transfer printing of H_2SO_4 -treated PEDOT:PSS film to a target substrates. (b) Photographic images of H_2SO_4 -treated PEDOT:PSS films transferred onto various substrates, including a glass, a silicon wafer, Cu foil, Kapton tape, and PET. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 14. Copyright 2015 John Wiley and Sons. (c) GO-soldered AgNW junctions (indicated by red arrows). (d) Optical photographs of a PLED (original lighting area: 3 mm×4 mm) being stretched to specific strains. (e) Schematic illustrations of the deformations of an ideal nanowire network where in the nanowire junctions are intact during uniaxial stretching. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 19. Copyright 2014 American Chemical Society.

한 투명 전극 물질 중 가장 널리 쓰이는 소재가 바로 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)이다. 하지만 ITO와 같은 금속 산화물 소재는 약간의 기계적 응력에도 쉽게 부러지는 취성(brittleness)을 갖고 있어, 플렉서블 OLED에 사용되기에는 부적절하다. 따라서 이를 대체하기 위한 투명 전극 소재인 탄소 기반 소재, 전도성 고분자 소재, 나노 금속 소재 등에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 탄소 기반 투명 전극 소재로서는 대표적으로 그래핀(graphene)과^[11] 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT)가 있다.^[12] 그래핀은 탄소 원자들간의 sp^2 혼성 오비탈의 연결을 통해 육각구조를 형성하는 단층 판상형 소재이며 이론적으로는 높은 전기전도도와 광투과도를 갖게 될 것으로 예측되어 꿈의 소재라는 이름으로 각광받으며 활발히 연구되고 있지만, 공정상의 한계로 인해 이론적인 성능을 갖는 단일 입계와 넓은 면

적을 가진 그래핀은 아직 구현이 되지 않았다. CNT는 그래핀과 같이 sp^2 혼성의 탄소 원자들로 이뤄져 있으며 원기둥 모양의 구조를 갖고 있다. 하지만 높은 면저항으로 인해 플렉서블 OLED용 투명 전극으로는 많이 사용되지 않고 있는 추세이다.

전도성 고분자는 2000년 노벨 화학상을 수상한 앨런 히거(Alan Heeger), 앨런 맥더미드(Alan MacDiarmid) 그리고 히데키 사카카와(Hideki Shirakawa)에 의해 보고되었으며, 단일-이중 결합의 컨쥬게이션으로 인한 비편재 전자를 통하여 전도도를 갖는 것이 그 특징이다. 투명 전극에 사용되는 대표적인 전도성 고분자로는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)가 있으며, 높은 광투과성과 용액 공정성 그리고 낮은 표면 조도를 갖는 박막이 형성 가능하고, 고분자의 특징인 뛰어난 유연성 또한 장점으로 지니고 있다. 비교적 낮은 전기 전도도를 갖고 있지만, dimethyl sulfoxide(DMSO)과 같은 극성 용매의 첨가^[13] 혹은 산 처리 등 추가적인 처리 공정을 통하여 전도도를 개선, 향상시키는 연구들이 제안되고 있는 추세이다. 특히 황산 처리 공정은 전도도를 향상시키는 동시에, 표면에너지지를 조절하여 전사 인쇄 기법을 통한 유연 소자용 플렉서블 투명 전극 제조 기술로서 응용이 가능하다는 연구 결과가 2015년 Advanced Materials에서 제시된 바가 있다(그림 3(a-b)).^[14]

은 나노 와이어, 구리 나노 와이어와 같은 나노 금속 물질들은 높은 전기전도성과 기계적 유연성, 용액공정성 그리고 높은 광투과도를 갖고 있어,^[15] 플렉서블 OLED로 적용되기에 매우 훌륭한 투명 전극 물질이다. 하지만 다소 흐린 광특성과 불균일한 표면 특성을 갖고 있기 때문에 이를 개선하기 위한 시도로서 금속 산화물 나노입자 충전재 적용을 통한 표면 특성 향상,^[16] 전도성 고분자의 추가 코팅을 통한 성능 개선^[17] 그리고 기판 내부에 집어넣어 유연성 기판-전극 복합체를 만들어 사용하는 등 많은 개선 방법들이 연구 및 개발되었다. 또한 은 나노 와이어는 나노 와이어 사이의 접합점을 기준으로 신축이 가능하다는 장점이 있어서 2013년도 Nature Photonics지에 스트레처블 전극으로서 스트레처블 PLEC(polymer light-emitting electrochemical cell)로 응용이 가능하다는 연구가 보고된 바 있으며,^[18] 또한 2014년 ACS Nano지에 산화 그래핀으로 나노 와이어 사이의 접합 특성을 향상시켜 스트레처블 OLED로 적용된 연구 또한 보고되었다(그림 3(c-e)).^[19]

REFERENCES

- [11] T.-H. Han *et al.*, Nat. Photonics **6**, 105 (2012).
- [12] Y.-M. Chien *et al.*, Nanotechnology **21**, 134020 (2010).
- [13] J. Y. Kim *et al.*, Synthetic Metals **126**, 311 (2002).
- [14] N. Kim *et al.*, Adv. Mater. **27**, 2317 (2015).
- [15] S. Han *et al.*, Adv. Mater. **26**, 5808 (2014).
- [16] F. Guo *et al.*, Nanoscale. **7**, 1642 (2015).
- [17] E. D. Jung *et al.*, Electron. Mater. Lett. **11**, 906 (2015).
- [18] J. Liang *et al.*, Nat. Photonics **7**, 817 (2013).
- [19] J. Liang *et al.*, ACS Nano **8**, 1590 (2014).

Fig. 4. (a) Schematic representation of the roundabout path that water molecules must take through the nanoclay-filled polymer. (b) Schematic diagram of the one-step nanocomposite of MTM/PVA. (c) Light transmission curve of the three-cycle LbL of PEI/PMA/PEI/(MTM/PVA) coated on a 100 nm PES film and (d) photographs of this flexible barrier film. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 22. Copyright 2012 American Chemical Society.

유연성 투명 박막 봉지 기술

앞서 언급된 바와 같이, 플렉서블 OLED를 구성하는 주요 재료인 유연 플라스틱 기판은 소재의 특성상 투습 방지성이 떨어지는 편이며, OLED 소자를 이루고 있는 전도성 유기물들 또한 산소와 수분에 매우 취약한 특성을 갖고 있다. 따라서 장시간 구동 시 유리 기판을 기반으로 한 평면 소자에 비하여 구동 안정성이 매우 떨어지며, 이를 방지할 수 있는 박막 봉지 기술의 적용이 매우 필수적이다.^[20] OLED의 봉지 기술은 구조적으로 크게 캔 타입과 박막형 타입으로 나눌 수 있다. 캔 타입은 가공된 금속이나 유리 캡 내부에 OLED 소자와 흡습제를 함께 가두어 실링하는 방식이며, 박막형 타입은 소자의 상부에 방습 특성을 갖는 소재를 기반으로 한 다층박막을 형성하여 외부의 수분을 차단하는 방식이다. 하지만, 현재 흔히 사용되고 있는 금속 캔 타입을 비롯한 금속 산화물 기반의 박막형 봉지 기술은 평면 디스플레이에만 제한적으로 적용 가능하여 플렉서블 OLED에는 적용이 어렵다는 단점을 갖고 있다. 또한 ALD(atomic layer deposition)나 MLD(molecular layer deposition) 증착 공정을 거쳐야 하는 금속 산화물 박막 봉지 기술은 그 공정 단계 또한 하나의 제한점으로서 작용하고 있다. 따라서 플렉서블 OLED에는 유기물 기반의 다층의 방습성 박막 혹은 기존 산화물 기반 봉지 재료의 구조적 변화를 통해 유연성이 확보된 박

막형 봉지 기술이 적용되어야 한다고 판단된다.

플렉서블 OLED에 적용이 가능한 유연성 박막 봉지 기술에 대한 연구는 매우 활발히 이뤄지고 있는데, 그 중 대표적인 것이 2015년 *Advanced Materials*지를 통해 발표된 금속호일-고분자 적층형 봉지 기술이다. 위 연구에서는 스테인리스 스틸 기반의 금속 호일과 실리콘 고무인 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 사이에 자기 조립형 분자를 통한 접합을 통하여 부착성을 향상시키고 동시에, 금속 호일의 높은 투습 방지성을 이용하여 플렉서블 OLED에 적용 가능한 유연성 박막 봉지 제조 기술을 제시하였다.^[21] 하지만 금속 재료를 사용하기 때문에 향후 미래에 사용될 투명 디스플레이에는 적용이 불가능하다는 단점이 있다. 플렉서블 봉지 기술의 또 하나의 예시로서는 판상형 나노 금속 산화물인 몬모릴로나이트 기반으로 제작된 다층형 박막 소재 및 LbL(layer-by-layer) 코팅기술이 2012년 *Langmuir*지를 통하여 보고된 바가 있다.(그림 4) 위 연구에서는 PES 기판 위에 양전하성 물질인 PEI(polyethylene imide)와 음전하성이온을 가진 몬모릴로나이트-PVA(polyvinyl alcohol)의 LbL 답-코팅을 통하여 용액 공정이 가능한 유연성 투명 박막 봉지 소재를 개발하였으며, 기판재료의 투습 방지성 향상뿐만 아니라, 상부 부착형 봉지 박막으로서도 적용 가능한 소재 제작 기술을 제시하였다.^[22]

결론

본고에서는 플렉서블 OLED의 구현을 위해 선제되어야 하는 고효율성, 유연성, 고안정성을 위한 기반 기술 및 현재 연구 동향에 대하여 간략히 알아보았다. 모든 소재의 완벽한 유연성과 안정성이 확보되지 않은 현 시점에서 직접적인 상용화까지는 아직 먼 길이 남아있다고 봐도 과언이 아니지만, 최근 상용화되고 있는 곡면 디스플레이나 엣지 디스플레이 등 플렉서블 OLED의 구현의 시발점이라고 할 수 있는 기술들이 다소 적용된 제품들이 다양한 형태로 출시되고 있으며, 실제로 국소 부분에 플렉서블 OLED가 구현된 상용 제품이 적어도 2020년 전에 출시될 것이라는 정보가 확산되고 있다. 불과 몇 년 전만 하더라도 구현이 어려울 것으로 예상되던 형태의 디스플레이 제품들이 이제는 인기 상품으로서 쉽게 주변에서 찾아볼 수 있게 된 점을 돌이켜 생각해보면, 고효율의 플렉서블 OLED가 적용된 유연성을 가진 디스플레이도 머지않아 가격표를 달고 출시될 미래가 조만간 다가올 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [20] J. Meyer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 243308 (2010).
- [21] M.-H. Park *et al.*, *Adv. Mater.* **27**, 4308 (2015).
- [22] J. H. Choi *et al.*, *Langmuir* **28**, 6826 (2012).