

OLED의 유기박막 계면물성과 소자기술 연구동향

진병두 · 김재경

1. 서론

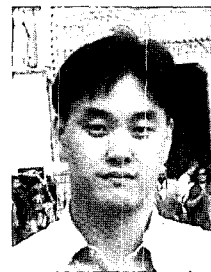
Organic light emitting device(OLED)는 수 층의 발광성 유기 화합물을 양극과 음극사이에 형성한 후 전기적으로 여기시켜 그 발광을 이용하는 디스플레이로, LCD의 뒤를 잇는 차세대 디스플레이의 선두주자로서 관련된 소재의 합성, 소자물리, 풀컬러화 공정기술, 능동형 소자의 설계 및 제작공정, 유연박막에의 응용 등 전세계적으로 방대한 분야에서의 기술개발이 추진되고 있다. OLED는 자발광이며, 15V 이하의 저전압 구동, 높은 휘도와 효율, 10 μs 이하의 빠른 응답속도, 그리고 170° 이상의 넓은 시야각 등 기본적으로 매우 우수한 장점을 가지고 있다. 특히, 액정표시장치(LCD)와 비교할 때 OLED의 가장 큰 장점은 관련부품이 줄어들어 공정이 단순하고 이에 따라 초박형의 소자를 만들 수 있다는 것이며, 빠른 응답속도를 기반으로 하여 잔상으로 인한 motion blur 문제 등의 기술적 한계를 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이로서의 가능성이 있다. 대형, ultra-thin, light, flexible, virtual reality 등 차세대 디스플레이로서의 장점을 고루 갖추고 있으므로 고성능 저온폴리실리콘(LTPS) 기판기술, system on panel(SOP) 기술의 발전과 맞물려 향후 디스플레이 시장의 기술진보를 선도할 것으로 예상된다(그림 1).

역사적으로는 Bernanose 등,¹ Pope에 의한 안트라센 유기박막의 전기발광 현상이² 보고된 이후로, 1987년에 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 OLED 소자가 소개되어 실용화를 목표로 활발히 연구되기 시작하였으며,³ 1990년도 들어서는 유기물 재료중에 전도성 고분자형 재료의 전기적 발광현상이 영국의 케임브리지 대학에서 발표되어 고분자형 OLED 연구가 진행되기 시작하였다.⁴

2. OLED에서의 유기박막 Interface

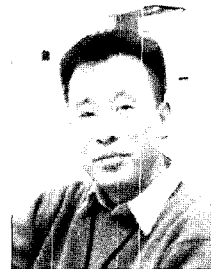
OLED 소자는, 진공 증착을 통해 만들어진 일반적인 저분자(small molecule) 형의 경우 그림 2의 좌측과 같이 양극(anode)상에 여러 층의 유기물질이 적층된 구조를 갖는다. 양극으로는 여러 종류의 transparent conducting oxide(TCO)중에서 주로 indium-tin-oxide(ITO)를 사용하고, 음극(cathode)은 일함수(work func-

tion)가 낮은 금속(Ca/Al, Li: Al, Mg: Ag 등)을 사용한다. 유기 박막층은 각각의 위치 및 기능에 따라 홀주입층(hole injection layer: HIL), 홀수송층(hole transporting layer: HTL), 발광층(light emission layer: EML), 전자수송층(electron injection layer) 등으로 구분될 수 있으며 정공억제층(hole blocking layer: HBL)과 같은 특수 기능층이나 이들 층간의 융합구조도 가능하다. OLED소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서 각각 정공(hole)과 전자(electron)가 주입되고 박막층 내부의 일정 영역에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성하며, 이의 발광 재결합(radiative recombination)을 통해 빛을 내는 과정을 거친다. 그림 2에 나타난 바와 같이 기본적인 OLED소자의 경우 전극/유기물 계면은 anode-HIL 및 ETL-cathode 위치에 존재하며, 각각의 계면특성은 정공 및 전자 주입 효율, 소자의 전기적 특성 및 안정성 등에 매우 큰 영향을 미친다. Cathode/유기층 계면에서의 전자주입 특성 향상을 위하여 composite cathode(Mg:Ag,³ Li:Al,⁵ Li:Ag),⁶ LiF/Al 등의 이중층⁷ 및 LiF:Al/Al 등의 composite/이중층을 사용하는 방법,⁸ Li-doping organic layer 삽입 등⁹ 다양한 시도들이 보고된 바 있다. 이



진병두

1994 연세대학교 화학공학과(학사)
2000 한국과학기술원 화학공학과(박사)
2000~2001 University of Massachusetts at Amherst, Polymer Sci. Dept. Post-Doc.
2001~2005 삼성 SDI 중앙연구소 책임연구원
2005~현재 한국과학기술연구원 광전자재료연구센터 선임연구원



김재경

1985 서울대학교 섬유공학과(학사)
1997 서울대학교 섬유공학과(박사)
1988~2005 한국과학기술연구원 연구원/선임연구원
2005~현재 한국과학기술연구원 광전자재료연구센터 책임연구원

Trends of Interfacial Properties in OLED Organic Thin Film and Device Technology

한국과학기술연구원 재료연구부 광전자재료연구센터 (Byung Doo Chin and Jai Kyeong Kim, Optoelectronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, PO Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail : bdchin@kist.re.kr

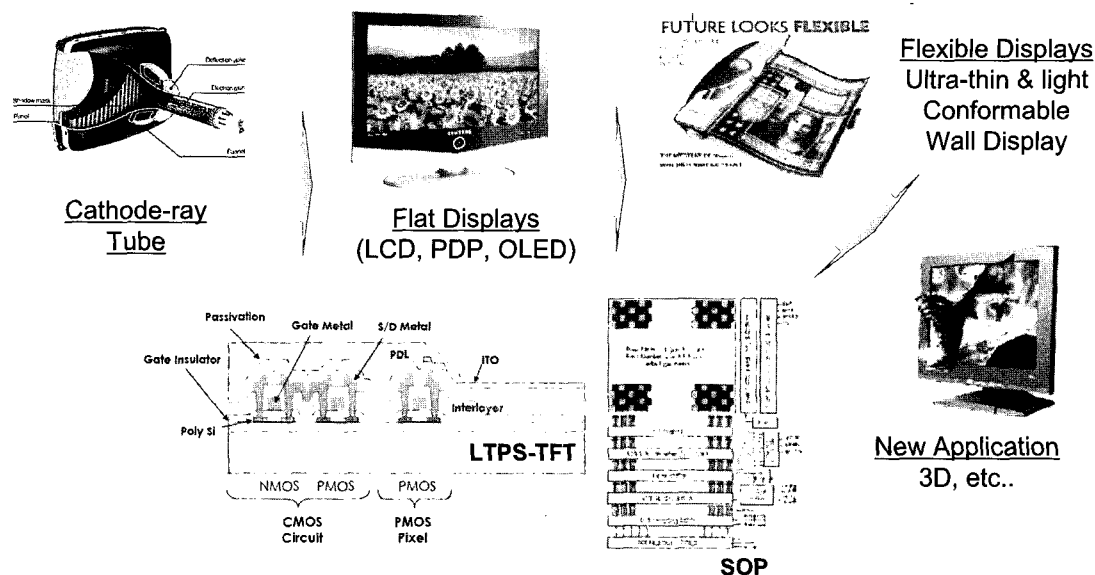


그림 1. Progress of flat panel display for future generation.

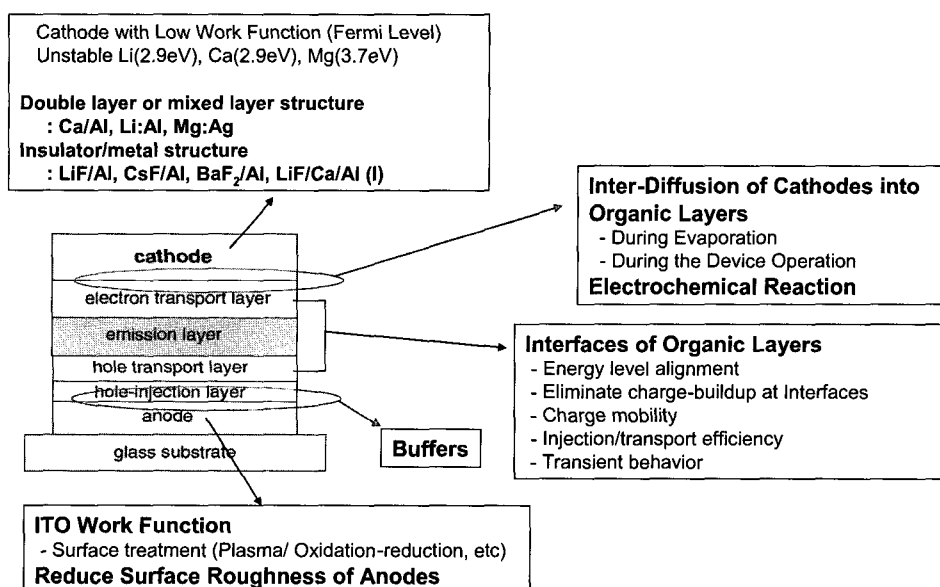


그림 2. Classification of OLED interface.

들 anode, cathode 계면특성의 측정 및 소자특성의 향상과 이에 관련된 mechanism, diffusion 문제 등에 대해서는 별도의 chapter에서 논의하고자 한다. 유기물/전극(금속 및 TCO) 계면 뿐만 아니라 유기물질끼리의 계면성질도 OLED소자의 특성에 매우 중요하다. 예를 들어 다층구조 OLED의 어느 특정 계면에서 charge carrier의 accumulation 이 일어나는 경우 이는 전체적인 소자 내의 charge balance를 무너뜨리게 되어 수명 및 효율의 저하를 초래한다. 적층된 유기물질간의 HOMO(highest occupied molecular orbital)/LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 등 energy level offset, 전하이동도(charge carrier mobility) 등에 대한 정보와 전이상태에서의 소자특성 해석이 이러한 interfacial charge-build-up을 줄인 장수명 소자 설계에 필수적 요소라 할 수 있다.

유기 및 금속 박막표면, MO계면 등의 표면 에너지 준위 및 화학

구조에 대한 연구는 최근까지의 광전자 분광학(photoelectron spectroscopy, PES) 기술 발전에 힘입은 바 크다. 그림 3에 PES 측정 및 spectrum의 개념도를 나타내었다. 박막표면에 입사되는 광자[photon, $f(h\nu, k)$]에 의해 튕겨져 나오는 electron의 상태는 E(energy), S(spin), p(momentum)의 함수가 되며, 여기서 h 는 플랑크상수이다. $h\nu = E_{kinetic} + E_{binding} + \Phi_{Work\ function}$ 의 식에 의해 binding energy를 얻을 수 있다. 광자의 source에 따라 진공 자외선에 의한 UPS[He I(58.4 nm : 21.21 eV)], X선을 사용하는 XPS[MgKa, AlKa(1.2536 and 1.4866 KeV)]로 나눌 수 있으며, UPS의 경우 분자의 electronic(vibrational) energy level 측정이 가능하고 XPS의 경우 atom-inner shell 및 화학결합에 관련된 정보를 얻을 수 있다.

그림 4에는 대표적인 OLED 홀 수송 재료인 *N,N*-diphenyl-

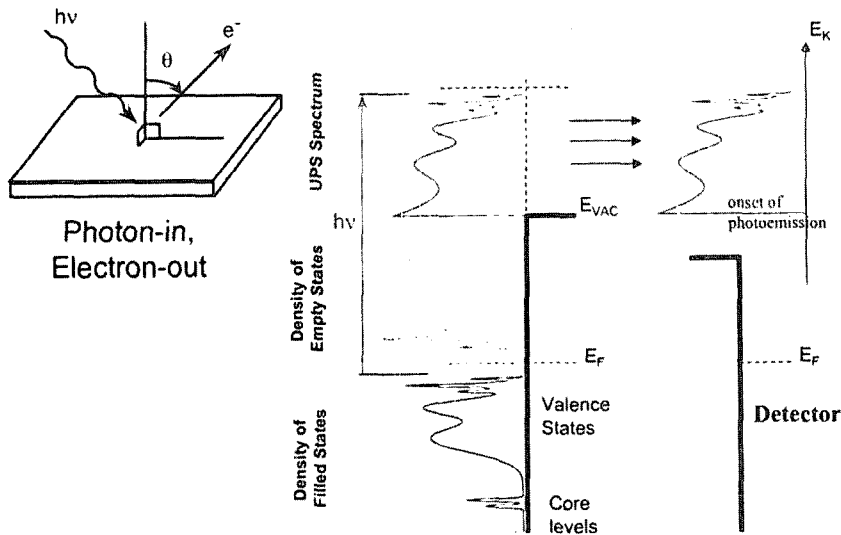


그림 3. Concept of photoelectron spectroscopy(PES) and schematic diagram of PES spectrum.

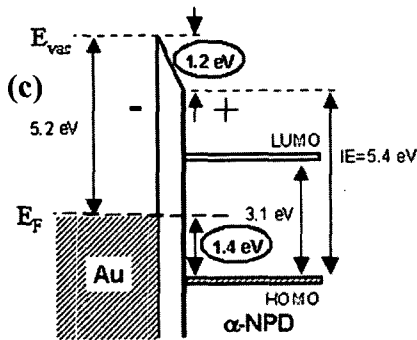
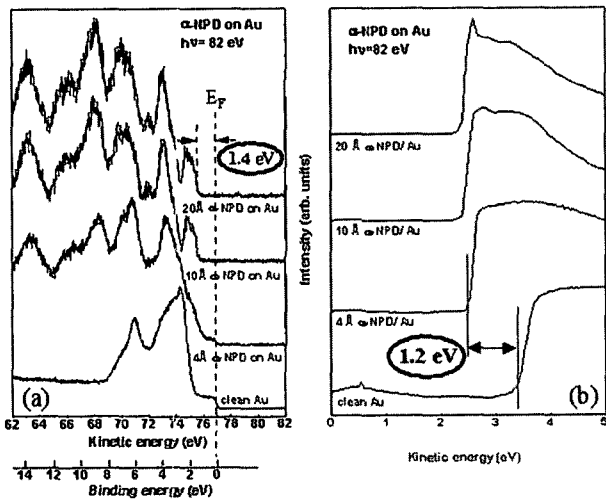


그림 4. α -NPD on Au: (a) valence UPS spectra (leading edge of the HOMO with respect to the Au Fermi level), (b) the shift of the photoemission onset (interface dipole), (c) a schematic interface energy diagram from the photoemission measurements. Spectra (b) were taken with the sample biased at 3 V to clear the detector work function.¹⁰

N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD)을 Au 박막 상에 증착한 시료에 대해 측정한 valence UPS

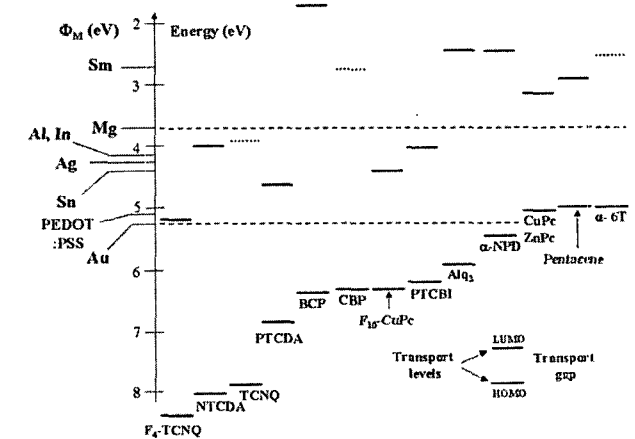


그림 5. Comparison between metal work functions and IE and EA, or HOMO and LUMO positions, as determined by UPS, of various organic materials.¹⁰

spectrum을 보였다.¹⁰ 그림 4(a)와 (c)에 보인 것과 같이, α -NPD HOMO와 Au 박막의 Fermi level과의 차이는 1.4 eV로서 이는 metal-organic interface의 홀 주입 장벽에 해당한다. 그림 4(b)의 sharp photoemission cut-off를 보이는 low-energy secondary-electron distribution은 photoemission onset으로도 볼된다. 매우 얇은 박막 두께에서도 나타나는 이러한 vacuum level (E_{vac})의 차이는 interface dipole barrier에 해당하는 값이다. 이 값을 기준으로 하고 Au 박막상에서 측정된 α -NPD HOMO와의 차이가 이온화에너지(IE=5.4 eV, 그림 4(c)에 해당한다.

그림 5에는 대표적인 유기물질에 대하여 EA (electron affinity, 전자주입 특성에 관계됨)와 IE (정공주입에 관계됨)의 값을 몇 가지 기준 금속의 Fermi level과 비교한 데이터를 도시하였다. Au 박막의 Fermi level은 α -NPD의 IE 값과 거의 유사하며 copper phthalocyanine (CuPc), ZnPc, pentacene 등의 IE 값 보다는 크다. 따라서, Au 박막이 이들 유기물질과 접합계면을 이룰 때 홀 주입이 매우 원활할 것으로 예측할 수 있지만, 실제로 금속-유기박막의 계

면에서는 Schottky-Mott(vacuum alignment) 법칙이 더 이상 적용되지 않으며, 0.2~0.3 eV의 적은 차이가 아니라 실제로는 계면 쌍극자 장벽(interface dipole barrier)에 의하여 1.4 eV 정도의 off-set이 존재하는 것을 그림 4의 참고자료에서 확인할 수 있다.¹⁰

UPS에 의한 IE의 측정은 OLED에 사용되는 물질들의 HOMO 값을 얻는 데에 가장 일반적인 방법이지만, 고가의 PES 측정장비가 필요하고 일반적으로 7.0 eV 이상의 큰 IE값 측정이 어렵다. 상압 조건에서 자외선에 의해 박막 표면에서 방출되는 전자에 의해 여기된 O^{2-} 이온농도 측정을 통해 IE 값을 추정할 수 있는 photoelectron counter를 사용하여 금속의 Fermi level 측정 및 일정 IE범위의 유기박막에 적용된 결과가 보고된 바 있다.^{11,12} 이 경우 유기물질의 vacuum level alignment가 절대적이지는 않지만, 실험적으로 얻어진 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP) 등의 발광호스트, fac-Tris(2-phenylpyridine) iridium(III) [Ir(ppy)₃]를 비롯한 몇 가지 인광도판트의 IE 값은 UPS 측정결과에 거의 근접하였다.^{13,14} 모든 경우 IE 값으로부터 얻어지는 HOMO energy를 기준으로 하고 absorbance로부터 물질의 band-gap을 측정함으로써 LUMO energy level을 구할 수 있다. 그림 6에 기본 측정 원리와 CBP에 대한 IE 측정 결과를 나타내었다. 한편, 전기화학적 산화, 환원반응이 나타나지 않는 물질에 대하여 oxidation/reduction potential로부터 HOMO/LUMO energy의 측정이 가능하다. OLED의 대표적인 정공수송재료, 발광호스트, 도판트, 정공억제층, 전자수송층 재료의 HOMO/LUMO level은 그림 7에 도시된 바와 같다.

3. 양극/유기층 계면특성 제어기술

OLED의 양극(anode) 재료로 가장 널리 사용되는 소재는 ITO이며, 150 nm 두께의 박막은 가시광에서 90% 투과율을 나타내고(청색 영역에서는 감소) 자외선을 흡수하며, magnetron sputtering에 의해 최대 $8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ ($5 \Omega/\square$)의 저저항 박막 형성이 가능하지만 이는 고온증착의 경우이며 저온 증착의 경우 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ($30 \Omega/\square$) 정도로 충분한 특성은 아니다.^{15,16} 따라서 고온증착 ITO는 수

동형(PM) OLED의 양극까지 적용 가능한 소재이지만 플라스틱 기판상에 저온 증착시의 저항의 증가, 표면거칠기 문제, 표면에 흡착된 산소에 의한 유기박막의 damage 등 향후 해결해야 할 요소들도 많이 있다. 본 절에서는 ITO의 표면처리에 의한 work function, roughness 등의 변화와 이에 기인한 소자특성의 향상을 주제로 최근 보고된 실험 결과들을 정리하였다.

일반적으로 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 박막은 Sn:In비가 bulk 상에서는 1:10인데 반하여 표면에서는 1:3의 값을 보인다.

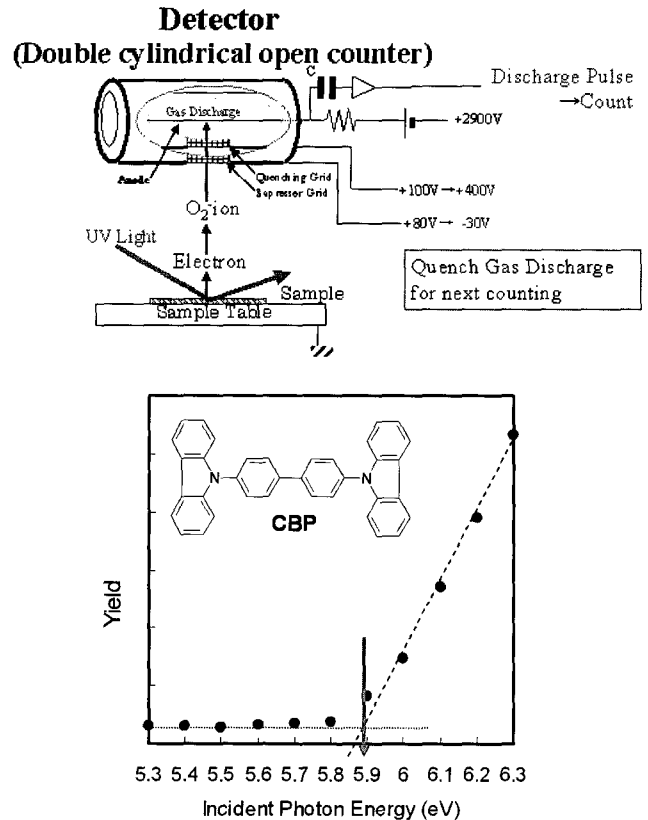


그림 6. IE measurement system and data with photoelectron counter (in air) (Reiken-Keiki AC-2), <http://www.ac-2.com/>.

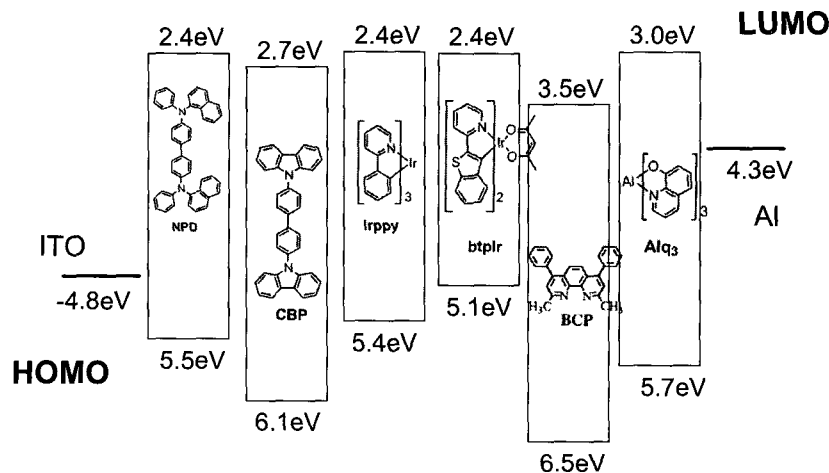


그림 7. HOMO/LUMO energy level diagram of OLED layered materials.

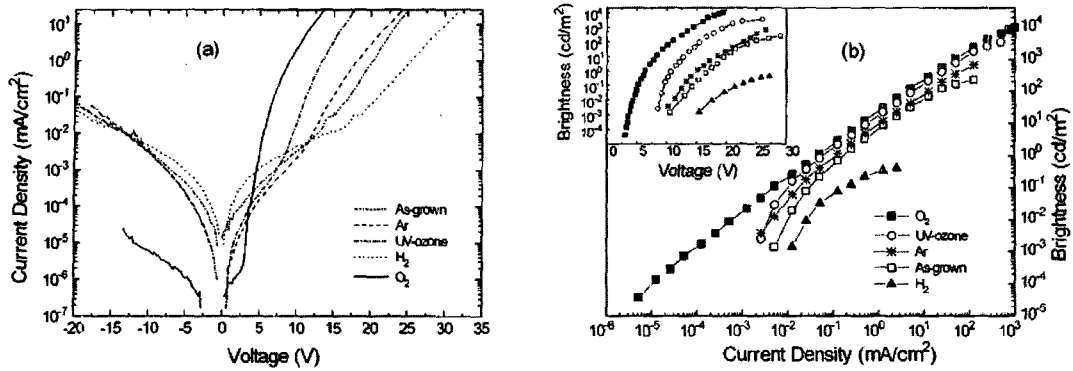


그림 8. (a) I - V characteristics, (b) brightness vs current and brightness vs voltage (inserted figure). OLEDs built on ITO treated in different ways. The device structure is Ag (800 Å)/Mg:Ag(1200 Å)/PVK:PBD:C6(100:40:0.3 by wt., 1050 Å)/ITO. ITO treatment conditions: UV-ozone: 3 min; Ar plasma 150 mTorr, 25 sccm, 25 W, 3 min; H₂ plasma: 60 mTorr, 25 sccm, 20 W, 30s; O₂ plasma: 150 mTorr, 25 sccm, 25 W, 4 min.¹⁷

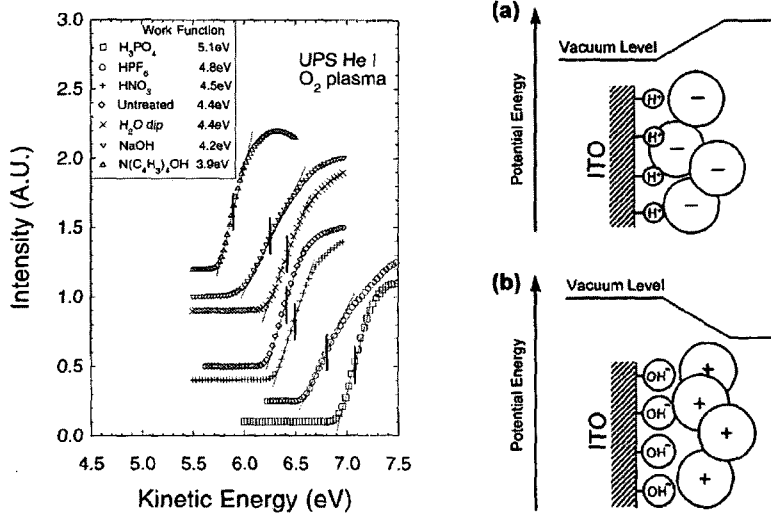


그림 9. Work function of ITO after various acid/base treatment (He I UPS). Right figure (a) Schematic diagram of monolayer absorption of Bronsted acid-base onto ITO surface, (b) and corresponding vacuum level shift.¹⁸

25 W, 4분간의 O₂ plasma 처리로 인하여 표면의 Sn:In비는 1:6으로 변하며 이는 표면의 산소농도를 증가시킨다. 여러 가지 기체 플라즈마 처리에 따른 OLED 소자의 전류-전압 특성과 이에 따른 전류밀도-소자의 휘도에 미치는 영향이 그림 8의 Wu 등의 실험 결과에 정리되어 있다.¹⁷ 산소 플라즈마, 자외선-오존처리에 의한 소자 전류주입 특성의 향상 및 밝기의 증가, 외부양자효율의 증가 역시 보고되어 있다

ITO 표면의 산/염기 처리에 의한 work function의 변화는 double ionic surface layer 형성을 의미한다. 그림 9에 여러가지 산-염기처리(산소플라즈마 처리 이후)의 work function 변화를 보였다.¹⁸ 산 처리의 경우 phosphoric acid (H₃PO₄)의 경우 0.7 eV, hexafluorophosphoric acid (HPF₆): 0.4 eV, nitric acid (HNO₃): 0.1 eV의 shift를 나타내었으며, 염기를 사용한 경우 반대방향으로 tetra-butylammonium hydroxide: -0.7 eV, sodium hydroxide: -0.2 eV shift의 결과를 보였다. 자기조립 초박막층(self-assembled monolayer)을 이용하여 ITO와 홀주입층(TPD: *N,N*-bis(3-methylphenyl)-*N,N*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)

사이의 Schottky barrier를 조절함으로써 carrier injection을 향상시키는 연구 결과도 보고되었는데, scanning kelvin probe (SKP)에 의한 상대적 일함수 측정방법이 사용되었다.¹⁹

ITO와 유기물 홀주입/수송층(HTL) 사이의 계면접착을 높이고 HOMO level의 mismatch를 가장 효과적으로 줄여 홀 주입 효율과 소자의 작동수명을 향상시키는 방법은 적절한 buffer material을 ITO와 HTL 사이에 삽입하는 것이다. 이미 1996년 Van Slyke에 의해 15 nm 정도의 CuPC(copper phthalocyanine) buffer층 도입(그림 10)으로 인한 소자 효율/수명의 급격한 증가가 보고된 바 있다.^{20,21} Polymer형 소자의 경우에는 유기용매에 녹지 않는 PEDOT:PSS가 많이 사용되는데, ITO 층으로의 electron 주입을 억제할 수 있도록 PEDOT:PSS, 그리고 cationic polymer인 poly(*p*-xylylene-*a*-tetrahydrothiophenium: PXT) 등의 복합체를 형성하여 홀 주입 층에서의 농도구배를 조절한 결과로 고분자형 OLED 소자효율의 향상을 얻었던 Ho 등의 결과(그림 11)와,²² PEDOT:PSS층 없이도 ITO에 접착성이 우수한 자기조립 특성을 갖는 말단기를 홀 수송 물질에 화학적으로 연결시켜 새로운 buffer층

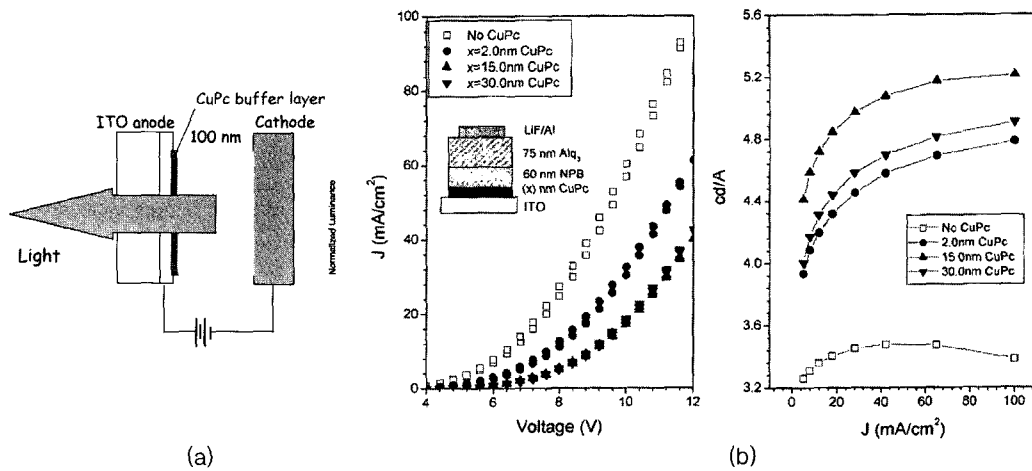


그림 10. CuPc buffer layer between ITO-HTL (a) device structure, (b) Voltage-current, Current-luminance characteristics.^{20,21}

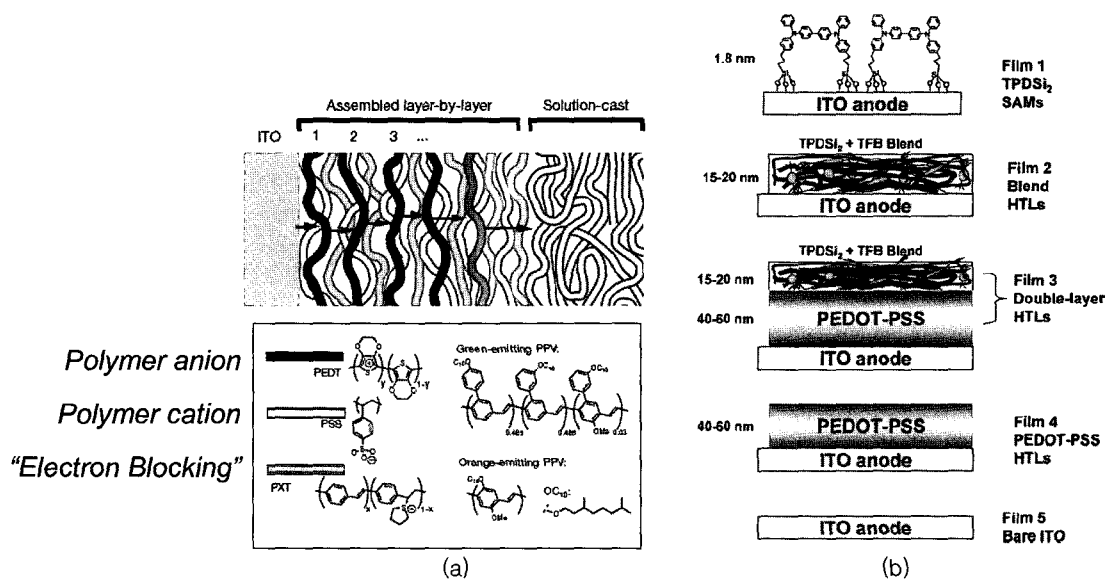


그림 11. (a) Nanostructured hole injection layer with “electron blocking” interpenetrating network, (b) various anode/HTL structures for enhanced interfacial properties of hole injection.^{22,23}

[poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl) diphenyl-amine): TFB] 과 4,4-bis[(trichlorosilyl-propylphenyl) phenylamino]biphenyl : TPDSi₂] 을 도입한 T. J. Marks group 의 연구결과를²³ 예로 들 수 있다. 최근에는 TFB의 매우 얇은 박막층을 PEDOT:PSS 위에 스핀-코팅하고 유리전이온도(glass transition temperature) 이상에서 열처리한 후 toluene 등의 유기용매로 세척하여 불용성 층인 10 nm 두께 이하의 interfacial layer를 형성하여 형광 및 인광형 고분자 OLED의 효율을 크게 향상시킨 결과가 보고되었다.^{24,25} 이는 PEDOT:PSS 층으로의 exciton diffusion에 의한 quenching을 억제함으로써 엑시톤 결합이 이루어지는 발광층을 효과적으로 제한하는 “charge/exciton confinement” 효과에 의한 것이다.²⁶

4. 음극/유기층 계면특성 제어기술

Bottom emission형 OLED에서는 대기 중에서도 비교적 안정한 ITO 전극이 대부분 사용되므로, 양극/유기물 계면의 에너지 준위 측정 및 표면의 물리화학적 처리에 의한 디바이스 특성 개선에 대한 연구는 비교적 수월하게 진행되어 왔다고 할 수 있다. 반면 저분자 및 고분자 유기박막 상에 증착을 통해 형성되는 음극(cathode)의 선택에는 매우 복잡한 소재 및 공정상의 문제점이 있다. Mg, Ba, Ca 과 같은 알칼리금속의 낮은 LUMO energy 준위 값이 전자 주입을 쉽게 하지만 전도도가 떨어지고 디바이스 제작 후에 침투하는 산소, 수분에 취약하다는 단점이 있으므로 앞서 기술한 바와 같이 Al, Ag 등과의 합금을 형성하거나 이중층을 쌓는 방법이 고안되었다.⁵⁻⁹ 또한 LiF, BaF₂, CsF 등의 할로젠화 금속의 얇은 박막층을 알루미늄과 유기막 사이에 삽입함으로써 소자의 낮은 구동전압과 고효율, 장수명을 실현할 수 있는데, 대표적으로 사용되고 있는 LiF/Al 음극전극의 경우에 그 메커니즘에 대해서는 다음과 같은 여러 가지 해석이 있다.

a) Shift of light-emitting zone; to a region close to HTL/

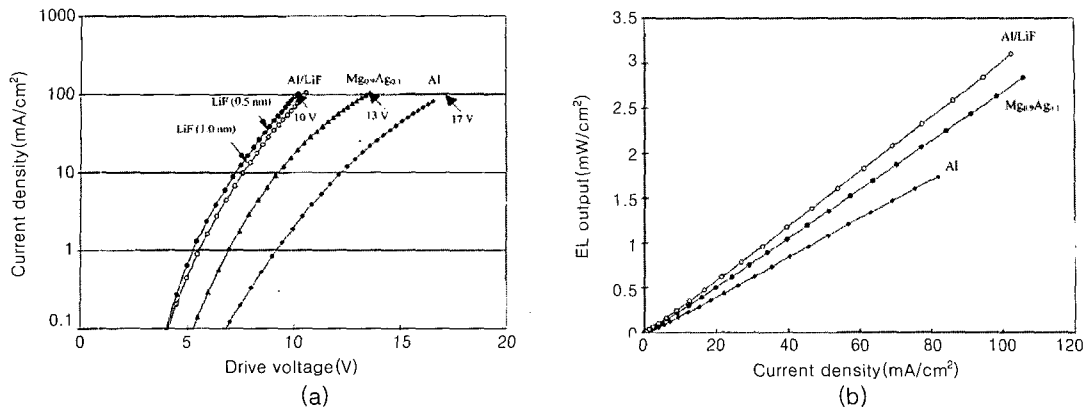


그림 12. (a) Current-voltage characteristics, (b) Light-current characteristics of EL devices using an Al, Mg_{0.9}Ag_{0.1}, Al/LiF electrodes.³²

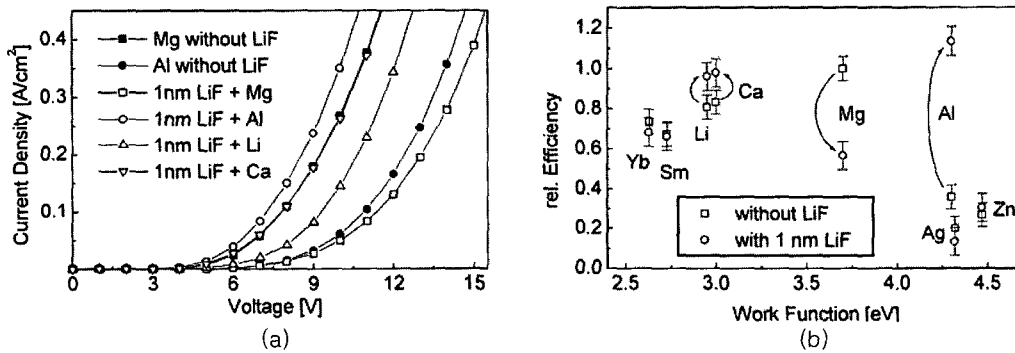


그림 13. (a) current-voltage characteristics, (b) relative efficiency vs. work function of metals : thin LiF layer(1.0 nm) between cathode metal and Alq₃(ITO/TPD 135 nm/Alq₃ 65 nm). Insertion of LiF between aluminum and Alq₃ significantly enhances the injection current.³³

ETL interface.²⁷

b) Tunneling & reduction in gap states : alignment of Al/Alq₃ LUMO level(removing gap state).²⁸

c) Interfacial dipole : shift of HOMO/vacuum level of Alq₃ by LiF - reduction of barrier height for electron injection.²⁹

d) Isociation of LiF in the coexistence of Alq₃, LiF, and Al.³⁰
LiF의 해리(dissociation)는 Al만 존재하는 경우 열역학적으로 불가능하지만 Alq₃ radical anion 존재 하에서 interfacial reaction에 의해 해리반응이 일어남을 high-resolution electron energy loss spectroscopy를 사용하여 분석한 결과가 보고되었다.³¹

0.1~1.0 nm의 LiF 박막이 삽입된 Alq₃/LiF/Al 구조는 매우 우수한 electron injection 특성을 보이는데,^{32,33} 그림 12에 Al, Mg_{0.9}Ag_{0.1}, Al/LiF electrodes에 따른 전류-전압-발광특성의 차이를 나타내었다. current-voltage의 전기적 특성을 비교하면 Mg:Ag composite 및 Al전극과 비교할 때 0.1~0.2 nm의 LiF/Al 전극은 고전압에서는 거의 space charge limited current의 예측값과 일치한다. 이러한 전류특성은 injection-limited가 아닌 bulk 상의 transport 특성에 의존하는 ohmic contact을 암시하고 있다.³⁴ 그림 13에서는 (ITO/TPD 135 nm/Alq₃ 65 nm)의 소자를 사용하여 Mg, Al, Li, Ca 전극과 Alq₃ 사이에 1 nm의 LiF를 삽입하였을 때 디바이스의 전류 및 상대효율을 나타내었다. Al/Alq₃ 사이에 사용된 경우에 나타나는 전류주입, 효율의 큰 증가와 달리 Ca, Li의 경우 큰 차이가 없었고 Mg/Alq₃ 사이에 삽입된 LiF층

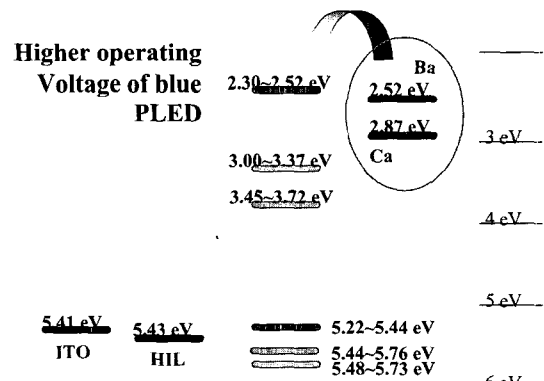


그림 14. Light emitting polymer's HOMO/LUMO energy level.

은 전류주입을 오히려 방해하여 효율이 떨어지는 경우를 볼 수 있다.³³ 이는 앞서 설명한 바와 같이 Al, Alq₃ 사이에 삽입된 LiF에 의한 디바이스 특성 향상은 다양한 메커니즘이 복합적으로 작용됨을 의미한다.

CsF가 LiF 대신 사용되는 경우,^{35,36} 디바이스의 특성 향상 결과는 유사하지만 CsF가 Al과 반응하여 Cs의 해리가 일어나므로 그 메커니즘은 LiF의 경우와는 매우 다르다. CsF의 경우 Alq₃ 이외에 다른 유기층이 사용되는 경우, 특히 polymer OLED의 경우 효과적이다.²⁵ Polymer OLED 소자의 경우 그림 14에 표시한 바와 같이 적색, 녹색 재료에 비해 청색발광 고분자의 경우 전자주입 문턱이

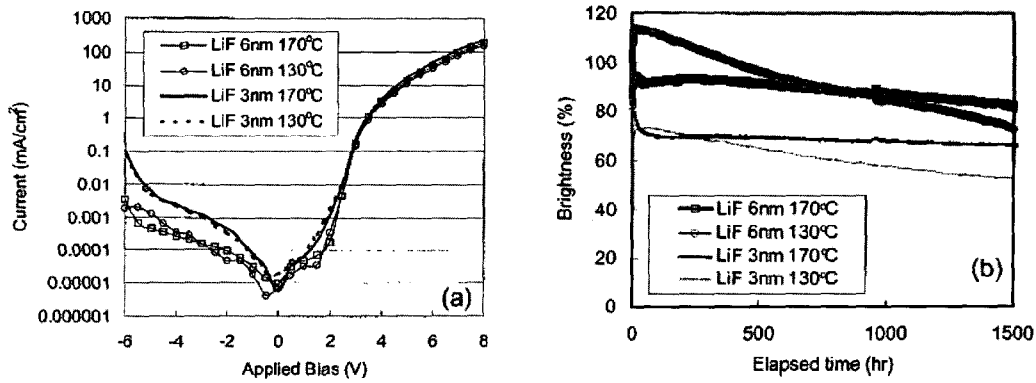


그림 15. Current (absolute value for inverse bias) vs driving voltage curves blue polymeric OLEDs (a), lifetime plot, at 100 Cd/m² (b).³⁸

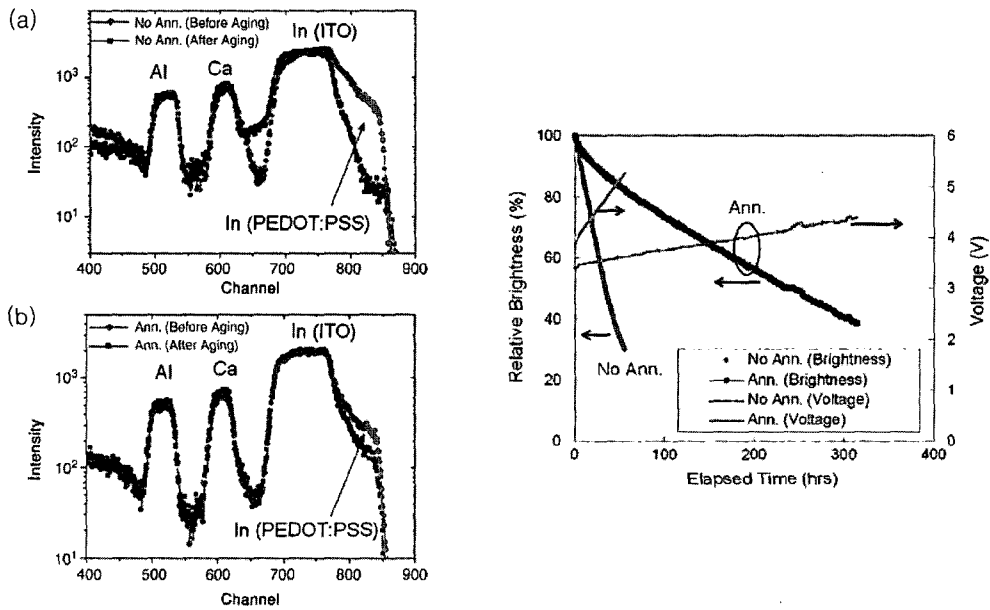


그림 16. Left: RBS spectra of PLED samples before and after aging (continuous driving until half-lifetime, at 1000 cd/m² initial brightness). The RBS curves: (a) pristine (not annealed) LEP, (b) annealed LEP (at 170 °C for an hour). Device structure was ITO /PEDOT-PSS(60 nm)/Green LEP(80 nm)/Ca(100nm)/Al (100nm), Right : Device lifetime and voltage(with time) of annealed and not-annealed devices.⁴²

높으므로 Ba, Ca 등의 알칼리금속 도입이 필수적이고, 이들 알칼리 금속 위에 LiF, BaF₂ 등의 보조 전자주입층을 더 사용하는(예 : LiF/Ca/Al) cathode를 도입하여 전자주입을 수월하게 하고 효율, 수명을 향상시키는 방법이 시도되었다.^{37,38} LiF/Ca/Al 전극 사용시 Ca 및 LiF/Al에 비해 청색고분자 층으로의 전류주입과 휘도가 향상되며 이를 electroabsorption에 의해 측정된 소자의 built-in potential의 증가로 인한 낮아진 전자주입 장벽의 효과를 해석하였다.³⁷ 또한 보조 전자주입층 LiF의 두께를 조절하였을 때의 디바이스의 정류특성과 작동수명과의 관계를 비교한 결과로서(그림 15), 최대 6nm 까지의 LiF 주입층 사용시 정류특성이 가장 좋으며 시간-작동수명 곡선에서의 초기휘도 감소를 가장 적게 나타낸다는 데이터가 보고되었다.³⁸

SIMS(secondary ion mass spectrometry), ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectrometry), RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 등의 분석법은 음극 전극의

유기물 층으로의 diffusion을 해석하기에 적합한 방법이다. Mg 전극의 경우 Alq₃ 층에 diffusion 되지 않으며 오히려 ITO로부터의 Indium diffusion이 소자수명을 단축시킨다는 보고가 있었고,³⁹ RBS를 사용한 polymer형 OLED소자의 비파괴 분석에서는 산성도가 강한 PEDOT:PSS 층이 ITO를 식각하는 효과가 있어 이와 같은 Indium diffusion을 더욱 심하게 일으킨다는 정량해석 결과가 보고되었다.⁴⁰ 따라서, PEDOT:PSS를 대체할 수 있도록 스피ن 코팅과 적층이 가능한 고분자소자용 홀주입/수송층의 개발이 최우선시되고 있으며 듀폰사에서 발표된 DB-1 등 새로운 정공수송재료의 개발이 활발하다.⁴¹ 칼슘(calcium) 전극의 경우 증착되는 동안의 diffusion은 일어나지 않으나 소자의 작동에 따라 유기막층 내부로 diffusion 되는 현상이 RBS 측정을 통하여 확인되었는데,⁴² light-emitting polymer의 glass transition temperature 이상에서 열 처리를 통해 칼슘의 diffusion으로 인한 층간 붕괴를 거의 억제할 수 있다. 이는 고분자 전기발광소자의 수명감소기구 해석에 매우

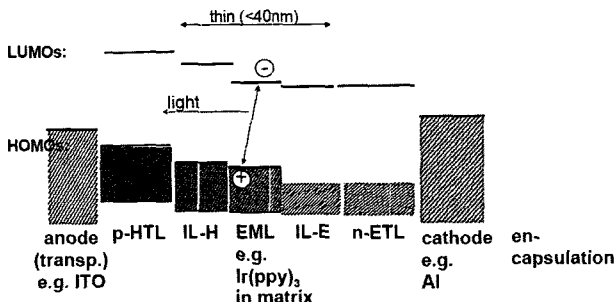
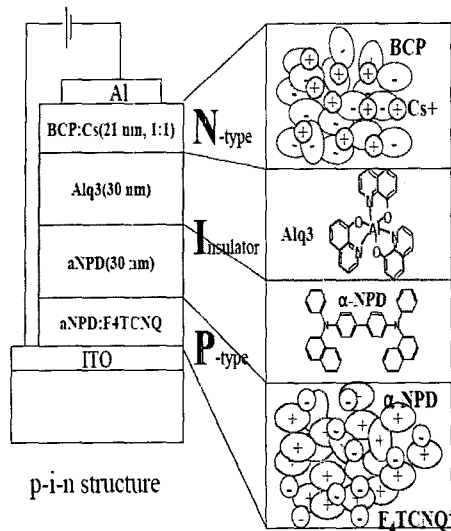


그림 17. Material and conceptual energy level of PIN Doping.

중요한 증거자료이다(그림 16).

유기 박막층과 anode, cathode와의 사이에 전하수송의 장벽을 제거하여 ohmic contact을 이루기 위한 방법으로 F₄-TCNQ 등을 이용한 홀주입층의 p-type doping,^{43,44} 전자주입층의 n-type doping,^{45,46} 그리고 PIN doping에 의한 저전압구동, 고효율 OLED가 상업적으로도 독일의 Novaled사에 의해 연구/개발단계에 있다.⁴⁷ p-dopant를 함유한 홀 주입층, 발광 구역, n-dopant의 전자 주입층 및 발광층 구역 계면에는 적절한 blocking layer를 사용함으로써 최소한의 전압, 전류주입에 의해 최대 효율이 보고되었다(3~4 V에서 1000 cd/m² 이상의 휘도). 또한 capping metal의 종류, 즉 전극의 work function에 관계없는 전하, 정공주입이 가능하도록 설계됨으로써 보통의 bottom emission형 OLED가 아닌 amorphous silicon의 n-type TFT에 적용하기 용이한 inverted OLED 구조, polysilicone TFT의 pixel면적을 넓힐 수 있고 다양한 반사전극, 반투명전극을 포함하는 top emission 형 OLED의 공정적합성을 향상시킬 수 있는 소자기술로서 많은 가능성이 있으나, 소자의 수명이 PIN 구조를 채택하지 않은 소자에 비해 떨어지는 단점이 극복되어야 한다.⁴⁸⁻⁴⁹

5. 유기층 간의 계면특성 및 소자내부의 전하균형 (Charge Balance)

앞 절에 소개된 OLED의 양극 및 음극과 유기 박막간 interface

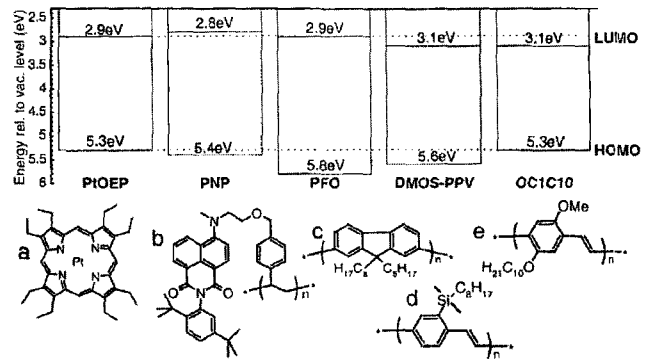


그림 18. PtOEP(phosphorescent dopant) in various polymeric host. Energy transfer(swallow trap-PNP:PtOEP), direct charge carrier trapping at dopant(deep traps-PFO:PtOEP), excited-state charge transfer and luminescence quenching(DMOS-PPV:PtOEP), energy transfer from dopant to host and luminescence quenching(OC₁C₁₀:PtOEP).⁵³

의 물리, 화학적 및 전기적 특성에 대한 이해는 전자 및 정공주입의 에너지장벽을 효과적으로 제거함으로써 OLED 소자의 효과적인 설계를 하기 위한 소재 및 공정변수 선택의 기초적인 필요 지식이라 할 수 있다. 본 절에서는 OLED interface 제어기술의 마지막 장으로 유기 박막 사이의 계면 물리현상을 소개하였고, 소자의 안정적 구동을 위해 꼭 필요한 전하균형(charge balance)에 관련된 해석 및 도핑(doping)을 통한 OLED 수명 향상의 방법을 제시하였다. 이미 1997년 Sanyo에 의해 등록된 특허에서 Rubrene을 홀수송층에 도핑하여 OLED 소자의 수명이 크게 향상된다는 결과가 보고되었고,⁵⁰ 홀수송층 뿐 아니라 발광층에도 Rubrene을 도핑할 경우 그 효과가 더욱 커짐을 보였다.⁵¹ Rubrene 도핑에 의한 홀 수송층에서의 hole trapping은 다바이스에서의 전하균형을 조절하는 가장 대표적인 방법으로서, Alq₃의 발광층이 사용된 경우 hole-rich 상태에서의 Alq₃-cation의 불안정성으로 인한 OLED decay 메커니즘에 의하면 발광층으로의 홀주입 억제가 수명 향상을 직접적으로 설명할 수 있다.⁵²

전하 수송층의 도핑 뿐만 아니라 발광층의 dye-doping(RGB 색을 내기위한 형광 및 인광 도판트의 사용)의 제어를 통해서도 charge-trapping에 의한 balancing 구조를 개선할 수 있다. Dye-doping에 의한 Förster 및 Dexter 에너지 전달은 OLED의 다양한 색깔 구현, non-doping 구조에 비하여 휘도, 효율, 수명의 비약적인 개선을 가져올 수 있는데, host-dopant의 HOMO/LUMO energy 준위를 비교할 때 그림 18과 같이 여러 가지 조건이 존재함을 알 수 있다.⁵³ PtOEP 도판트가 DMOS-PPV, OC₁C₁₀ 등의 host에 도핑될 경우 각각 excited-state charge transfer 및 dopant-host backtransfer에 의해 quenching이 일어나며, PFO:PtOEP는 HOMO level의 deep trap에 의해 dopant HOMO level에서의 direct charge trapping에 의한 발광이 나타난다.

OLED의 발광층은 보통 20~40 나노미터 두께의 host-dopant 도핑박막이며, 전하의 주입, 수송층을 포함하는 전체 다층박막 OLED소자의 electronic charge balance는 hole과 electron의 주입, 재결합에 의한 여기자(exciton)가 생기는 영역제어 및 diffusion을 억제하는 방법 등에 의해 유지할 수 있다. 전기인광(elec-

trophosphorescent) 도판트는 형광 물질에 비해 긴 exciton life-time을 가지므로 발광층 내에서의 확산(diffusion) 현상이 두드러지며, 길게는 수십 나노미터까지의 확산 거리를 가질 수 있다. 인광 소자에서 발광 도판트 농도를 위치별로 달리 조절하였을 때 (step-wise doping profile) 소자효율의 변화를 측정함으로써 발광을 위한 exciton이 주로 형성되는 영역을 예측할 수 있다.⁵⁴ 따라서, energy transfer 외에도 direct charge carrier trapping, charge accumulation이 다층 OLED 소자의 device physics를 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있다.⁵⁵

다층 OLED 소자에서 light emission, current-voltage의 전이(transient) 상태 실험으로부터, delay time의 원인은 carrier transit timed이 아니라 소자 내부에서의 charge accumulation에 의한 것임이 보고되었다.⁵⁶ CuPC/NPB/Alq₃의 잘 알려진 적층구조에서 negative 및 built-in voltage 이내의 작은 positive voltage 영역에서의 current-voltage 특성의 해석을 통하여 NPB/Alq₃ interface에서의 trapped, negative interfacial charge가 확인되었다.⁵⁷ 또한 transient 실험으로부터 발광의 delay time은 electron injection을 촉진시키는 buildup-of-internal space charges 의해 생긴다.⁵⁸ 이러한 trapped interfacial charge는 OLED 소자의 특성에 매우 큰 영향을 미치며, 이를 잘 측정함으로써 다층소자의 charge carrier balance를 효과적으로 제어하는 방법에 대한 명확한 이해가 요구된다.

6. 결론

저분자 및 고분자 OLED의 재료, 소자, 패넬/모듈기술은 OLED, 특히 장수명, 고효율의 능동형 제품의 개발을 위해서는 긴밀한 feedback을 유지하며 발전되어야 한다. 특히 소자기술의 발전을 위해서는 재료의 화학적 특성 및 에너지준위/전하이동도 등의 물리/전기적 성질을 이해하고, 실제의 소자 구조에서 각각의 재료가 어떤 특성을 가질 것인가를 잘 해석할 필요가 있다. 따라서 Interface에서의 물리, 화학적 현상을 명확히 이해하는 것은 OLED의 재료/소자기술을 연계시키는 가장 기본적인 접근방법이다. 금속 및 산화물 전극과 유기재료의 전하주입장벽, 모폴로지 제어, 소자의 작동에 의한 계면형상의 변형, Doping에 의한 전하 carrier의 balance, 다층 유기막에서의 interfacial charge 축적 현상의 해석 등은 장수명, 고효율의 OLED 제작 및 차세대 플렉시블 소자, 새로운 응용제품의 창출을 위해서는 좋은 소재를 만드는 일 만큼이나 중요하며, 향후 관련 학문분야의 발전 및 산업계의 기술기반 경쟁력 강화를 위해 충분한 연구용 자원의 투자와 교육이 이루어져야 할 것으로 전망된다.

감사의 글: 본 총설은 AFOSR/KIST 연구지원(FA5209-06-0184 AOARD) 및 과학기술부 21세기 프런티어사업인 나노소재 기술개발사업단 지원(05K1501-01210) 으로 작성되었습니다.

참고문헌

1. A. B. Bernanose, M. Compte, and P. J. Vouaux, *J. Chem.*

- Physique*, **50**, 64 and 261 (1953).
2. M. Pope, H. Kallmann, and J. Giachino, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2540 (1965).
3. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
5. T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1245 (1997).
6. J. Kido, K. Nagai, and Y. Okamoto, *IEEE Trans. Electron Devices*, **40**, 1342 (1993).
7. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152, (1997).
8. G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1185 (1998),
9. J. Kido and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998).
10. A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **41**, 2529 (2003).
11. K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, and M. Yokoyama, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, L1606 (1988).
12. C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995).
13. B. D. Chin, M. C. Suh, M.-H. Kim, S. T. Lee, H. D. Kim, and H. K. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 133505 (2005).
14. D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thomson, and C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9945 (2002).
15. T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S35 (2005).
16. USDC Flexible Display Report, *US Display Consortium*, Nov. 2004.
17. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348 (1997).
18. F. Nüesch, L. J. Rosenberg, W. Forsythe, Q. T. Le, and Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 880 (1999).
19. S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, and M. R. Willis, *J. Mater. Chem.*, **10**, 169 (2000).
20. S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160 (1996).
21. E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz, and Y. Gao, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3948 (2000).
22. P. K. H. Ho, J. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, and R. H. Friend, *Nature*, **404**, 481 (2000).
23. H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3172 (2005).
24. J. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023506 (2005)
25. S. A. Choulis, V.-E. Choong, M. K. Mathai, and F. So, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 113503 (2005).
26. B. D. Chin, S. H. Lee, J. K. Kim, J. Y. Lee, and J. H. Kwon, *Adv. Func. Mater.*, submitted (2006).
27. M. Matsumura, K. Furukawa, and Y. Jinde, *Thin. Solid. Film.*,

- 331**, 96 (1998).
28. S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2324 (1998).
 29. T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and V. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2763 (1998).
 30. M. G. Mason, C. W. Tang, L. S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S. T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos, and J. L. Bredas, *J. Appl. Phys.*, **89**, 2756 (2001).
 31. L. S. Hung, R. Q. Zhang, P. He, G. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 103 (2002).
 32. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997).
 33. M. Stoßel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Synth. Met.*, **19**, 111 (2000).
 34. M. Stoßel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, and A. Winnacker, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 115 (2000).
 35. H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, and Y. Taga, *J. Luminescence*, **87**, 1177 (2000).
 36. C. H. Lee, *Synth. Met.*, **91**, 125 (1997).
 37. T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes, and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 174 (2001).
 38. B. D. Chin, D. Lian, M.-H. Kim, S. T. Lee, and H. K. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4496 (2004).
 39. S. T. Lee, Z. Q. Gao, and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1404 (1999).
 40. M. P. De Jong, L. J. van Ijzendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2255 (2000).
 41. S. Kim, C. Hsu, C. Zhang, H. Skulason, F. Uckert, D. LeCloux, Y. Cao, and I. Parker, *Digest of papers on Asia Display/IMID '04*, Aug., Daegu, Korea, 2004.
 42. M. C. Suh, H. K. Chung, S.-Y. Kim, J. H. Kwon, and B. D. Chin, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 205 (2005).
 43. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 729 (1998).
 44. W. Gao and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4040 (2001).
 45. J. Kido T and Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998).
 46. A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4340 (2000).
 47. J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, Sh. Liu, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 139 (2002).
 48. X. Zhou, M. Pfeiffer, J. S. Huang, J. Blochwitz-Nimotin, D. S. Qin, A. Werner, J. Drechsel, B. Maennig, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 922 (2002).
 49. M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, and M. E. Thompson, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **14**, 1633 (2002).
 50. K. Shibata, Y. Hamada, M. Fujita, T. Sano, and T. Fujii, U.S. Patent 5,601,903 (1997).
 51. G. Sakamoto, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, C. D. Merritt, H. Murata, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 766 (1999).
 52. Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson, and C. Tripp, *Thin Solid Film*, **363**, 6 (2000).
 53. V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, D. H. Hwang, A. B. Holmes, R. H. Friend, and N. Tessler, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **13**, 44 (2001).
 54. B. D. Chin, S. H. Lee, J. K. Kim, and S. T. Lee, *Digest of papers on Eurodisplay 2005*, Sep., Edinburgh, Scotland, UK, 2005.
 55. H. Murata, C. D. Merritt, and Z. H. Kafafi, *IEEE J. sel. top. quant. elec.*, **4**, 119 (1998).
 56. T. Östergård, A. J. Pal, and H. Stubb, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2338 (1998).
 57. W. Rieß, H. Riel, T. Beierlein, W. Brütting, P. Müller, and P. F. Seidler, *IBM J. RES. & DEV.*, **45**, 77 (2001).
 58. S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, and H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3711 (2001).