

## OLED를 위한 저분자 재결정 방지 코팅 기술

홍기영 · 이진영 · 신동균 · 박종운<sup>†</sup> · 서화일

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

### Recrystallization-Free Coating of Small Molecules for OLEDs

Gi-Young Hong, Jin-Young Lee, Dong-Kyun Shin, Jong-Woon Park<sup>†</sup> and Hwa-Il Seo

<sup>†</sup>School of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

We investigate the solution coating process of organic small molecules that are easily recrystallized in a solvent. The spin-coated films of small molecule N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) exhibit many aggregations on the surface and thus poor surface morphology. To tackle it, we have added a chain-entangled polymer poly(N-vinylcarbazole) (PVK) into the NPB solution. It is found that a small amount of PVK indeed prohibits the recrystallization of NPB in a solvent. By the addition of PVK (30 wt%), the peak-to-peak roughness of the films is reduced from 262 nm down to 2.7 nm, which is even lower than that (~5.1 nm) of the polymer film. It is also demonstrated that OLED with the PVK-mixed NPB film shows higher current and power efficiencies, compared to OLED with the NPB or PVK film. It is attributed that the addition of PVK into NPB suppresses the occurrence of leaky channels induced by the recrystallization phenomenon.

**Key Words** : OLED, spin coating, recrystallization, hybrid organic materials, surface roughness

#### 1. 서 론

저분자(small molecule)를 이용하여 organic light-emitting diode(OLED)를 제조하는 방식으로는 물리적인 세도우 마스크를 이용한 진공 증착 기술이 널리 활용되고 있다. 그러나 이 공정은 증착 중에 값 비싼 유기재료의 상당한 손실과 높은 제조 비용이 든다. 공정의 효율을 개선하고 제조 비용을 줄일 수 있는 가장 좋은 방법은 용액공정(solution process)이며 주로 고분자(polymer) 유기물질이 이용된다 [1-3]. 하지만 고분자 유기물질은 저분자 물질에 비해 순도가 낮으며 OLED 소자의 효율 및 수명 특성이 낮다. 따라서 최근 저분자 유기물질을 용매(solvent)에 녹여 OLED 소자를 제작하는 기술이 주목 받고 있다. 하지만 저분자 유기물질은 낮은 유리전이온도(glass transition temperature)로 인하여 쉽게 결정화(crystallization)가 일어나고 용액공

정을 통해 박막 형성 시 재결정화에 의해 핀홀(pin-hole)이나 뭉침(aggregation) 현상이 발생하여 높은 거칠기와 불균일한 표면을 갖는다[4-8]. 이는 OLED 소자 제작 시 누설 전류를 증가시킬 뿐만 아니라 소자 신뢰성 문제를 야기한다. 이러한 현상을 막기 위하여 분자량이 높은 저분자 물질을 사용할 수 있으나 저분자의 캐리어 이동도 및 다른 물질 특성이 저하된다[3].

본 연구에서는 여러 유기물질 중 결정화가 쉽게 발생하는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) 저분자 유기물질을 이용하여 코팅 시 재결정화를 방지할 수 있는 방안에 대해 연구하였다. 저분자 물질을 개조하여 분자량을 늘리는 기술 대신 저분자 NPB에 고분자 물질을 소량 혼합하는 방식을 도입하였다. 즉 정공 수송층 NPB를 코팅하기 위해 물질 특성이 비슷한 정공 수송층의 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 고분자 물질을 혼합하여 유기용매에 녹였다. 이렇게 코팅 용액을 제조하여 박막 코팅한 후 표면 특성을 분석하였으며 OLED소자를 제작하여 저분자 또는 고분자 기반 OLED소자와 특성을 비교/분석하였다.

<sup>†</sup>E-mail : pjwup@koreatech.ac.kr

## 2. 실험 방법

### 2.1. 스핀 코팅(Spin coating)

코팅에 앞서 ITO 기판을 초음파 세척기(Power-sonic410, HWASHIN instrument) 및 아세톤, 메탄올, DI water을 이용하여 중간 건조 없이 각각 10분간 세정하고, 120°C hot plate(MSH-20D, Wisestir)에서 20분간 건조 후 UV-O<sub>3</sub>(AHTECH LTS) 장비로 20분간 표면 처리하였다. 유기용매 chlorobenzene(CB)에 NPB, PVK, PVK-mixed NPB (30 wt%, 15 wt%)를 각각 1.7 wt%로 섞은 뒤 50°C hot plate에서 900 rpm으로 1시간동안 교반하고, 이 용액을 시린지 필터(0.5µm 25JP050AN)를 이용해 필터링 한 후 spin coater(Ace-200, DONGAH Trade Corp.)를 이용해 2,000 rpm의 속도로 코팅하였다.

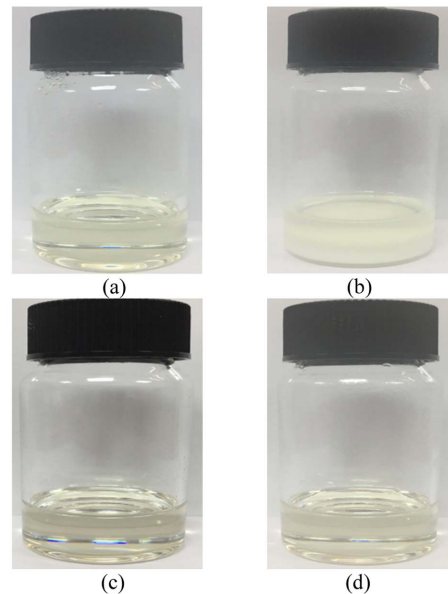
### 2.2. OLED 소자 구조

스핀 코팅된 유기박막의 특성을 소자 레벨에서 분석하기 위해 적색 인광 OLED 소자를 제작하였다. ITO(Indium-tin-oxide)가 패터닝된 유리 기판 위에 정공 수송층(HTL, hole transport layer)으로 NPB only, PVK only, PVK-mixed NPB (30 wt%, 15 wt%)을 이용하여 각각 55 nm 두께로 스핀 코팅하였다. 발광층(EML, emission layer)으로는 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl(CBP)에 Ir(mphmq)2acac 을 8 wt% 도핑하여 15 nm 두께로 증착하였다. 정공 차단층(HBL, hole blocking layer)으로는 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)을 15 nm 증착하였으며, 전자 수송층(ETL, electron transport layer)으로는 tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq<sub>3</sub>)를 30 nm 증착하였다. 전자 주입층(EIL, electron injection layer)으로는 lithium fluoride(LiF)를 사용하여 1 nm 두께로 증착한 후 음극으로 aluminum (Al)을 100nm 두께로 제작하였다. HTL층을 제외한 다른 층들은  $2 \times 10^{-6}$  Torr의 진공압력에서 0.5 nm/s 속도로 열 증착하였다. OLED 발광특성은 소스미터(Keithley 2400)와 분광복사기(CS-1000, Konica Minolta)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 재결정화

Fig. 1은 solvent에 용해된 유기 재료의 재결정화 현상을 보여준다. 저분자 NPB는 분자 구조상 유기용매에 잘 용해되지 않기 때문에 높은 온도에서 용해된 후 온도가 내려가면 Fig. 1(b)에서 보듯이 쉽게 재결정화

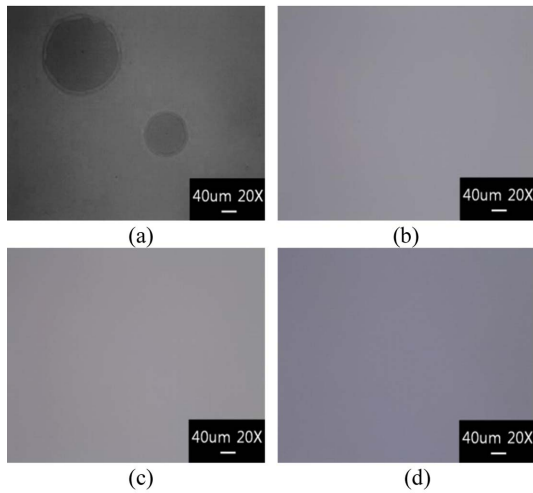


**Fig. 1.** Image of solution in a glass vial; (a) dissolved NPB, (b) recrystallized NPB, (c) dissolved PVK-mixed NPB (30 wt%), and (d) recrystallized PVK-mixed NPB in CB.

현상이 나타난다. 재결정화가 나타난 용액은 결정 덩어리들로 인해 불투명해지며 육안으로도 구별이 가능하다. 이러한 재결정화 현상은 용매에 녹이는 유기물질의 농도가 높을수록 나타나는 시간이 짧다. 하지만 Fig. 1(d)에서처럼 PVK가 소량 혼합된 NPB의 경우 용액이 투명한 상태로 재결정화 현상이 많이 줄었다는 것을 알 수 있다. 이는 길이가 길면서 엉켜있는 고분자 chain이 저분자의 뭉침 현상을 방지할 수 있음을 의미한다.

### 3.2. 박막 표면 특성

먼저 스핀 코팅된 유기 박막의 표면 특성을 광학현미경, scanning electron microscope (SEM, Helios nanolab 600i), atomic force microscope (AFM, XE-100) 측정기를 이용하여 분석하였다. Fig. 2는 광학현미경을 이용하여 20배 배율에서 측정된 유기박막의 표면을 보여준다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이 저분자 NPB 필름 표면에 수십 마이크로 크기의 결정이 나타났다. 하지만 고분자가 소량 혼합된 NPB 필름(Fig. 2(b)-(c))에서는 표면에 결정이 발견되지 않았다. 이 결과는 결정이 유기물의 불완전 용해에 의한 것이 아니라 완전 용해 후 재결정화에 의해 발생된 것임을 증명한다. 만약 NPB가 solvent에 완전히 용해되지 않은 상태로 코팅

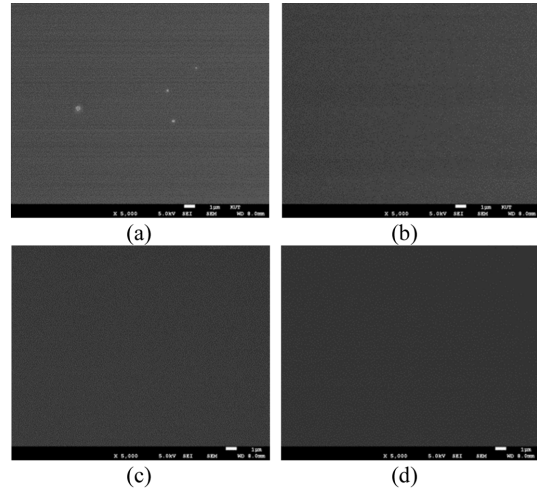


**Fig. 2.** Surface images of spin-coated (a) NPB, (b) PVK-mixed NPB (30 wt%), (c) PVK-mixed NPB (15%), and (d) PVK films measured by optical microscope.

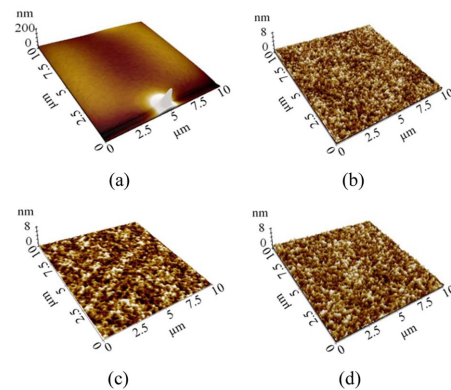
이 되었다면 필름에 결정이 나타날 수 있다. 하지만 Fig. 2(b)-(c)에서 보듯이 NPB 결정이 나타나지 않았기 때문에 불완전 용해가 아닌 재결정화에 의해 결정이 나타남을 알 수 있다. 한편, 고분자 유기물질은 영겨있는 chain을 가지고 있어 매우 우수한 표면 특성을 보인다(Fig. 2(d)). 이러한 고분자가 소량 혼합된 NPB 필름의 표면특성이 고분자의 표면특성과 매우 유사함을 알 수 있다.

다음은 더 작은 결정들을 관찰하기 위해 SEM을 이용하여 표면 특성을 측정하였다. Fig. 3(a)의 NPB 필름에는 수백 또는 수십 나노 크기의 결정들이 표면에 존재함을 알 수 있다. 이렇게 작은 나노 결정들은 NPB 필름 대부분 영역에서 나타나지만 PVK-mixed NPB 필름의 경우 국부 영역에서만 매우 낮은 밀도로 나타나고 대부분의 표면에서는 나타나지 않았다.

Fig. 4는 코팅된 필름의 표면 거칠기를 보여주는 AFM 이미지이며 측정된 표면 거칠기 값은 Table 1에 정리하였다. 재결정화에 의해 결정이 보이는 NPB 필름의 경우(Fig. 4(a)),  $R_{pv}$ (peak-to-peak roughness)값이 262 nm로 매우 높게 나타났다. 하지만 PVK가 15 wt% 혼합된 NPB 필름의 경우  $R_{pv}$ 값이 4.5 nm로 줄어들었으며 30 wt%가 혼합된 경우 2.7 nm로 매우 낮게 관찰되었다. 이 결과는 표면 특성이 매우 우수하다고 알려진 고분자 PVK 박막의 표면 거칠기( $R_{pv} \sim 5.1$ nm)보다 더 낮음을 알 수 있다. 이 결과를 통해 PVK의 혼합 비율에 따라 표면 특성이 달라지며 PVK의 비율이 증가



**Fig. 3.** Measured SEM images of spin-coated (a) NPB, (b) PVK-mixed NPB (30 wt%), (c) PVK-mixed NPB (15%), and (d) PVK films.



**Fig. 4.** Measured AFM image of (a) NPB, (b) PVK-mixed NPB (30 wt%), (c) PVK-mixed NPB (15%), and (d) PVK films.

**Table 1.** Measured surface roughness values of those films in Fig. 4.

| Films                  | $R_{pv}$ (nm) | $R_a$ (nm) |
|------------------------|---------------|------------|
| NPB only               | 262.7         | 5.6        |
| PVK-mixed NPB (15 wt%) | 4.5           | 0.4        |
| PVK-mixed NPB (30 wt%) | 2.7           | 0.3        |
| PVK only               | 5.1           | 0.5        |

할수록 표면 특성이 더 우수함을 알 수 있다. 따라서 OLED 소자 동작 특성에 대한 PVK의 부정적인 영향이 없다면 NPB에 고분자를 많이 혼합하는 것이 바람직하다.

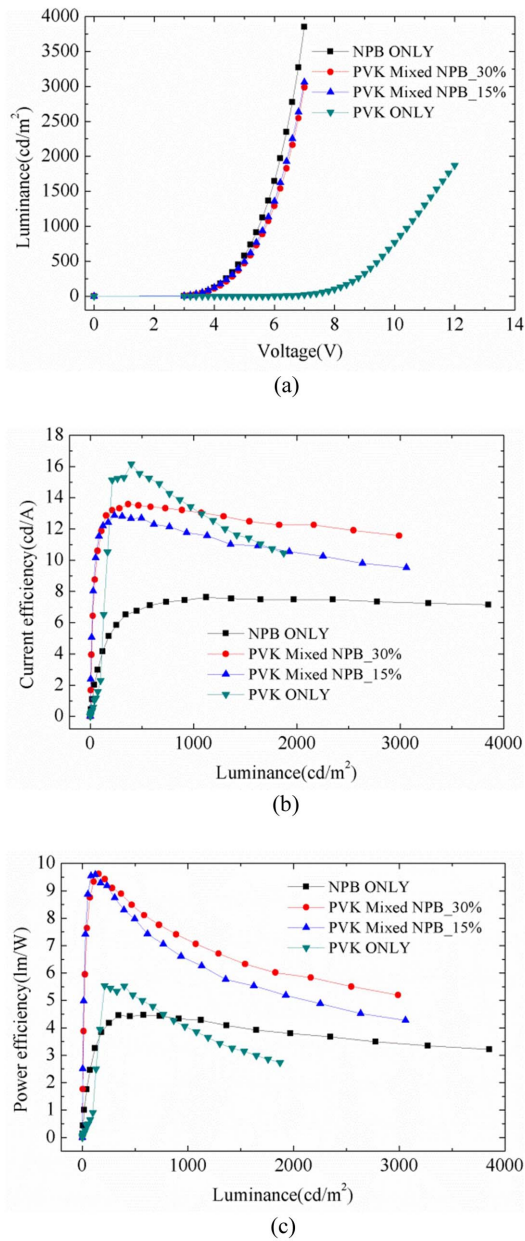


Fig. 5. (a) J-V curve, (b) current efficiency, and (c) power efficiency versus luminance measured from OLEDs with spin-coated HTLs.

### 3.3. OLED 소자 특성

재결정화 방지를 위해 혼합한 PVK가 OLED 소자 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위해 발광 면적 2 mm × 2 mm (기판크기: 25 mm × 25 mm)를 갖는 OLED test 소자를 제작하였다. Fig. 5는 OLED 소자

Table 2. Current and power efficiencies of OLEDs with spin-coated HTLs measured at 1,000 cd/m<sup>2</sup>.

| OLED with              | Current efficiency (cd/A) | Power efficiency (lm/W) |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|
| NPB only               | 7.63                      | 4.28                    |
| PVK-mixed NPB (15 wt%) | 11.56                     | 6.26                    |
| PVK-mixed NPB (30 wt%) | 13.04                     | 7.06                    |
| PVK only               | 13.41                     | 4.05                    |

의 *J-V* curve, 전류 및 전력효율을 보여준다. 또한 발광 휘도 1,000 nit 기준에서의 전류 및 전력효율을 Table 2에 요약하였다. PVK의 HTL을 갖는 OLED 소자가 가장 높은 전류효율(13.4 cd/A)을 보이지만 높은 구동전압(10.6 V at 1,000 nit)으로 인해 가장 낮은 전력효율(4 lm/W)을 가진다. 이는 PVK 물질의 홀 이동도 ( $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )가 매우 낮기 때문이다[8]. NPB의 HTL을 갖는 OLED 소자의 구동전압이 1,000 nit에서 5.4 V임을 고려하면 고분자 PVK의 홀 이동도가 저분자보다 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서 재결정화 방지를 위해 홀 이동도가 매우 낮은 PVK를 혼합하는 것은 OLED 동작 특성을 저하시킬 우려가 있다. 하지만 Fig. 5(a)에서 보듯이 30 wt%의 PVK-mixed NPB를 갖는 OLED 소자의 구동전압 증가가 NPB를 갖는 OLED 소자 대비 0.4 V 정도로 거의 변화가 없다. OLED 소자의 효율 특성을 비교해보면 NPB를 갖는 OLED 소자가 구동전압이 낮음에도 불구하고 상대적으로 낮은 전류 및 전력효율을 보인다. 이는 NPB 표면에 나타난 결정들로 인해 HTL층의 표면 거칠기가 나빠져서 많은 누설전류가 발생했기 때문이다. 이와 달리 PVK가 소량 혼합된 NPB를 갖는 OLED 소자는 구동전압이 약간 높음에도 불구하고 박막의 표면특성이 우수하여 상대적으로 높은 소자 효율을 보였다. PVK가 30 wt% 혼합된 NPB를 갖는 OLED 소자가 가장 높은 효율(13 cd/A, 7 lm/W at 1,000nit)을 보였다. 이 결과를 통해 저분자가 이동도가 매우 낮은 고분자와 혼합된 하이브리드 유기물질이 우수한 표면 특성으로 인해 OLED 소자의 효율 특성을 더 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 코팅 기술을 이용한 OLED 소자 제작 시 저분자 유기물질에 고분자 물질을 혼합하여 저

분자의 재결정화 현상을 억제하고 이를 통해 균일한 박막 표면 특성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이동도가 매우 낮은 고분자를 소량 혼합함으로써 OLED 소자 구동전압의 증가는 거의 없으면서 거친 표면에 의해 발생하는 누설전류 방지를 통해 오히려 상대적으로 더 높은 소자 효율을 얻을 수 있었다. 이러한 기술은 향후 코팅 중에 코팅액에 재결정화가 나타날 수 있는 잉크젯, 노즐 프린팅, 슬롯 코팅 등 여러 습식공정에 응용할 수 있다.

### 감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) (NRF- 2015R1D1A1A010 57266) funded by the Ministry of Education.

### 참고문헌

1. R. Chesterfield, A. Johnson, C. Lang, M. Stainer, and J. Ziebarth, "Solution-coating technology for AMOLED displays," *Inf. Display*, vol. 27 pp. 24-30, 2011.
2. R. R. Søndergaard, M. Hösel, and F. C. Krebs, "Roll-to-roll fabrication of large area functional organic materials," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 51, pp. 16-34, 2013.
3. T.-W. Lee, T. Noh, H.-W. Shin, O. Kwon, J.-J. Park, B.-K. Choi, M.-S. Kim, D. W. Shin, and Y.-R. Kim, "Characteristics of Solution-Processed Small-Molecule Organic Films and Light-Emitting Diodes Compared with their Vacuum-Deposited Counterparts," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, pp. 1625-1630, 2009.
4. L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, "Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 6392-6407, 2010.
5. J. Lee, N. Chopra, S.-H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, and J. Shi, "Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 123306, 2008.
6. D.-H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, and S. M. Cho, "Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing," *Displays*, vol. 29, pp. 436-439, 2008.
7. S. I. Ahn, W. K. Kim, S. H. Ryu, K. J. Kim, S. E. Lee, S.-H. Kim, J.-C. Park, and K. C. Choi, "OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-vinylcarbazole)) formed by a reactive ink-jet process," *Org. Electron.*, vol. 13, pp. 980-984, 2012.
8. D.-H. Lee, Y.-P. Liu, K.-H. Lee, H. Chae, and S. M. Cho, "Effect of hole transporting materials in phosphorescent white polymer light-emitting diodes," *Org. Electron.*, vol. 11, pp. 427-433, 2010.

접수일: 2016년 5월 27일, 심사일: 2016년 6월 7일,  
2차심사일: 2016년 6월 15일, 게재확정일: 2016년 6월 22일