

기술 특집

OLED Interface 기술

진병두 (한국과학기술연구원 재료연구부 광전자재료연구센터)

I. 서 론

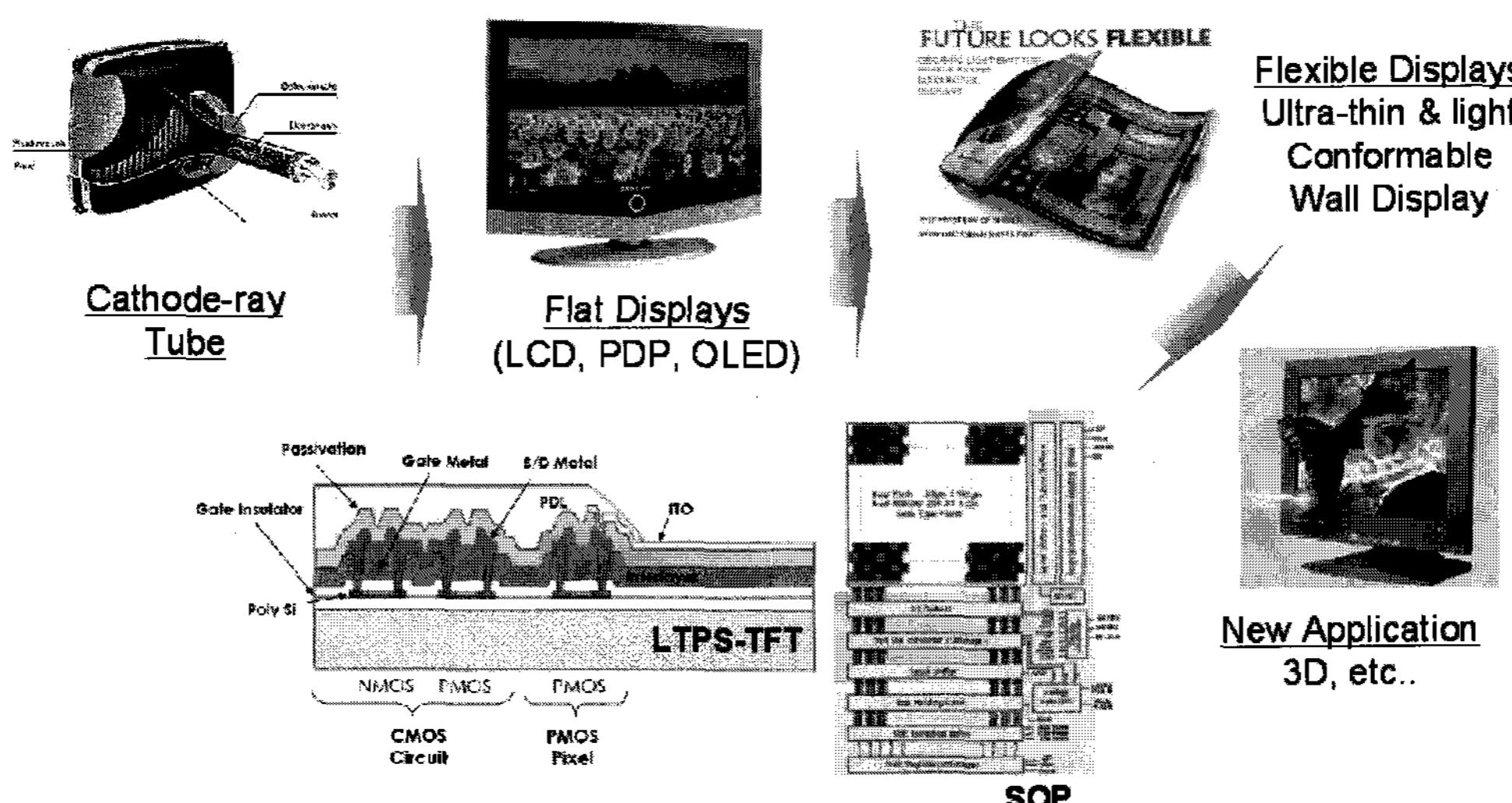
Organic Light Emitting Device(OLED)는 수층의 발광성 유기 화합물을 양극과 음극사이에 형성한 후 전기적으로 여기시켜 그 발광을 이용하는 디스플레이로, LCD의 뒤를 잇는 차세대 디스플레이의 선두주자로서 관련된 소재의 합성, 소자물리, 풀컬러화 공정기술, 능동형 소자의 설계 및 제작공정, 유연박막에의 응용 등 전세계적으로 방대한 분야에서의 기술개발이 추진되고 있다. OLED는 자발광이며, 15 V 이하의 저전압 구동, 높은 휘도와 효율, 10 μ s 이하의 빠른 응답속도, 그리고 170° 이상의 넓은 시야각 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 가능성이다. 대형, Ultra-thin, light, flexible, virtual reality 등 차세대 디스플레이로서

의 장점을 고루 갖추고 있으므로 고성능 저온폴리실리콘(LTPS) 기판기술, System on Panel(SOP) 기술의 발전과 맞물려 향후 디스플레이 시장의 기술진보를 선도할 것으로 예상된다[그림 1].

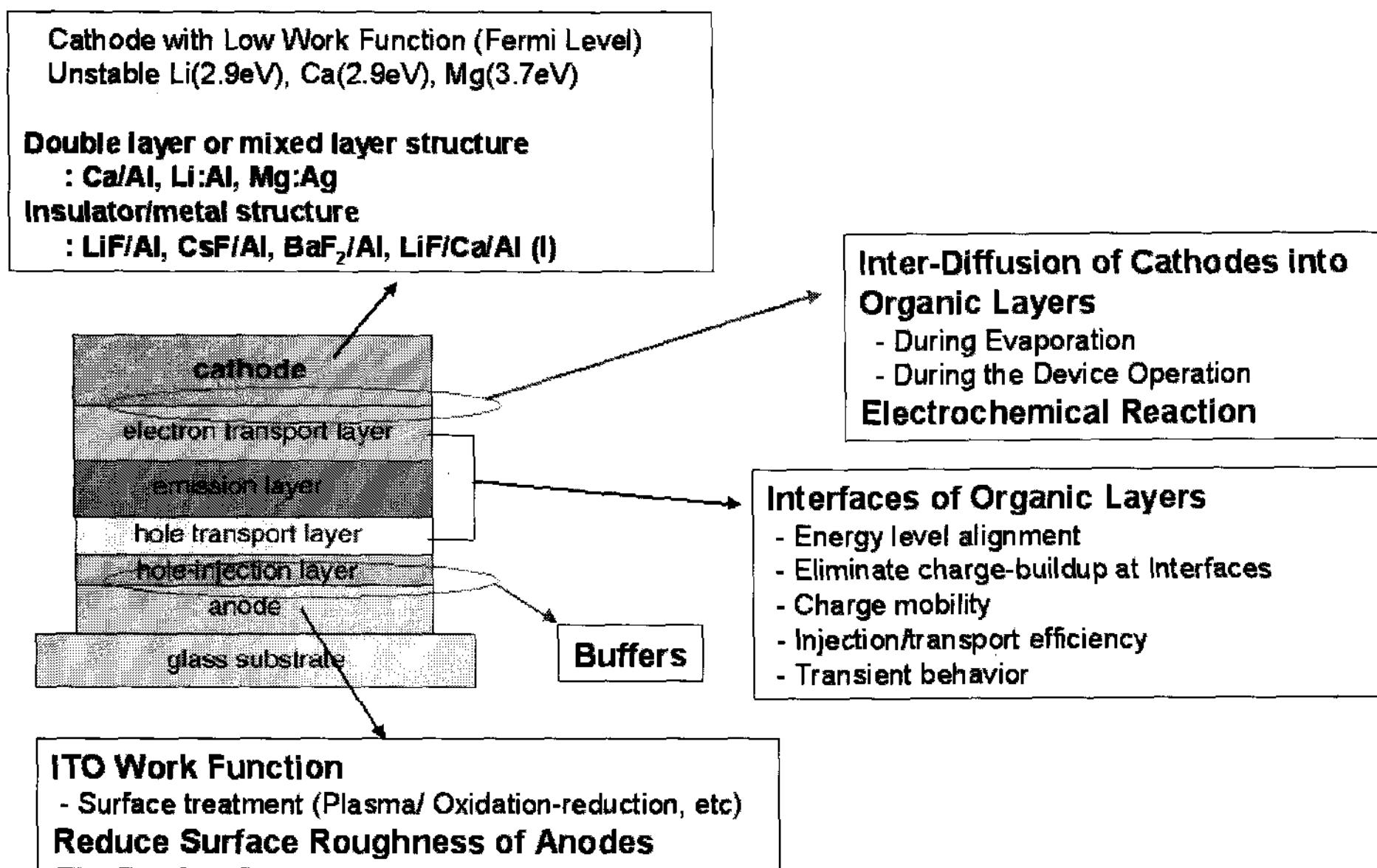
역사적으로는 Bernanose et. al.^[1], Pope에 의한 안트라센 유기박막의 전기발광 현상^[2]이 보고된 이후로, 1987년에 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 OLED 소자가 소개되어 실용화를 목표로 활발히 연구되기 시작하였으며^[3], 1990년도 들어서는 유기물 재료중에 전도성 고분자형 재료의 전기적 발광현상이 영국의 케임브리지 대학에서 발표되어 고분자형 OLED 연구가 진행되기 시작하였다.^[4]

II. OLED에서의 Interface

OLED 소자는, 진공 증착을 통해 만들어진 일반적인 저분자(small molecule) 형의 경우 [그림 2]의 좌측과 같이 양극(anode)상에 여러 층의 유기물질이 적층된 구조를 갖는



[그림 1] Progress of Flat Panel Display for Future Generation



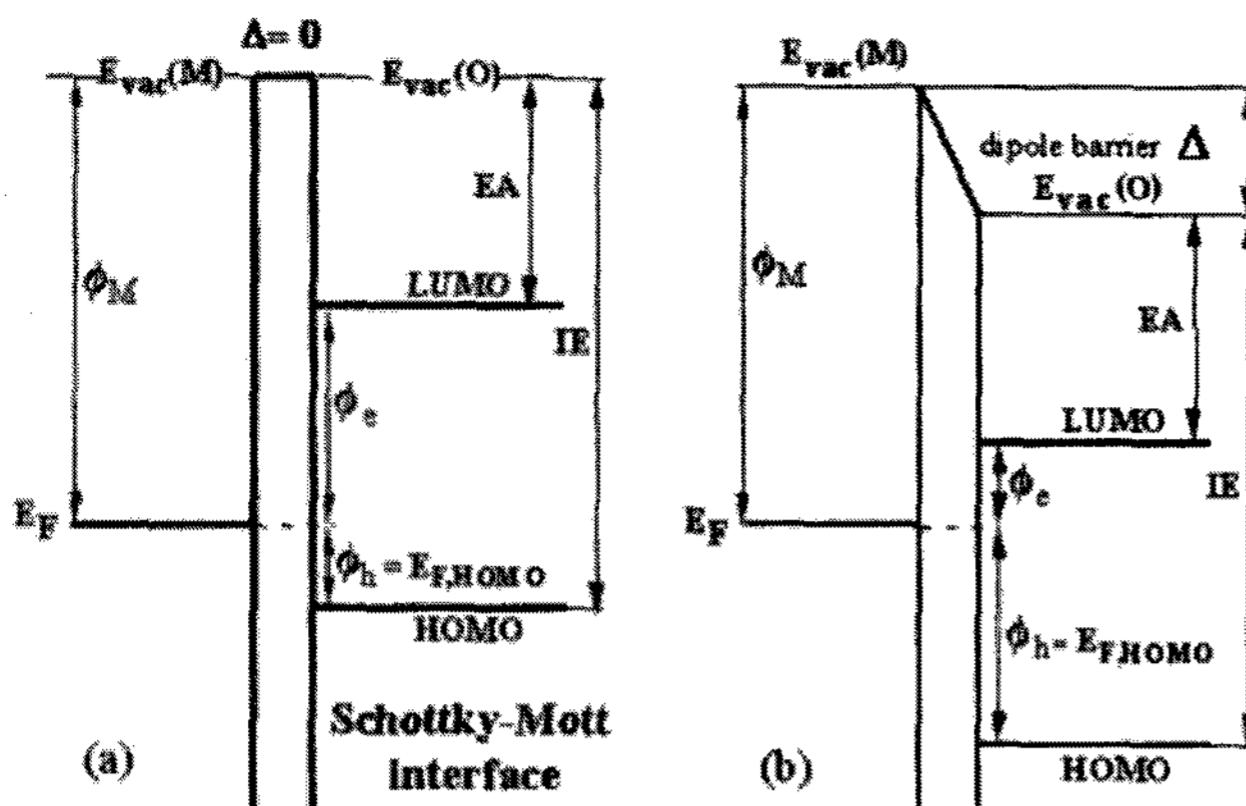
[그림 2] Classification of OLED Interface

다. 양극으로는 여러 종류의 Transparent Conducting Oxide(TCO)중에서 주로 indium-tin-oxide(ITO)를 사용하고, 음극(cathode)은 일함수(work function)가 낮은 금속(Ca/Al, Li : Al, Mg : Ag 등)을 사용한다. 유기 박막 층은 각각의 위치 및 기능에 따라 홀주입층(hole injection layer : HIL), 홀수송층(hole transport layer : HTL), 발광층(light emission layer : EML), 전자수송층(electron injection layer) 등으로 구분될 수 있으며 정공억제층(hole blocking layer : HBL)과 같은 특수 기능층이나 이를 층간의 융합구조도 가능하다. OLED소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서 각각 정공(hole)과 전자(electron)이 주입되고 박막층 내부의 일정 영역에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성하며, 이의 발광 재결합(radiative recombination)을 통해 빛을 내는 과정을 거친다. [그림 2]에 나타낸 바와 같이 기본적인 OLED소자의 경우 전극/유기물 계면은 anode-HIL 및 ETL-cathode 위치에 존재하며, 각각의 계면특성은 정공 및 전자 주입효율, 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 이중층^[7] 및 LiF : Al/Al 등의 composite/이중층을 사용하는 방법^[8], Li-doping organic layer 삽입^[9] 등 다양한 시도들이 보고된 바 있다. 이들 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 accumulation이 일어나는 경우 이는 전체적인 소자 내의 charge balance를 무너뜨리게 되어 수명 및 효율의 저하를 초래한

다. 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-buildup을 줄인 장수명 소자 설계에 필수적 요소라 할 수 있다.

III. OLED 계면/표면특성의 기본개념 및 측정법

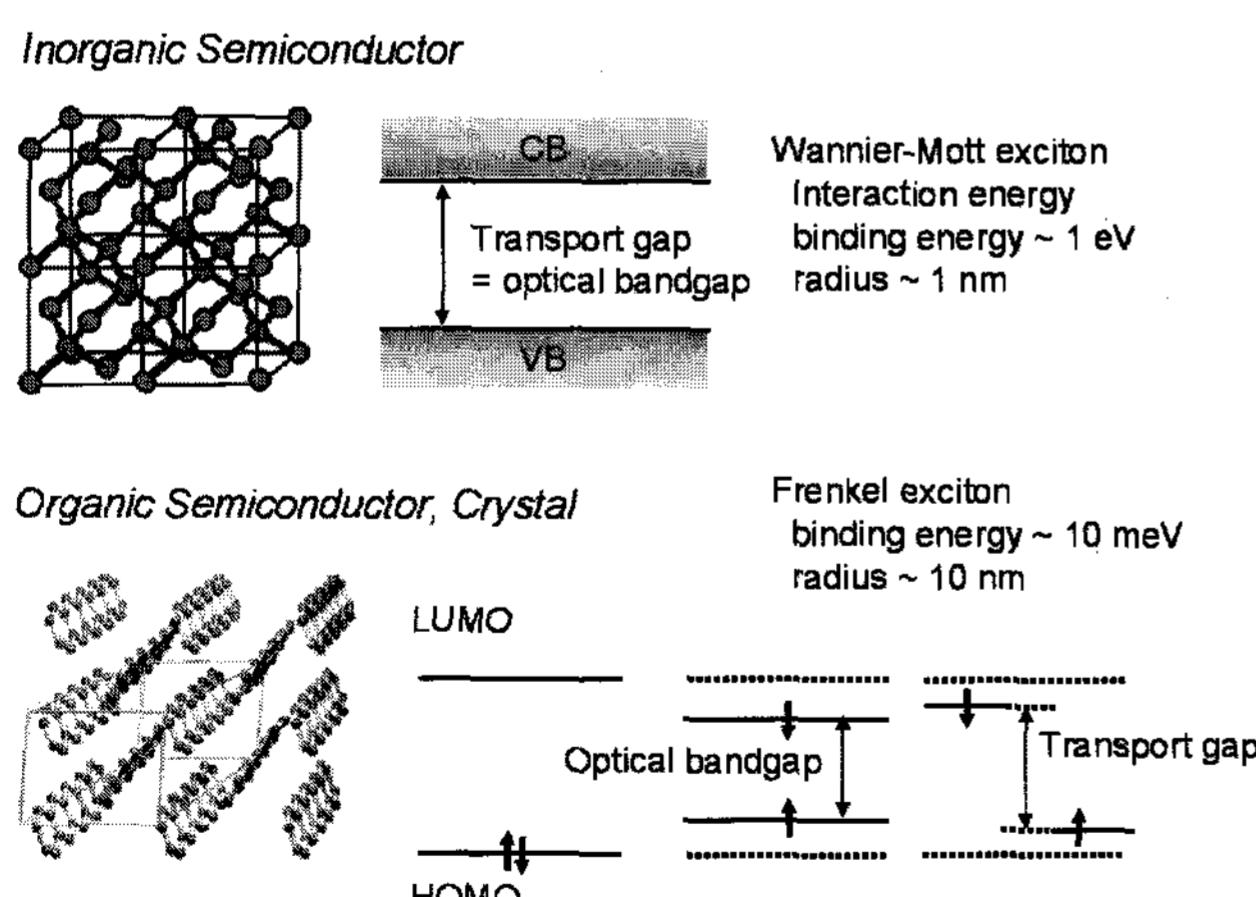
Metal-organic(MO) 및 organic-organic(OO) interface에 대한 연구는 전기적, 화학적 구조의 규명을 바탕으로 계면 energy 장벽의 조절, 그리고 MO계면의 경우 charge carrier의 주입 특성 향상에 대한 정보를 제공한다. OLED의 MO 계면에 대한 기본적인 전자물리적 구조는 Chottky-Mott interface로 제시되는데, metal-semiconductor 계면에서의 정공주입장벽(hole injection barrier, Φ_h)이 유기 물질의 이온화 에너지(ionization energy, IE)와 금속의 일함수(work function, Φ_M)의 차이에 의해 정해지며 전자주입장벽(hole injection barrier, Φ_e) 역시 [Φ_M -유기박막의 electron affinity(EA)]로 나타낼 수 있다([그림 3] a, ^[10, 11]). 하지만, 반도체 소자에서 흔히 다루는 inorganic/metal interface와 달리 실제의 MO 계면은 [그림 3]b에 나타낸 것과 같은 vacuum level alignment rule의 변동을 수반한다. Princeton 대학의 Kahn group에 의하면 유기 막-금속계면에서의 Fermi 준위의 위치는 물질의 종류에 관계되며 모든 경우 dipole barrier가 존재한다^[11, 12]. 이는 유기박막의 형상(morphology) 및 화학적 구조 변화로 인해 생기는 dipole barrier 개념에 기초하며, charge transfer, 전자구름의 re-distribution, 계면에서의 화학반응 등의 메



[그림 3] Energy diagram of MO semiconductor interface
 (a) dipole barrier (Δ)=0 (b) $\Delta \neq 0$, $\Phi_h = IE - \Phi_M + \Delta$,
 $\Phi_e = \Phi_M - EA - \Delta$ ^{ref [11]}

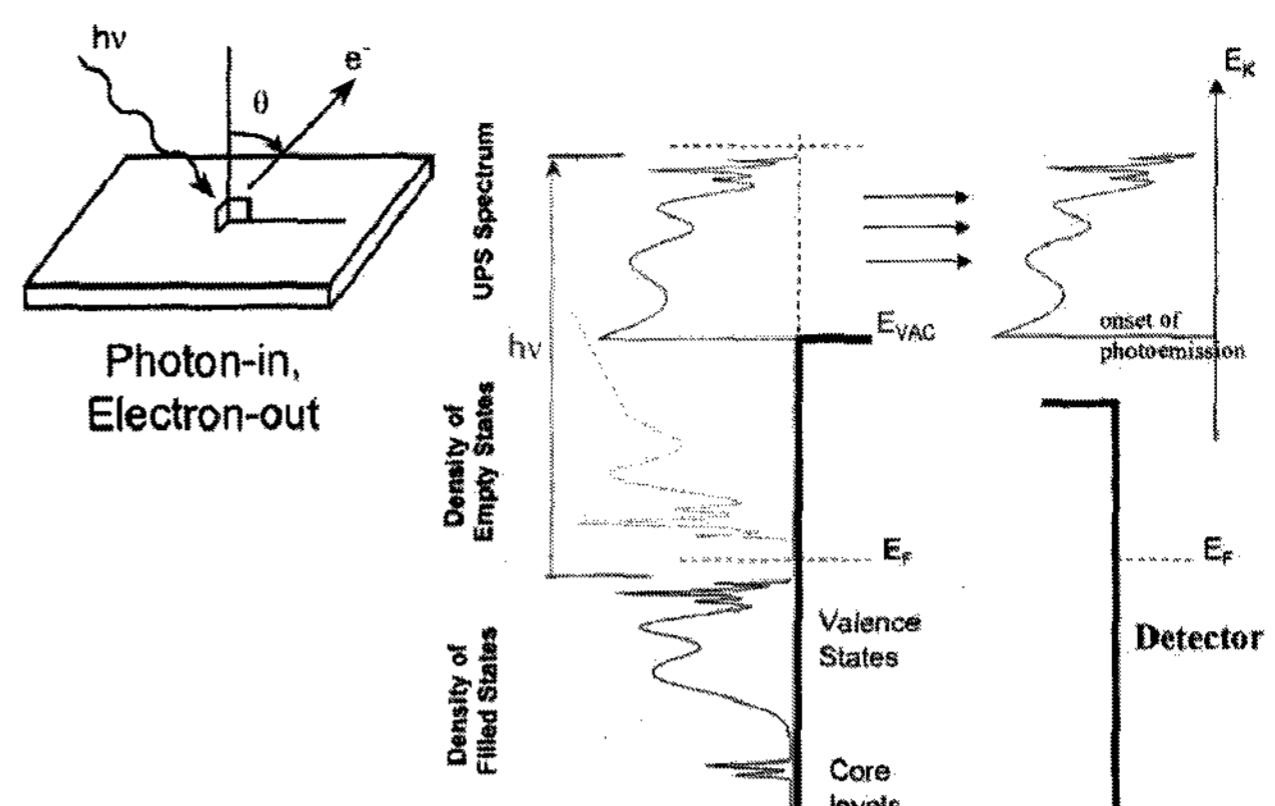
커니즘을 예로 들 수 있다^[12, 13, 14].

좀 더 자세히 설명하면, inorganic semiconductor의 경우 [그림 4]의 상단과 같이 valence band와 conduction band의 차이에 해당하는 transport gap=optical bandgap이 성립하며 약 10nm의 Wannier-Mott exciton 반경, 10meV의 작은 binding energy의 특성을 보이지만 organic semiconductor의 경우 hopping에 의한 transport mechanism에 지배되고 electronic polarization, molecular relaxation 등이 복잡하게 작용하는 Frenkel exciton을 가지며 exciton 반경 ~1nm, ~1eV의 강한 binding energy를 보인다. 이러한 강한 exciton binding energy는 band gap 측정을 어렵게 하며, 실제로 transport gap은 optical gap과 같지 않다[그림 4].



[그림 4] Inorganic vs. organic crystals^{ref [15, 16]}

유기 및 금속박막표면, MO계면 등의 표면 에너지 준위 및 화학구조에 대한 연구는 최근까지의 광전자 분광학 (photoelectron spectroscopy, PES) 기술 발전에 힘입은 바 크다. [그림 5]에 PES 측정 및 spectrum의 개념도를 나타내었다. 박막표면에 입사되는 광자 [photon, $f(hv, k)$]

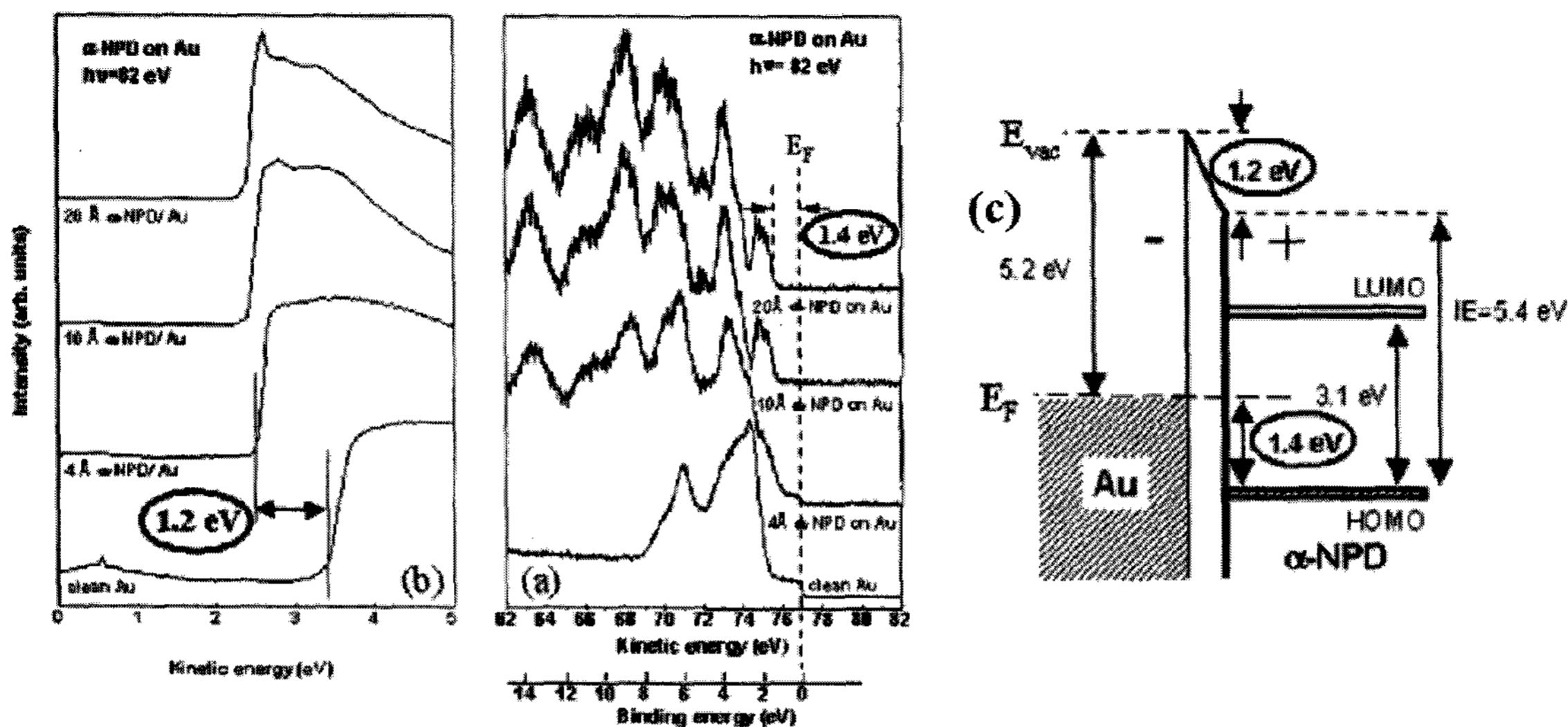


[그림 5] Concept of photoelectron spectroscopy (PES) and schematic diagram of PES spectrum

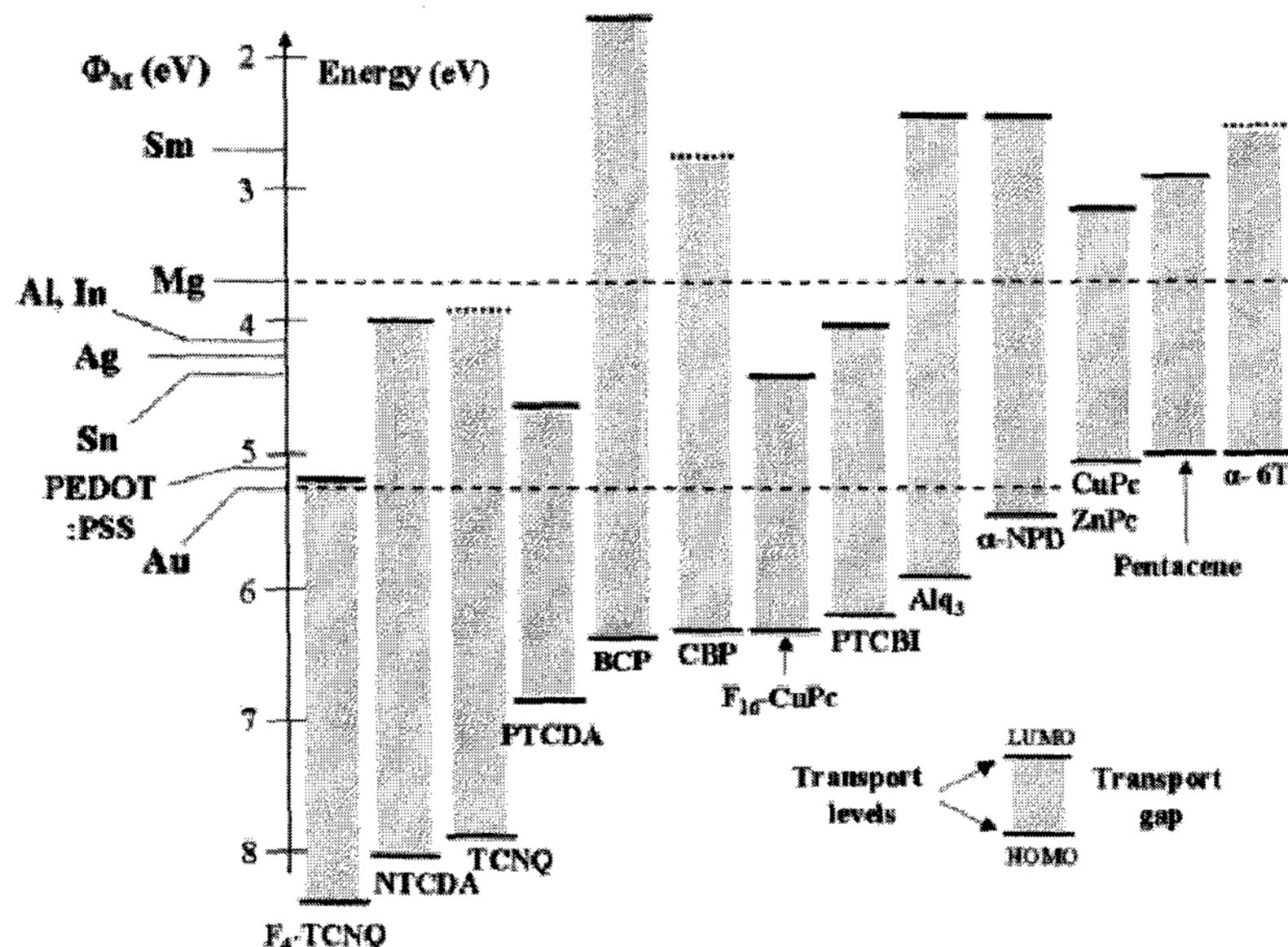
에 의해 퉁겨져 나오는 electron의 상태는 E (energy), S (spin), p (momentum)의 함수가 되며, 여기서 h 는 플랑크상수이다. $h\nu = E_{\text{kinetic}} + E_{\text{binding}} + \Phi_{\text{work function}}$ 의 식에 의해 binding energy를 얻을 수 있다. 광자의 source에 따라 진공자외선에 의한 UPS[He I(58.4nm : 21.21eV)], X선을 사용하는 XPS[MgKa, AlKa(1.2536 and 1.4866 KeV)]로 나눌 수 있으며, UPS의 경우 분자의 electronic (vibrational) energy level 측정이 가능하고 XPS의 경우 atom-inner shell 및 chemical bonding에 관련된 정보를 얻을 수 있다.

[그림 6]에는 대표적인 OLED 훌 수송 재료인 N,N -diphenyl- N,N' -bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(α -NPD)을 Au 박막 상에 증착한 시료에 대해 측정한 valence UPS spectrum을 보였다. [그림 6](a)와 같이, α -NPD HOMO와 Au 박막의 Fermi level과의 차이는 1.4eV로서 이는 metal-organic interface의 hole injection 장벽에 해당한다([그림 5](d)). [그림 5](b)의 sharp photoemission cutoff를 보이는 low-energy secondary-electron distribution은 photoemission onset으로도 불린다. 매우 얇은 박막 두께에서도 나타나는 이러한 vacuum level(E_{vac})의 shift는 interface dipole barrier에 해당하는 값이다. 또한 Au 박막 상의 α -NPD HOMO와의 차이가 이온화 에너지(IE)이다.

[그림 7]에는 대표적인 유기물질에 대하여 semiconductor EA(electron injection에 관계됨)와 IE(hole injection에 관계됨) 값을 몇 가지 기준 금속의 Fermi level과 비교한 데이터를 보였다. Au 박막의 Fermi level은 α -NPD의 IE값과 거의 유사하며 copper phthalocyanine(CuPc), ZnPc, pentacene 등의 IE값보다는 크다. 따라서, Au 박막이 이들 유기물과 접합계면을 이루 때 훌 주입이 매우 원활할 것으로 예측할 수 있지만, 실제로 MO 계면에서는 Schottky-Mott(vacuum alignment) rule이 더 이상 적용되지 않으며, interface dipole barrier에 의하여 0.2-0.3 eV의 적은 차이가 아닌 1.4eV 정도의 offset이 존재한다 ([그림 5](d) 참조).



[그림 6] 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 3V to clear the detector work function ref [10].

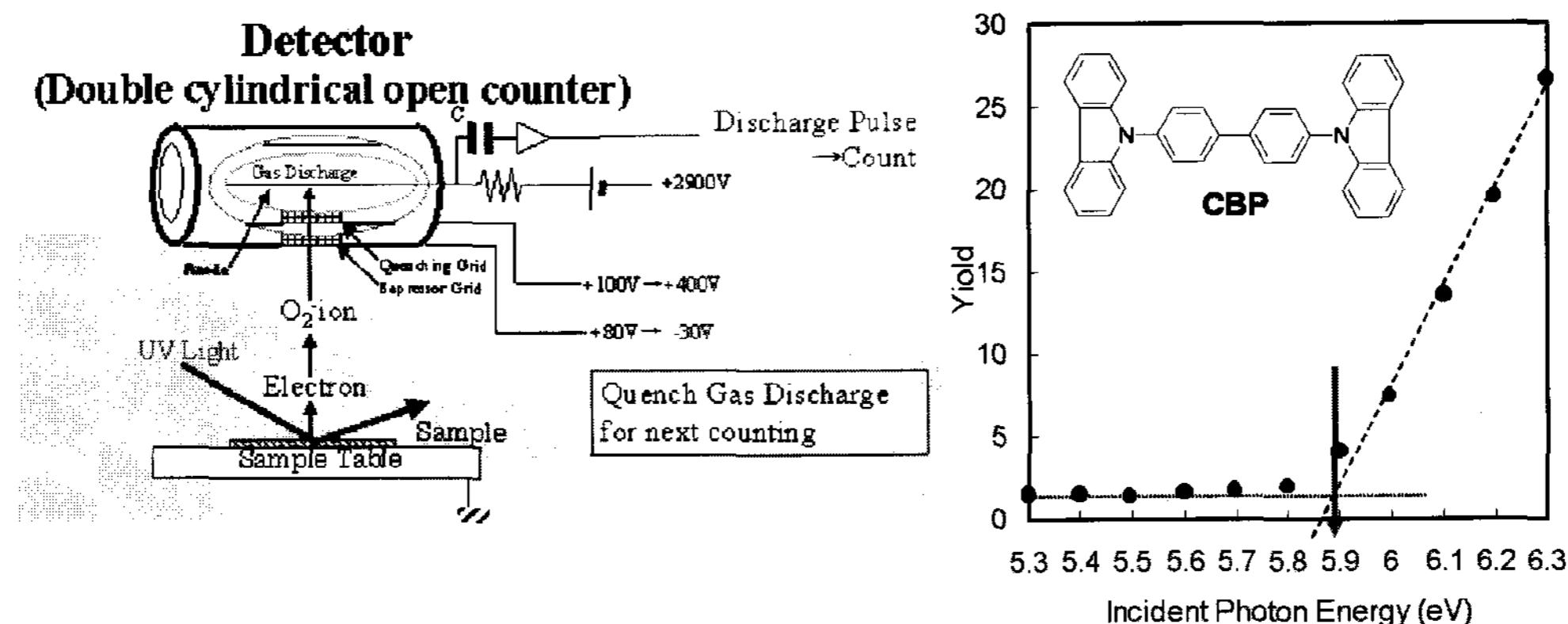


[그림 7] Comparison between metal work functions and IE and EA, or HOMO and LUMO positions, as determined by UPS, of various organic materials ref [10]

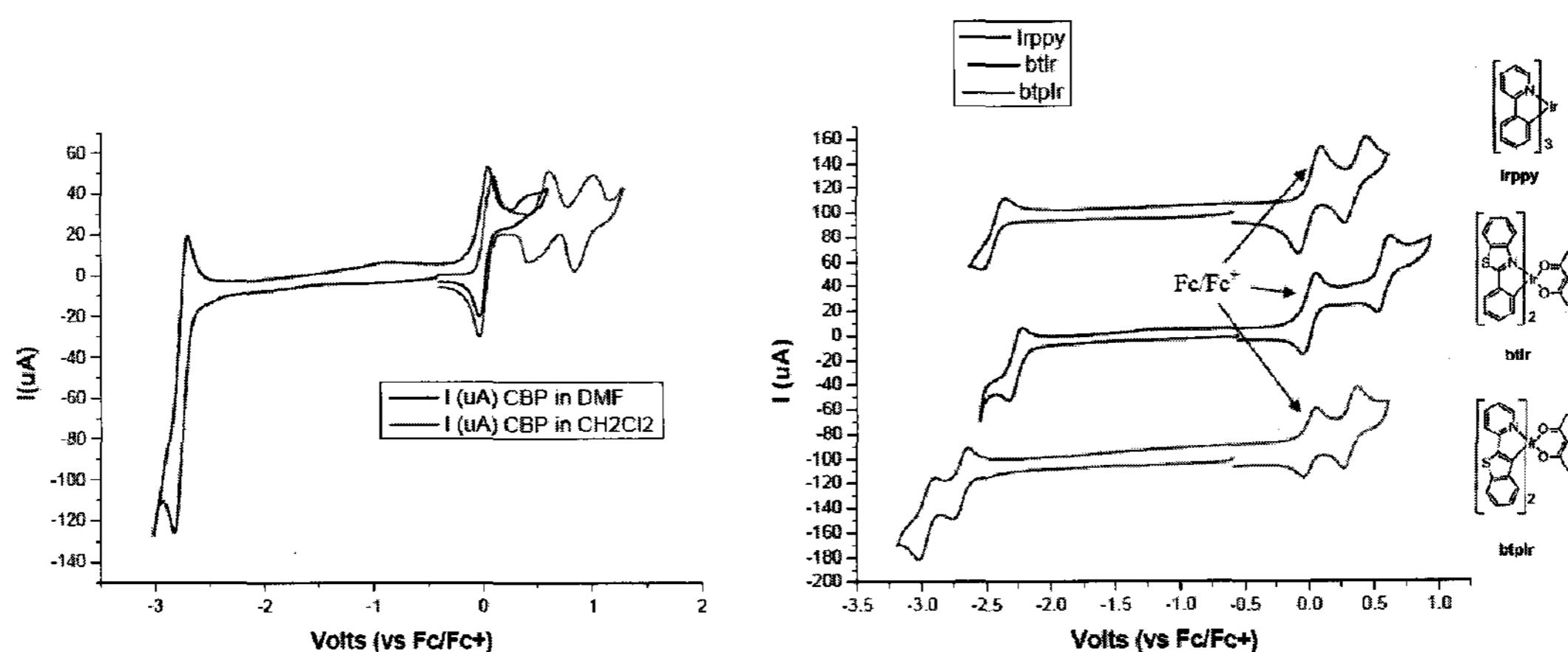
UPS에 의한 IP의 측정은 OLED에 사용되는 물질들의 HOMO값을 얻는데에 가장 일반적인 방법이지만, 고가의 PES 측정장비가 필요하고 일반적으로 7.0 eV 이상의 큰 IP값 측정이 어렵다. 상압 조건에서 자외선에 의해 박막 표면에서 방출되는 전자에 의해 여기된 O²⁻ 이온농도 측정을 통해 IP값을 추정할 수 있는 photoelectron counter를 사용하여 금속의 Fermi level 측정 및 일정 IP 범위의 유기박막에 적용된 결과가 보고된 바 있다.^[17, 18] 이 경우 유기물질의 vacuum level alignment가 절대적이지 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 IP값은 UPS

측정결과에 거의 근접하였다.^[19, 20] 모든 경우 IP값으로부터 얻어지는 HOMO energy를 기준으로 하고 absorbance로부터 물질의 band-gap을 측정함으로써 LUMO energy level을 구할 수 있다. [그림 8]에 기본 측정원리와 CBP에 대한 IP 측정결과를 나타내었다.

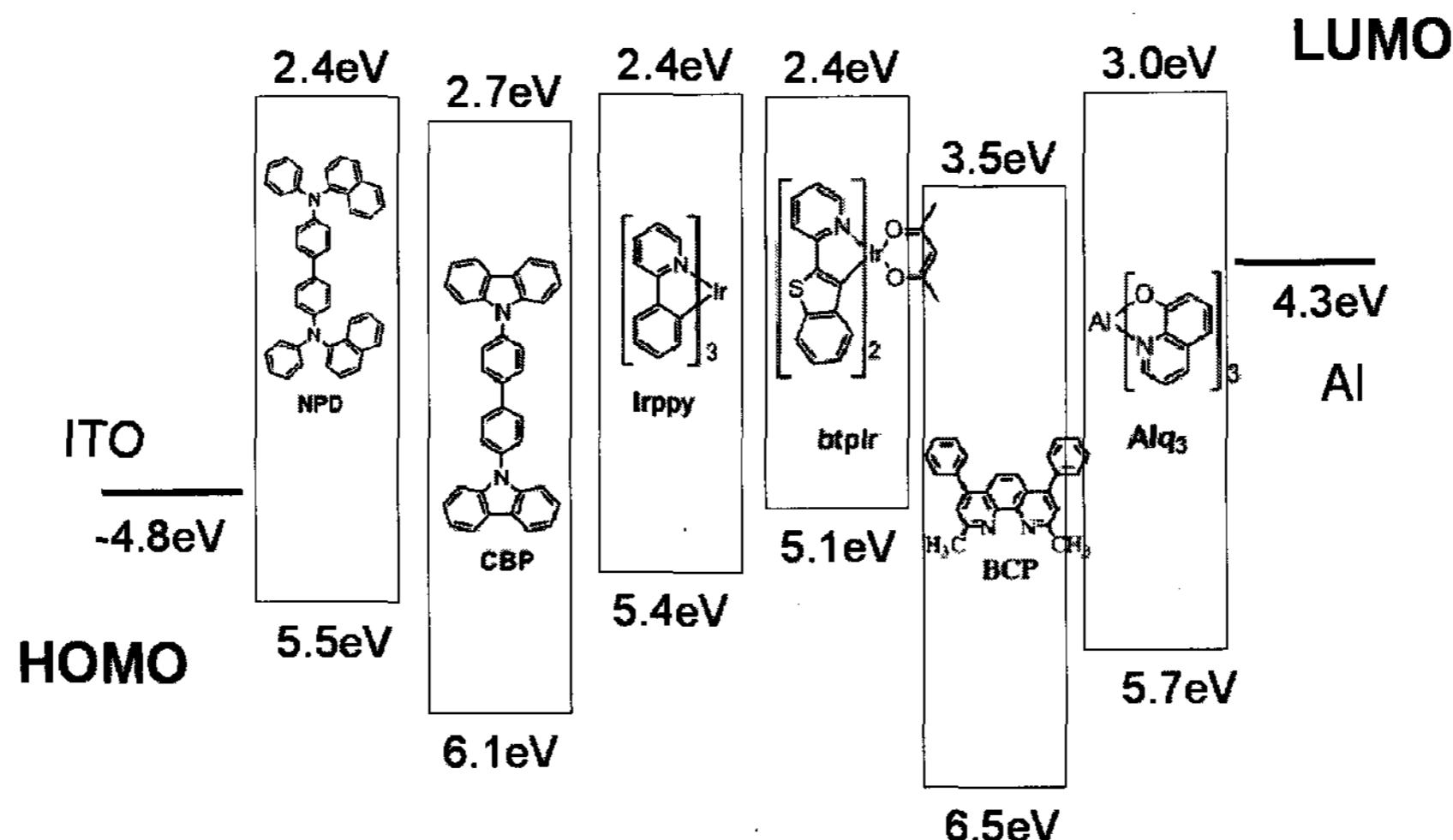
한편, 전기화학적 산화, 환원반응이 나타나지 않는 물질에 대하여 reduction potential로부터 LUMO energy의 측정이 가능하다. 흔히 사용되는 Reference 물질로는 Ferrocene, 전해질로 0.1 Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate(TBABF₄)/Acetonitrile(ACN)을 들 수 있다. [그림 9]에서는 ferrocene을 reference로 하여 DMF, CH₂Cl₂의 용매를 사용한 경우 얻어진 4,4'-(N,N'-Dicar-



[그림 8] IE measurement system and data with photoelectron counter(in air) (Reiken-Keiki AC-2) <http://www.ac-2.com/>



[그림 9] Measurement of redox potential of OLED host/dopant materials by cyclic voltammetry^{ref [20]}



[그림 10] HOMO/LUMO energy level diagram of OLED layered materials

bazoyl) biphenyl(CBP) host 및 몇 가지 종류의 전기인광(electro-phosphorescent) 도판트의 oxidation-reduction potential을 나타낸 Kolosov 등^[20]의 데이터를 보였다. CBP는 -2.37V (vs Ag/AgCl)에서 가역적인 reduction을 보이며, 2.7eV의 LUMO energy를 나타내었다. [그림 9]에서와 같은 매우 가역적인 oxidation-reduction wave로

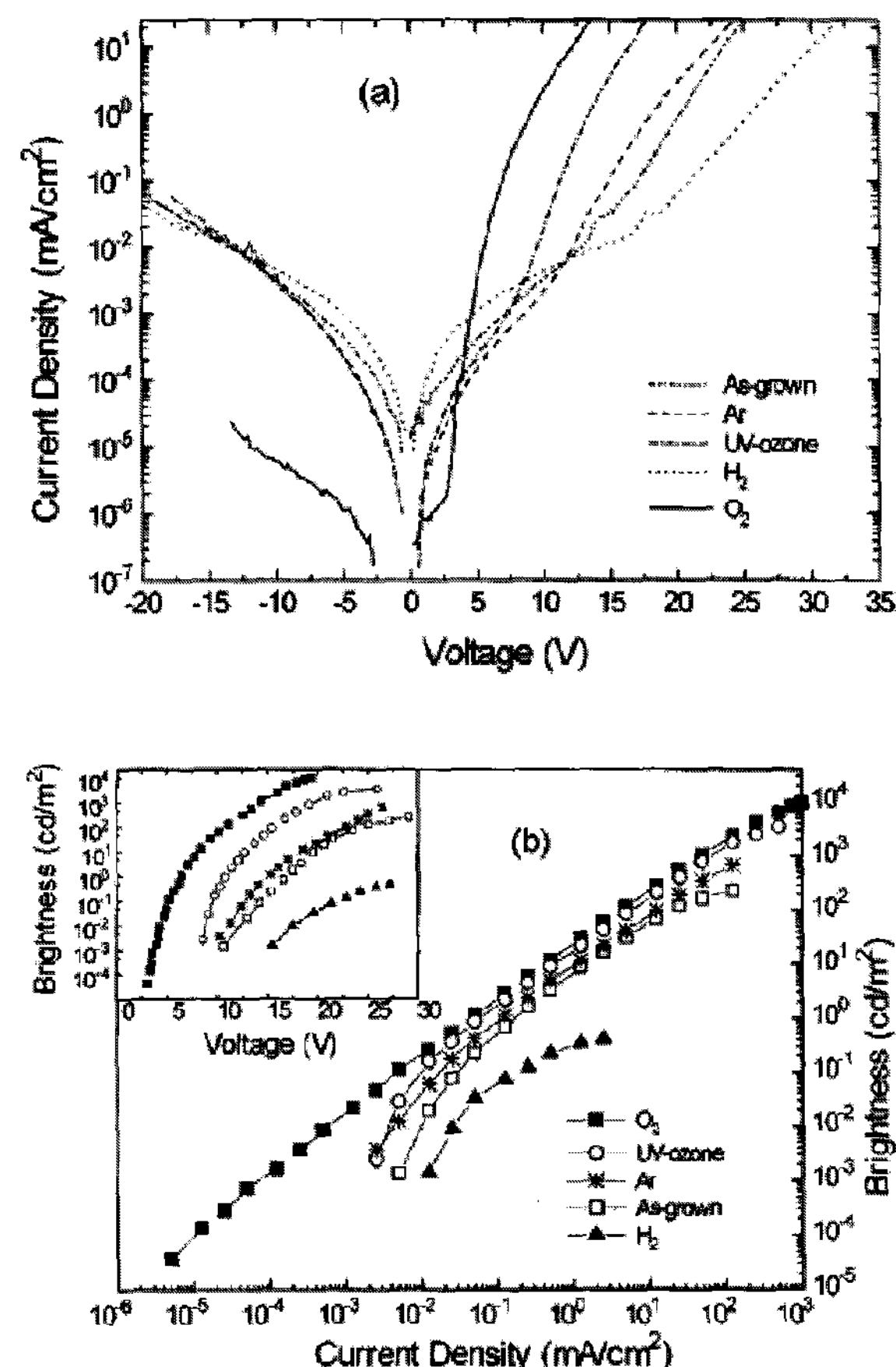
부터 나타나는 voltage 차이는 carrier bandgap(CB)의 정확한 측정을 가능하게 하며, 이는 optical bandgap(0-0 transition, normalized absorption-emission spectra의 intersection으로부터 얻어짐) 측정의 부정확성을 보완할 수 있다. CBP, Ir(ppy), btpir, btir의 물질들에 대해 얻어진 bandgap은 순서대로 3.27, 3.03, 2.78, 2.71eV이다. 이

와 같은 방법으로 측정된 OLED의 대표적인 정공수송재료, 발광호스트, 도판트, 정공억제층, 전자수송층 재료의 HOMO/LUMO level은 [그림 10]에 도시된 바와 같다.

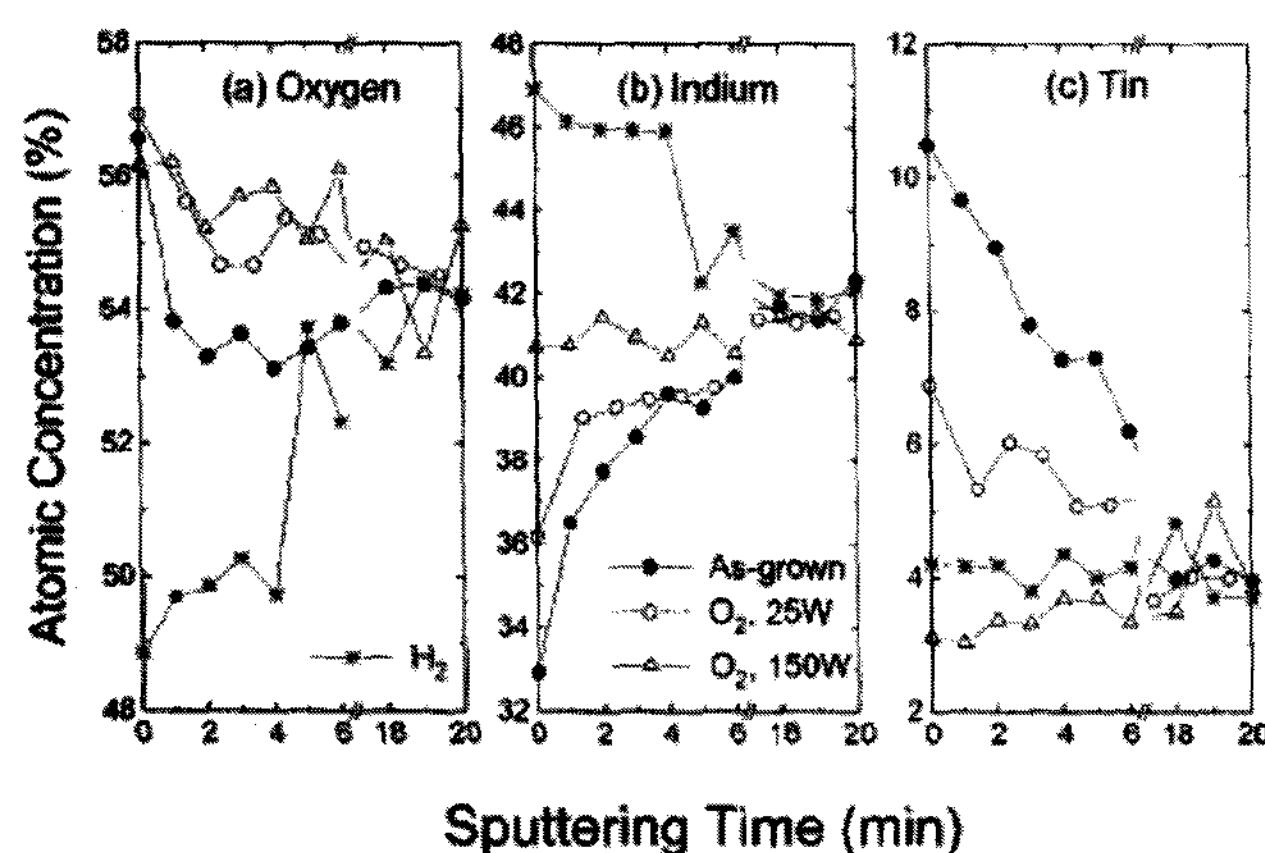
IV. 양극/유기층 계면특성 제어기술

OLED의 양극(anode)재료로 가장 널리 사용되는 소재는 ITO이며, 150nm 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^[21, 22]. 따라서 고온증착 ITO는 수동형(PM) OLED의 양극까지 적용 가능한 소재이지만 플라스틱 기판 상에 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 실험결과들을 정리하였다.

[그림 11] (a)에는 ITO 표면의 oxygen plasma 처리에 의한 Auger electron spectroscopy depth profiling의 변화를 보였다. 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO박막은 Sn : In비가 bulk 상에서는 1:10인데 반하여 표면에서는 1:3의 값을 보인다. 25W, 4분간의 O₂ plasma 처리로 인하여 표면의 Sn : In비는 1:6으로 변하며 이는 표면의 산소농도 증가를 가져온다. 여러 가지 기체 플라즈마 처리에 따른 OLED 소자의 전류-전압 특성과 이에 따른 전류밀도-소자의 밝기를 [그림 12]에 보였다. 산소플라즈마, 자외선-오존 처리에 의한 소자 전류주입 특성의 향상 및 밝기의 증가, 외



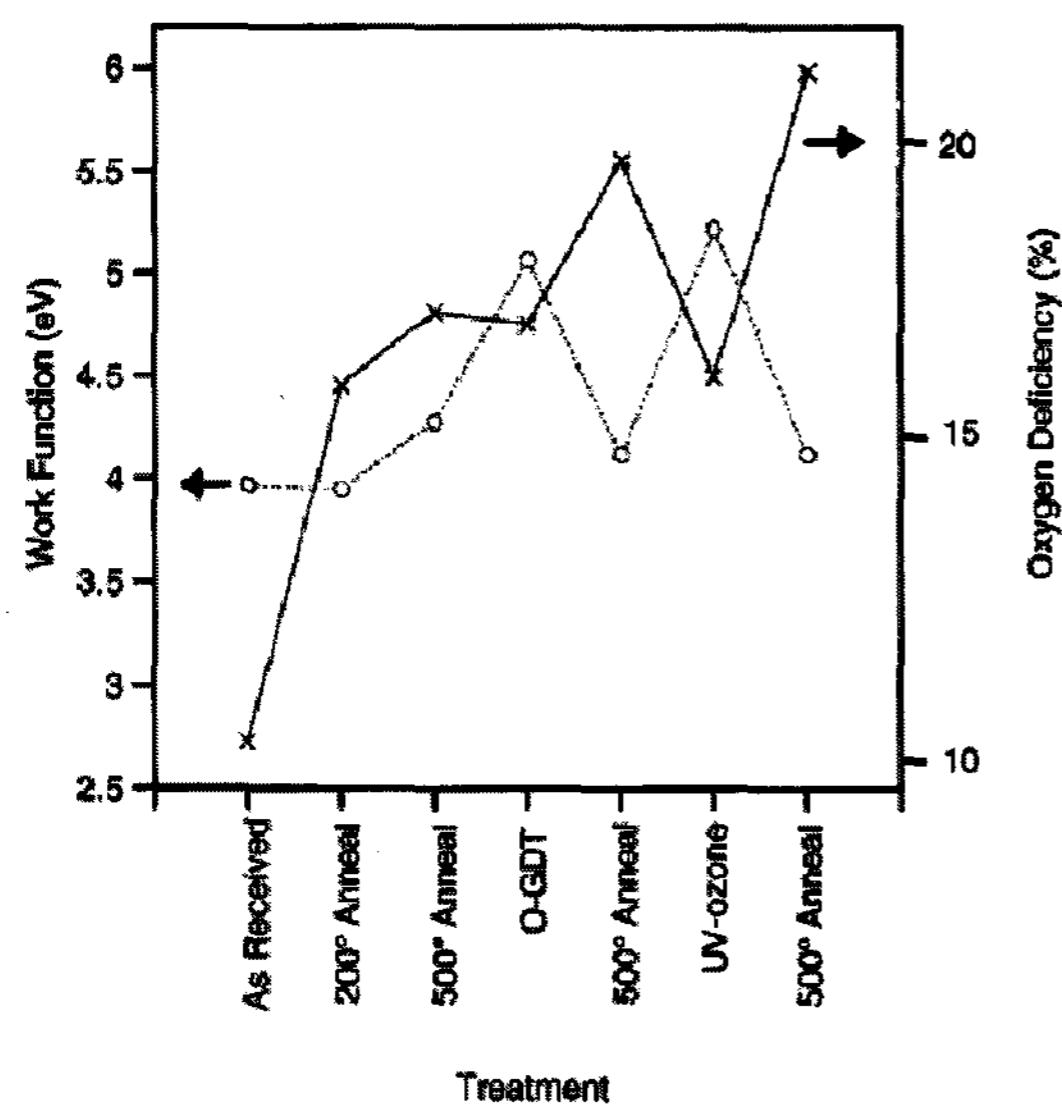
[그림 12] (a) I - V characteristics (b) brightness vs current and brightness vs voltage (inserted figure). OLEDs built on ITO treated in different ways. The device structure is Ag(800 Å)/Mg : Ag (1200 Å)/PVK : PBD : C6 (100 : 40 : 0.3 by wt., 1050 Å)/ITO. ITO treatment conditions : UV-ozone : 3min ; Ar plasma 150mTorr, 25 sccm, 25W, 3min ; H₂ plasma : 60 mTorr, 25 sccm, 20W, 30s ; O₂ plasma : 150mTorr, 25sccm, 25W, 4min ^{ref [23]}.



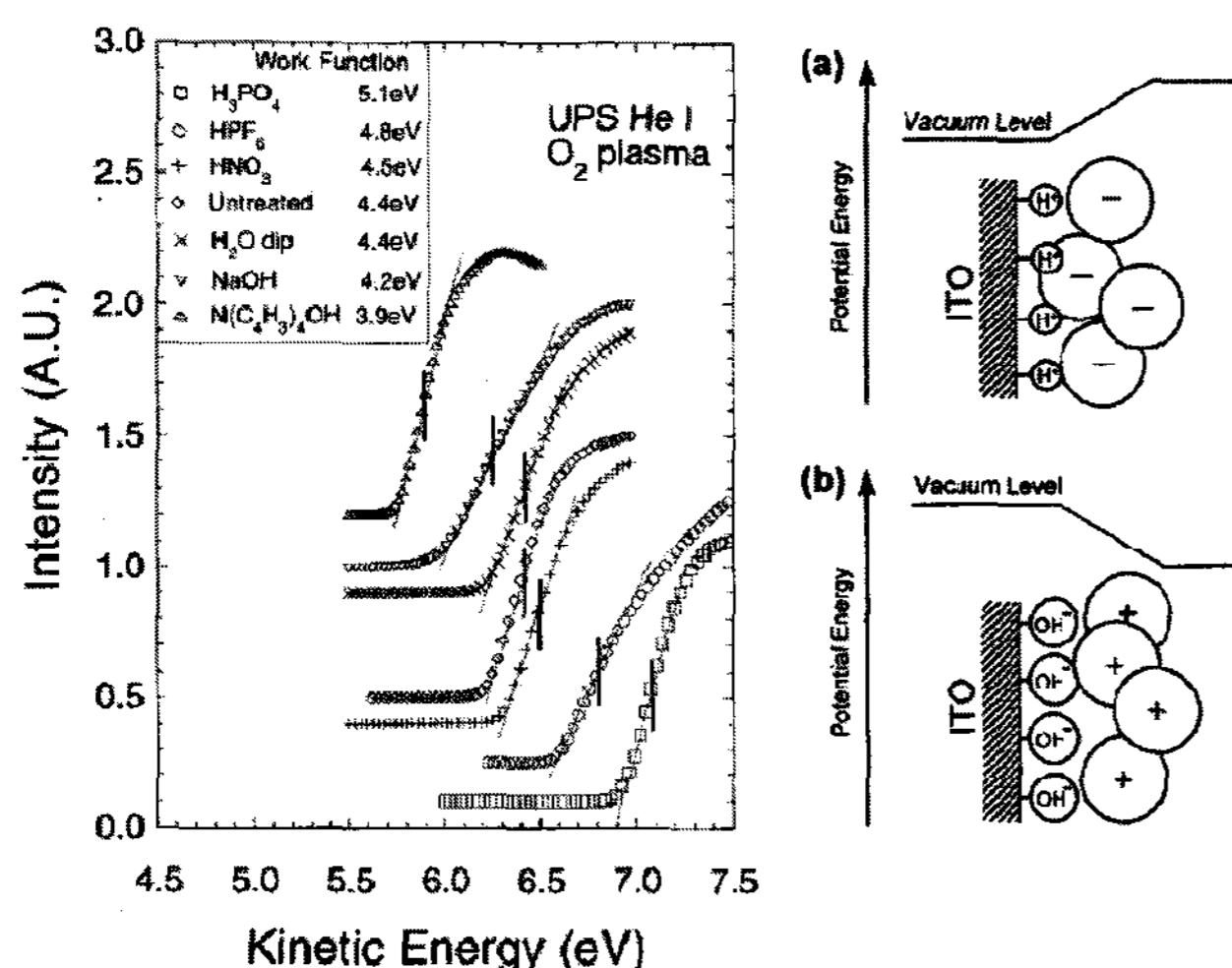
[그림 11] (a) O (b) In (c) Sn atomic concentration profiles vs 1keV Ar sputtering time for ITO treated in different ways. ITO treatment conditions : H₂ plasma : 150mTorr, 25sccm, 25W, 3min ; O₂ plasma : 150mTorr, 25sccm, 25W or 150W, 4 min ; clean as-grown ITO ^{ref [23]}

부양자효율의 증가를 보고하였다^[23]. 이러한 ITO 표면처리와 소자특성 향상, ITO의 work function 간의 관계는 Mason 등의 실험결과에 잘 정리되어 있으며, 표면처리(oxygen-glow discharge, UV-ozone)에 의한 표면산소농도와 일함수의 증가 및 진공/고온에서의 열처리에 따른 산소농도/일함수의 가역적인 감소 경향을 나타내고 있다^[24].

ITO 표면의 산/염기 처리에 의한 work function의 변화는 double ionic surface layer 형성을 의미한다. [그림 14]에 여러 가지 산-염기처리(O₂ plasma 처리 이후)의 work function 변화를 보였다^[25]. 산처리의 경우 phosphoric acid(H₃PO₄)의 경우 0.7eV, hexafluorophosphoric acid(HPF₆) : 0.4eV, nitric acid(HNO₃) : 0.1eV의 shift를 나타내었으며, 염기를 사용한 경우 반대방향으로 tetrabutylammonium hydroxide : -0.7eV, sodium hydroxide : -0.2eV shift의 결과를 보였다.



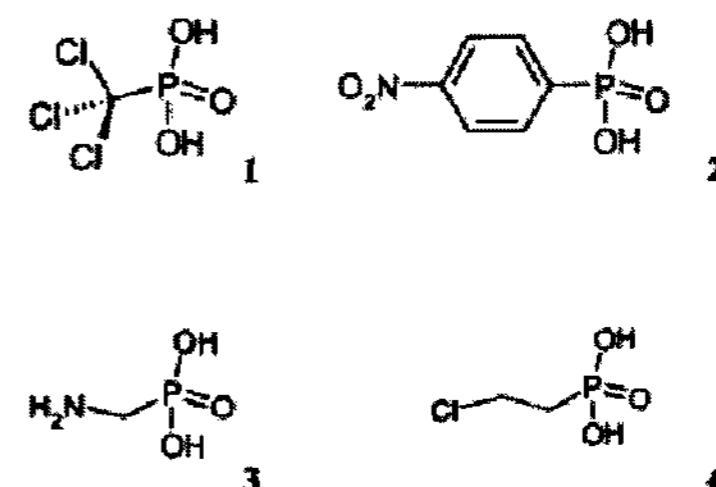
[그림 13] UPS measurement: work function and surface oxygen deficiency for various condition of O₂ plasma, UV-ozone treatment, and thermal annealing^{ref [24]}.



[그림 14] 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^{ref [25]}.

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^[26], Scanning Kelvin Probe(SKP)에 의한 상대적 일함수 측정방법이 사용되었다. [그림 15]에 각각 사용된 SAM(Self-assembled monolayer) 물질과 이론적/실험적 방법으로 측정된 일함수의 값을 나타내었다. 이러한 화학적 처리법들은 O₂

SAM	Work function change, $\Delta\phi$ /eV	Calculated dipole, μ_{mole}/D	Calculated work function change, $\Delta\phi$ /eV
4-NPPA	0.303	5.73	0.720
TCPA	0.185	1.76	0.221
2-CEPA	0.179	1.69	0.212
AMPA	-0.140	-1.43	-0.179

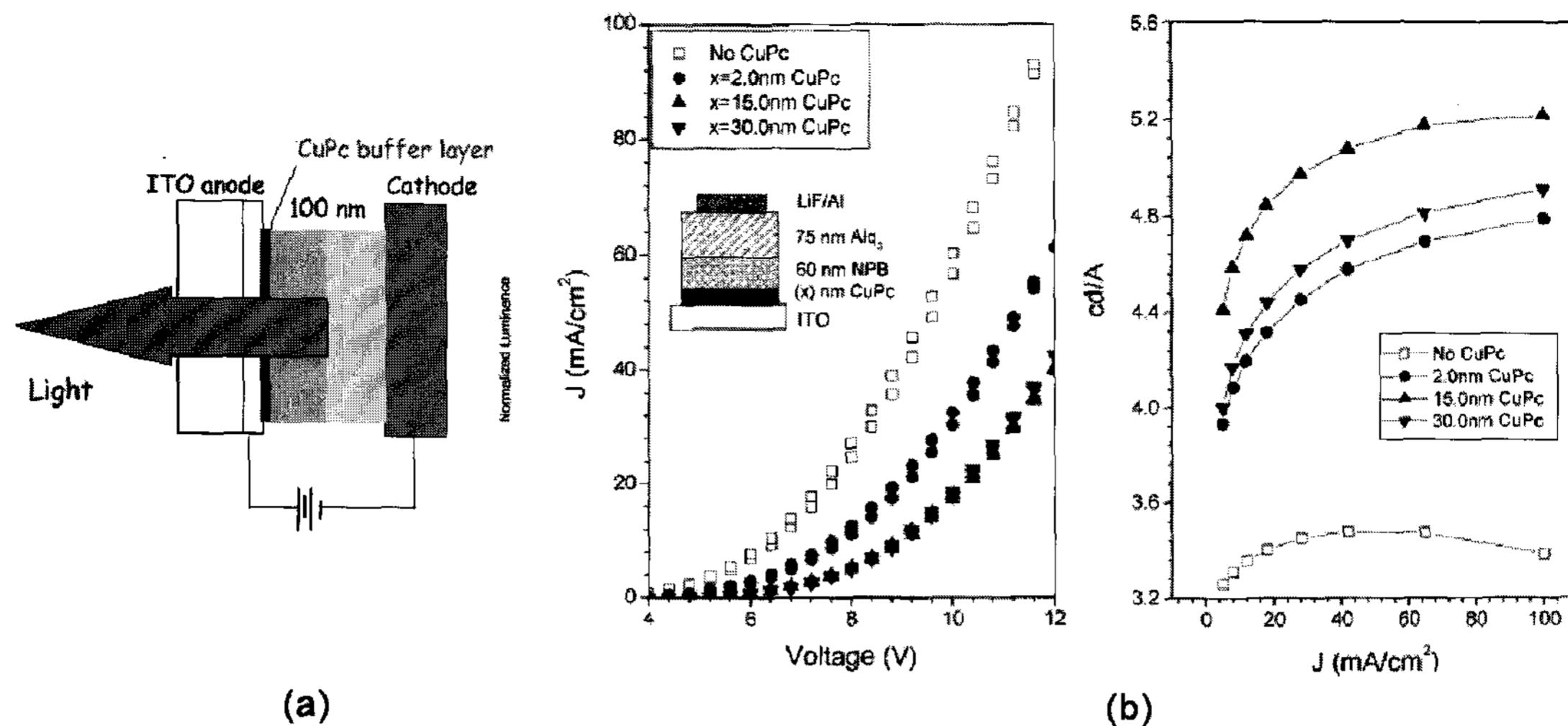


[그림 15] Calculated and measured work functions of ITO with SAM. Molecular structures of SAM layers: 1. (trichloromethyl) phosphonic acid (TCPA), 2. (4-nitrophenyl) phosphonic acid (4-NPPA), 3. (aminomethyl) phosphonic acid (AMPA) 4. (2-chloroethyl) phosphonic acid (2-CEPA)^{ref [26]}.

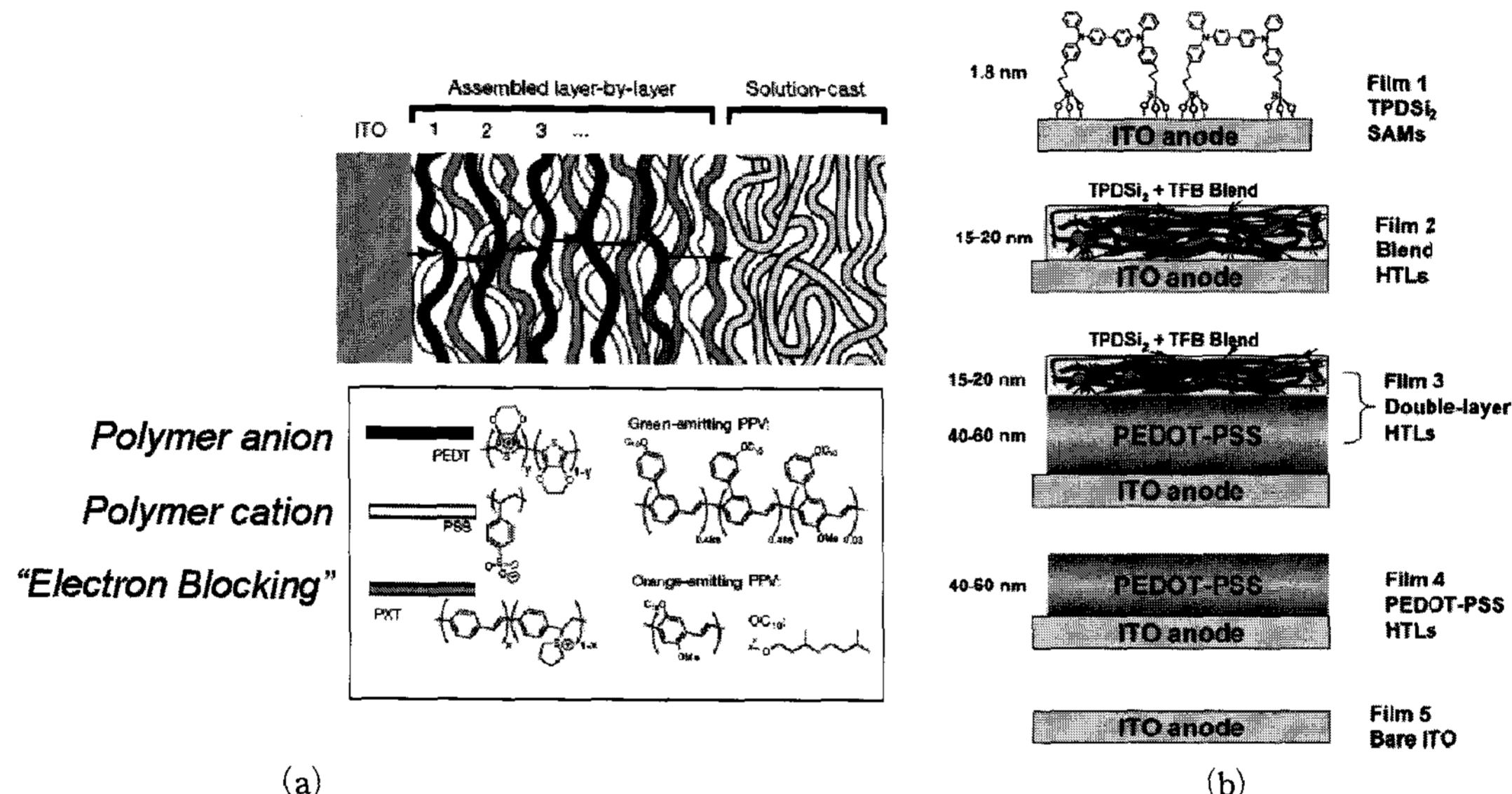
plasma나 자외선-오존처리법에 비해 공정상 복잡성과 오염 문제 등으로 인해 산업적으로 널리 사용되고 있지는 않다.

ITO와 유기물 홀주입/수송층(HTL) 사이의 계면접착을 높이고 HOMO level의 mismatch를 가장 효과적으로 줄여 홀 주입 효율과 소자의 작동수명을 향상시키는 방법은 적절한 buffer material을 ITL/HTL 사이에 삽입하는 것이다. 이미 1996년 Van Slyke에 의해 15nm 정도의 CuPC (copper phthalocyanine) buffer층 도입으로 인한 소자 효율/수명의 급격한 증가가 보고된 바 있다^[27, 28]. Polymer 형 소자의 경우에는 유기용매에 녹지 않는 PEDOT:PSS가 많이 사용되는데, ITO 층으로의 electron을 blocking 할 수 있도록 PEDOT, PSS, 그리고 cationic polymer인 poly(p-xylylene-a-tetrahydrothiophenium : PXT) 등의 assembly를 형성하여 홀 주입 층에서의 농도구배를 조절한 결과로 고분자형 OLED 소자효율의 향상을 얻었던 Ho 등의 결과^[29]와, PEDOT:PSS층 없이도 ITO에 접착성이 우수한 자기조립 특성을 갖는 말단기를 홀 수송 물질에 화학적으로 연결시켜 새로운 buffer층 [poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl) diphenylamine) : TFB]와 4,4'-bis[(ptrichlorosilyl-propylphenyl) phenylamino]biphenyl : TPDSi₂]을 도입한 T.J. Marks group의 연구결과^[30]를 예로 들 수 있다.

최근에는 TFB의 매우 얇은 박막층을 PEDOT:PSS 위에 스판-코팅하고 유리전이온도(glass transition temperature) 이상에서 열처리한 후 toluene 등의 유기용매로 세척하여 불용성 층인 10nm 두께 이하의 interfacial layer를 형성하여 형광 및 인광형 고분자 OLED의 효율을 크게 향상시킨 결과가 보고되었다^[31, 32]. 이는 PEDOT:PSS층으로의 exciton diffusion에 의한 quenching을 억제함으로써



[그림 16] CuPc buffer layer between ITO-HTL
 (a) device structure (b) Voltage-current, Current-luminance characteristics^[27, 28]



[그림 17] (a) Nanostructured hole injection layer with ‘electron blocking’ interpenetrating network^[29]
 (b) various anode/HTL structures for enhanced interfacial properties of hole injection^[30]

엑시톤 결합이 이루어지는 발광층을 효과적으로 제한하는 “charge/exciton confinement” 효과에 의한 것이다^[33].

V. 음극/유기층 계면특성 제어기술

Bottom emission형 OLED에서는 대기 중에서도 비교적 안정한 ITO 전극이 대부분 사용되므로, 양극/유기물 계면의 에너지준위 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. [표 1]에는 음극으로 흔히 사용되는 금속 및 alloy의 work function 및 증착

을 위한 공정조건을 나타내었는데, Mg, Ba, Ca과 같은 알칼리금속의 낮은 LUMO energy 준위값이 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 할로겐화 금속의 얇은 박막층을 알루미늄과 유기막 사이에 삽입함으로서 소자의 낮은 구동전압과 고효율, 장수명을 실현할 수 있는데, 대표적으로 사용되고 있는 LiF/Al 음극전극의 경우에 그 메커니즘에 대해서는 다음과 같은 여러 가지 해석이 있다.

- Shift of light-emitting zone; to a region close to HTL/ETL interface^[34].

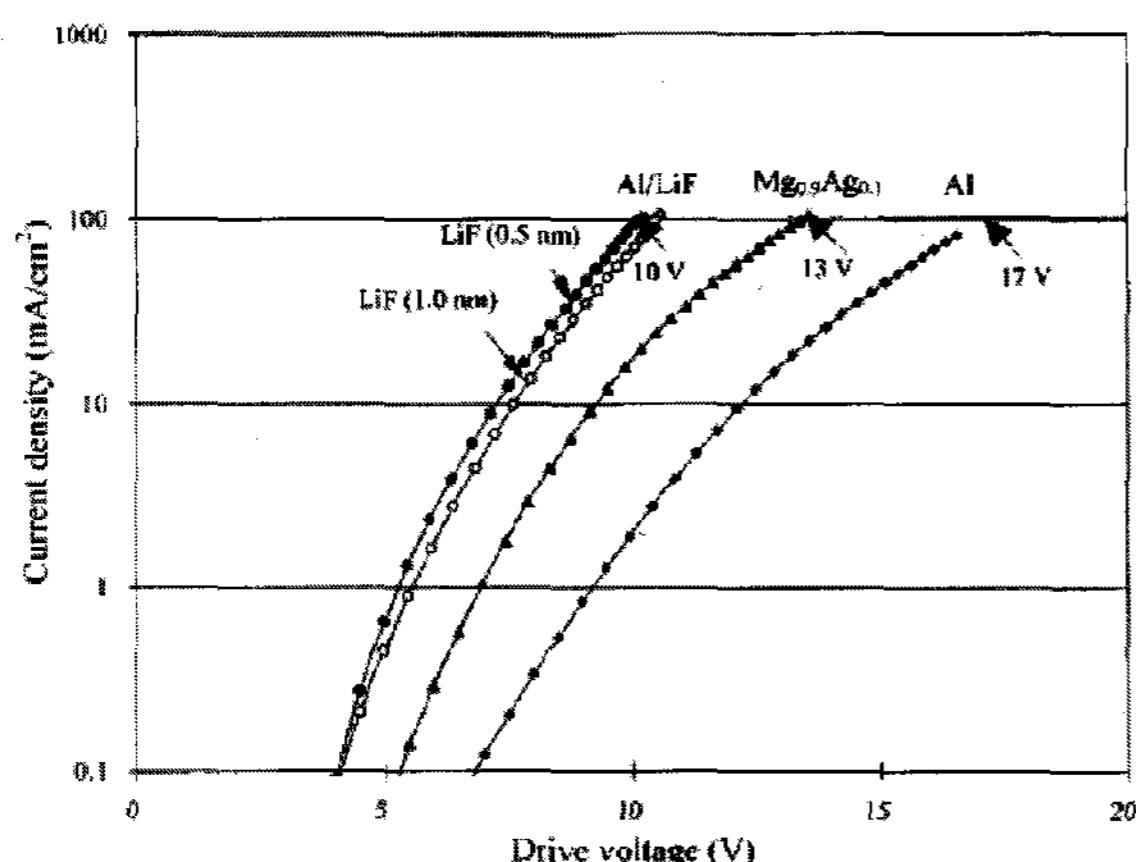
2. Tunneling & reduction in gap states: alignment of Al/Alq₃ LUMO level (removing gap state)^[35].
3. Interfacial dipole: shift of HOMO/vacuum level of Alq₃ by LiF-reduction of barrier height for electron injection^[36]
4. Dissociation of LiF in the coexistence of Alq₃, LiF, and Al^[37]

LiF의 해리(dissociation)는 Al만 존재하는 경우 열역학적으로 불가능하지만 Alq₃ radical anion 존재하에서 interfacial reaction에 의해 해리반응이 일어남을 high-resolution electron energy loss spectroscopy를 사용하여 분석한 결과가 보고되었다^[38].

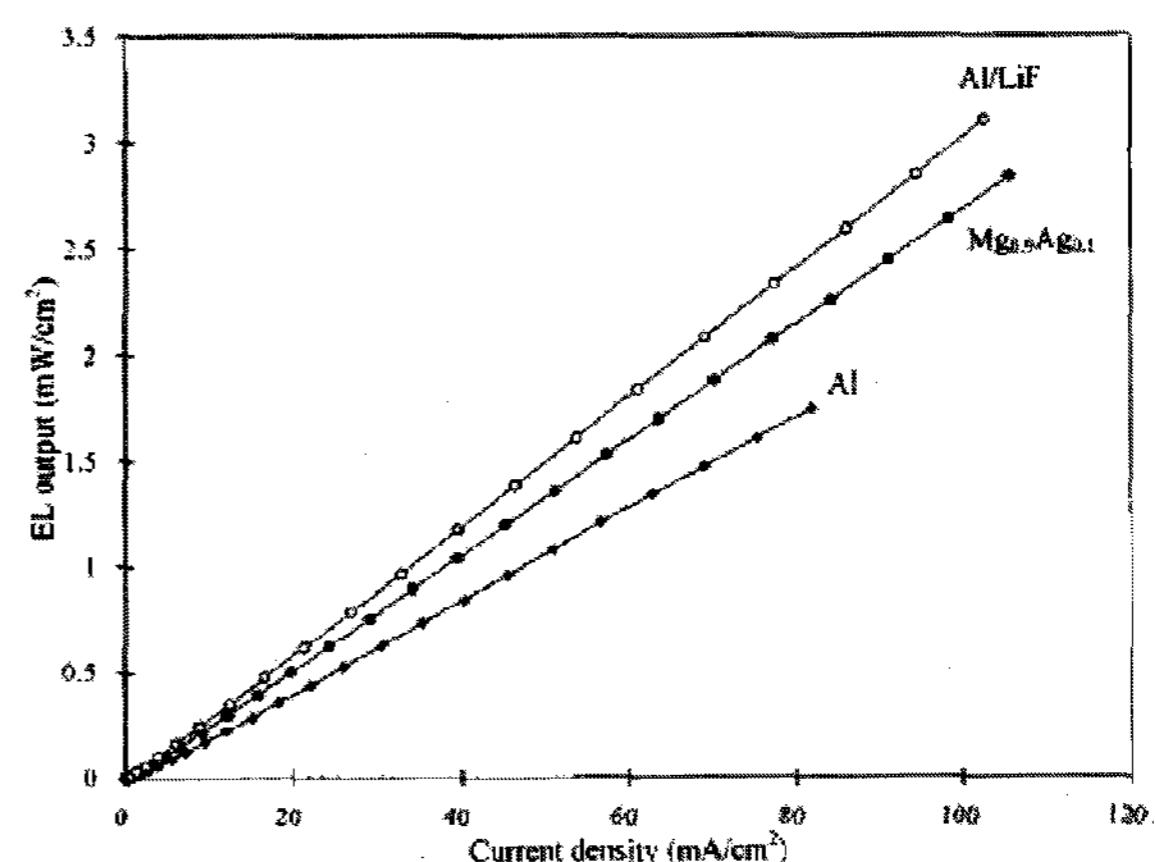
0.1~1.0nm의 LiF 박막이 삽입된 Alq₃/LiF/Al 구조는 매우 우수한 electron injection 특성을 보이는데^[39, 40], [그림 18]에 Al, Mg_{0.9}Ag_{0.1}, Al/LiF electrodes에 따른 전류-전압-발광특성의 차이를 나타내었다. current-voltage

[표 1] Work function(Fermi level) of various cathode materials for OLED

Metals	Work Function(eV)
Al	4.26
Li	2.93
Al:Li	3.4
Mg:Ag	3.6
Mg	3.66
Ag	4.64
Cs-ITO	3.8
Ca	2.87
Ba	2.52
In	4.09
Sn	4.42
Cr	4.5
Cu	4.7
Au	5.47
Pt	5.64
Ni	5.22

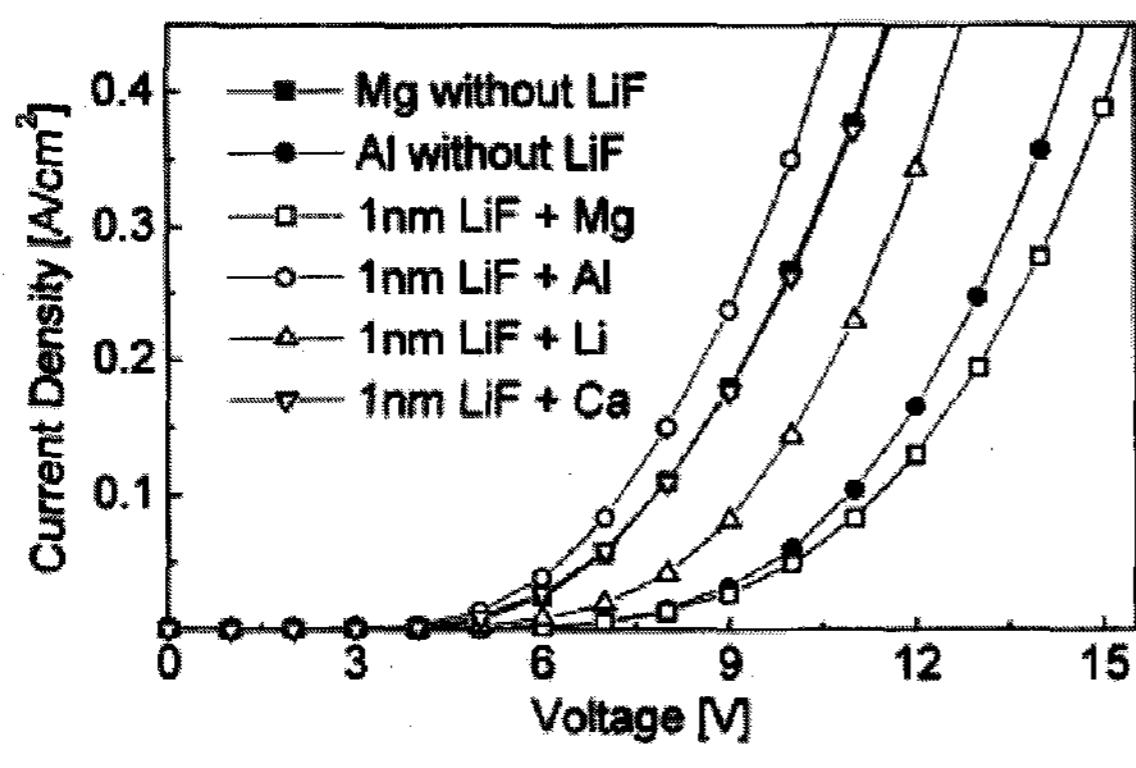


(a)

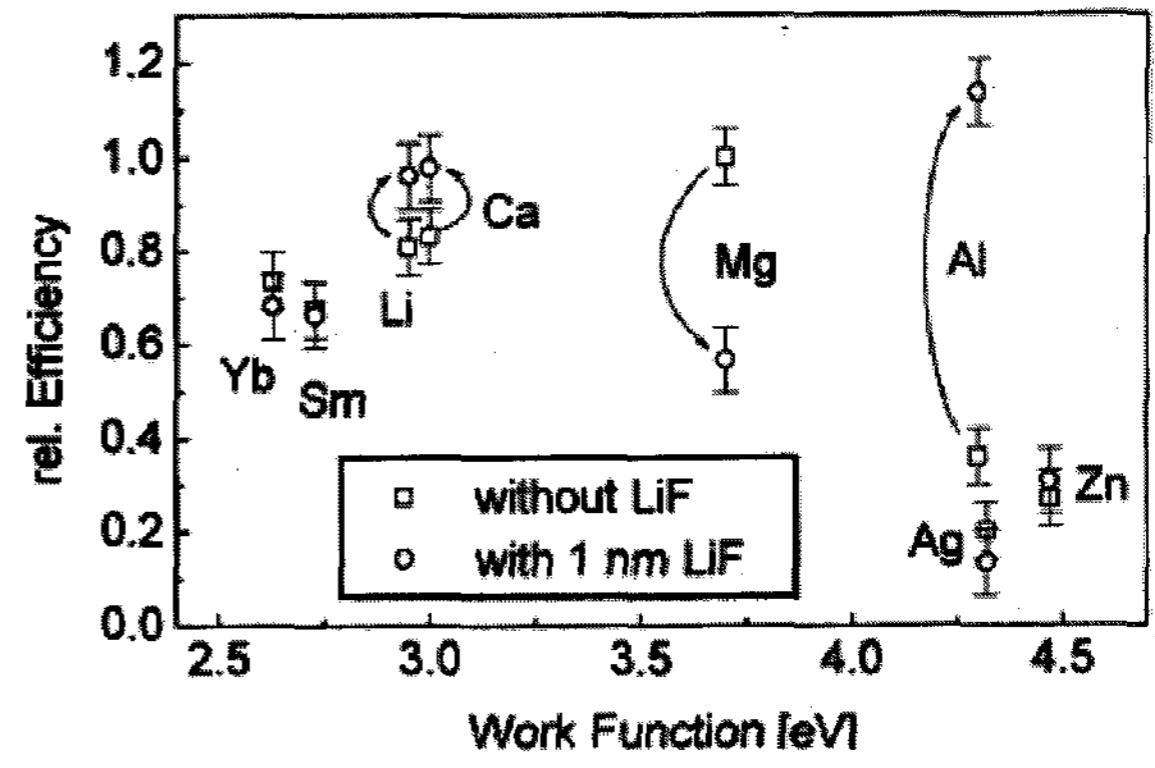


(b)

[그림 18] (a) Current-voltage characteristics (b) Light-current characteristics of EL devices using an Al, Mg_{0.9}Ag_{0.1}, Al/LiF electrodes^{ref [39]}.



(a)



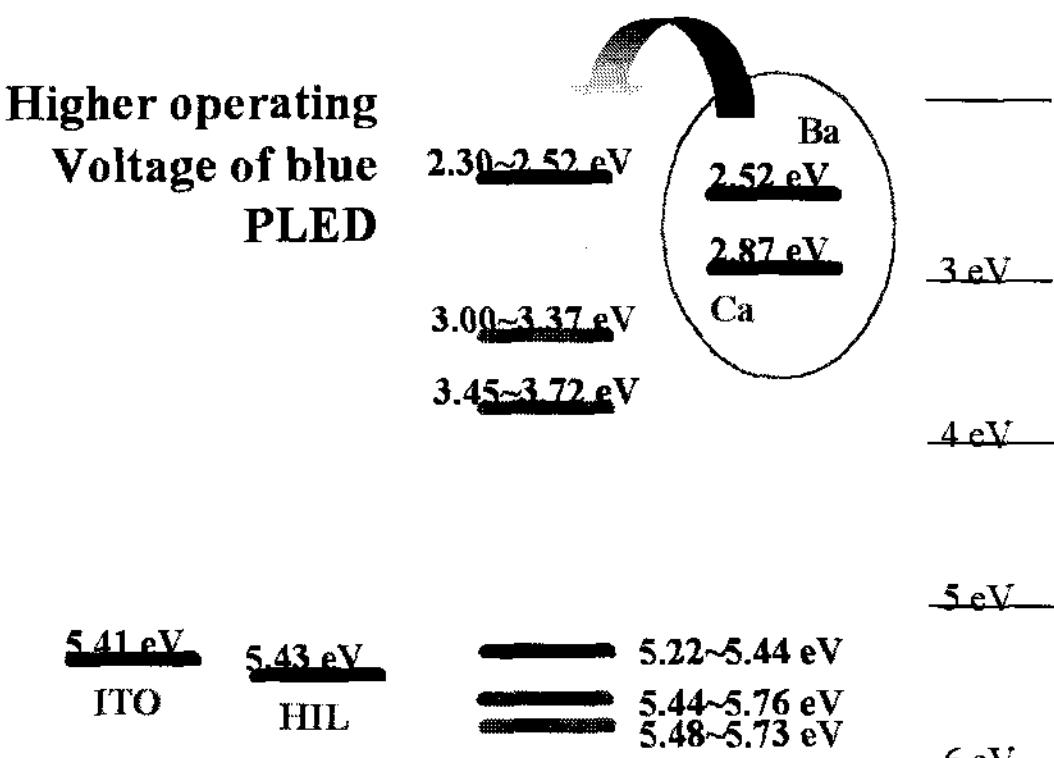
(b)

[그림 19] (a) current-voltage characteristics (b) relative efficiency vs. work function of metals: thin LiF layer (1.0nm) between cathode metal and Alq₃. (ITO/TPD 135nm/Alq₃ 65nm). Insertion of LiF between aluminum and Alq₃ significantly enhances the injection current^{ref [40]}.

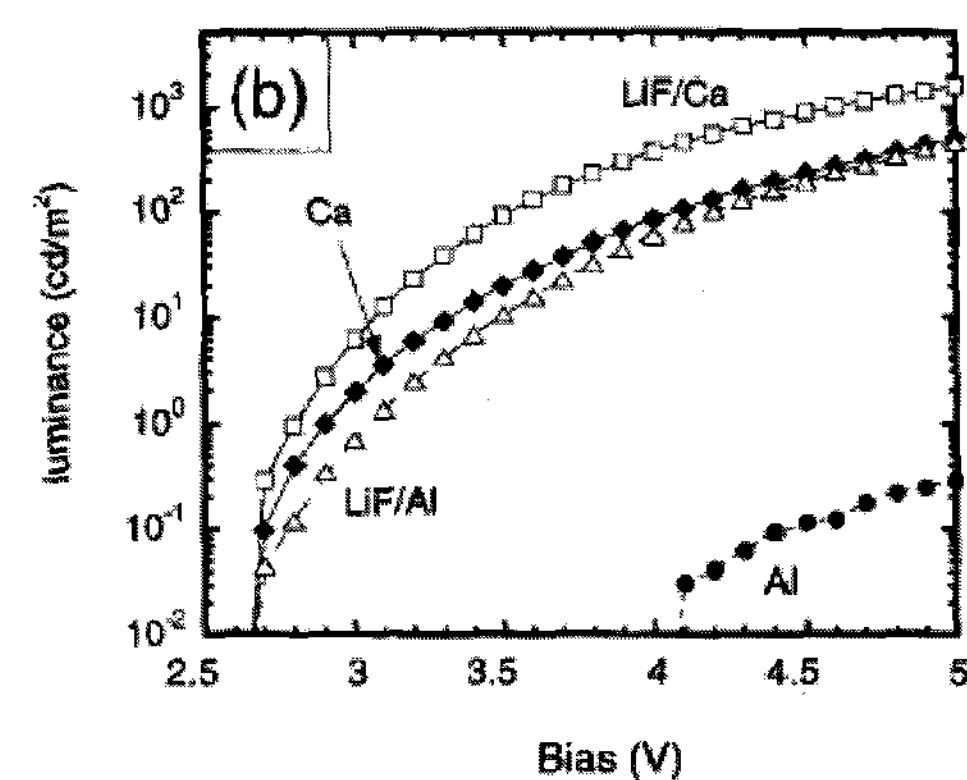
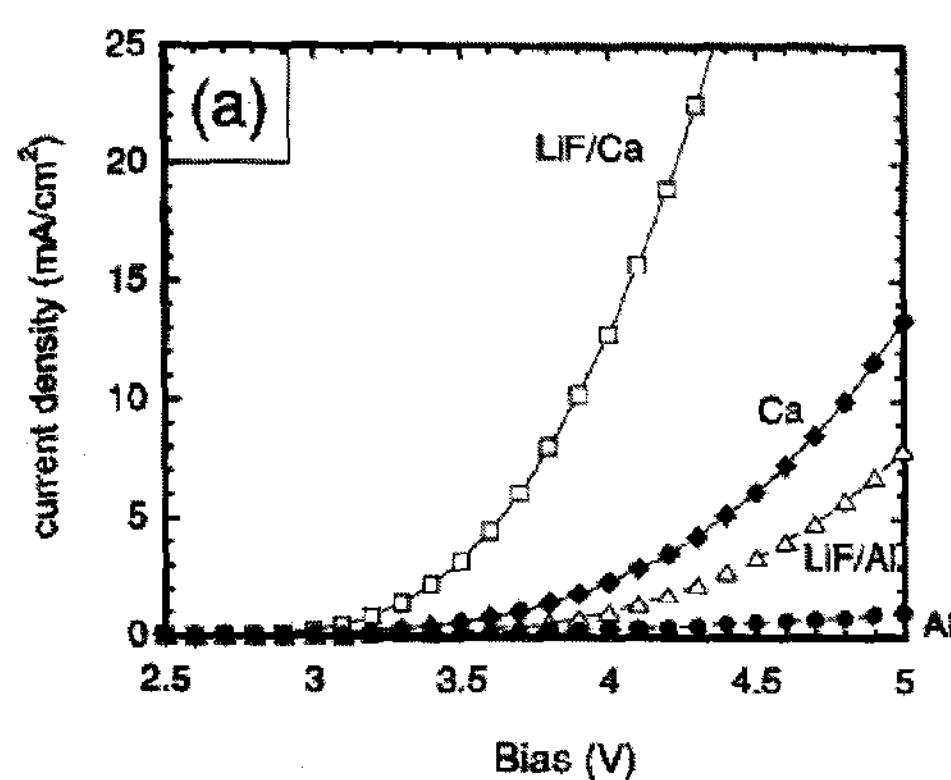
의 전기적 특성을 비교하면 Mg : Ag composite 및 Al 전극과 비교할 때 0.1~0.2nm LiF/Al 전극은 고전압에서는 거의 space charge limited current의 예측값과 일치한다. 이러한 전류특성은 injection-limited가 아닌 bulk상의 transport 특성에 의존하는 Ohmic contact을 암시하고 있다^[41]. [그림 19]에서는 ITO/TPD 135nm/Alq₃ 65nm의 소자를 사용하여 Mg, Al, Li, Ca 전극과 Alq₃ 사이에 1nm의 LiF를 삽입하였을 때 디바이스의 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 LiF층은 전류주입을 오히려 방해하여 효율이 떨어지는 경우를 볼 수 있다^[40]. 이는 앞서 설명한 바와 같이 Al, Alq₃ 사이에 삽입된 LiF에 의한 디바이스 특성 향상은 다양한 메커니즘이 복합적으로 작용됨을 의미한다.

CsF가 LiF 대신 사용되는 경우^[42, 43], 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^[32]. Polymer OLED 소자의 경우 [그림 20]에 나타낸 바와 같이 red, green polymer에 비해 blue의 경우 전자주입 문턱이 높으므로

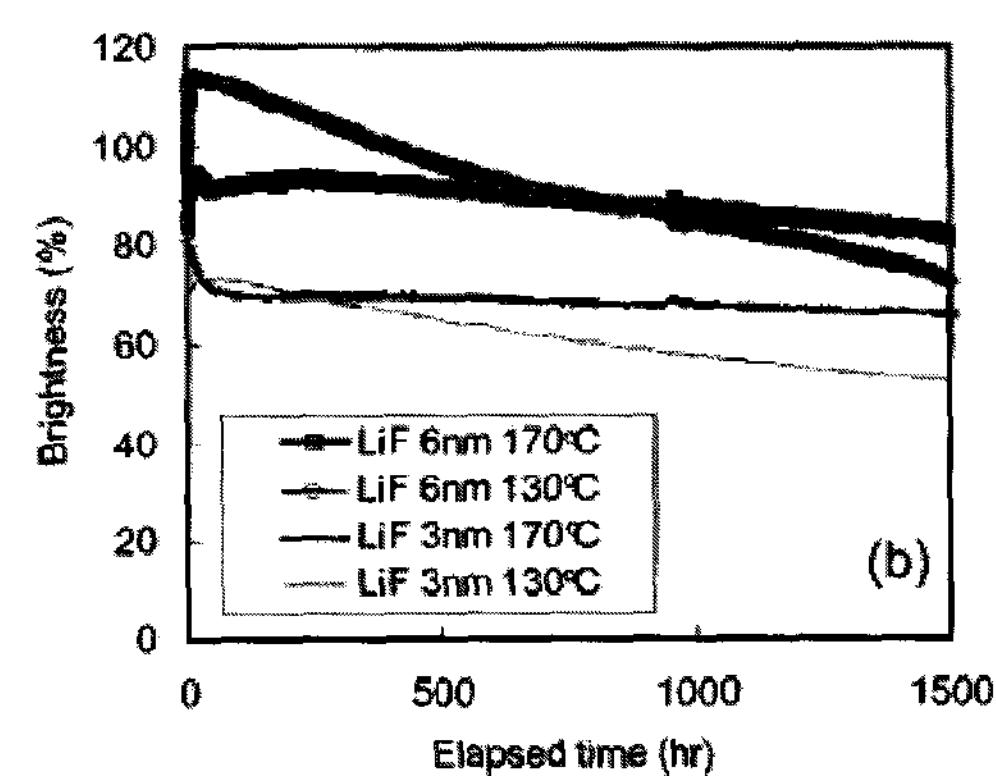
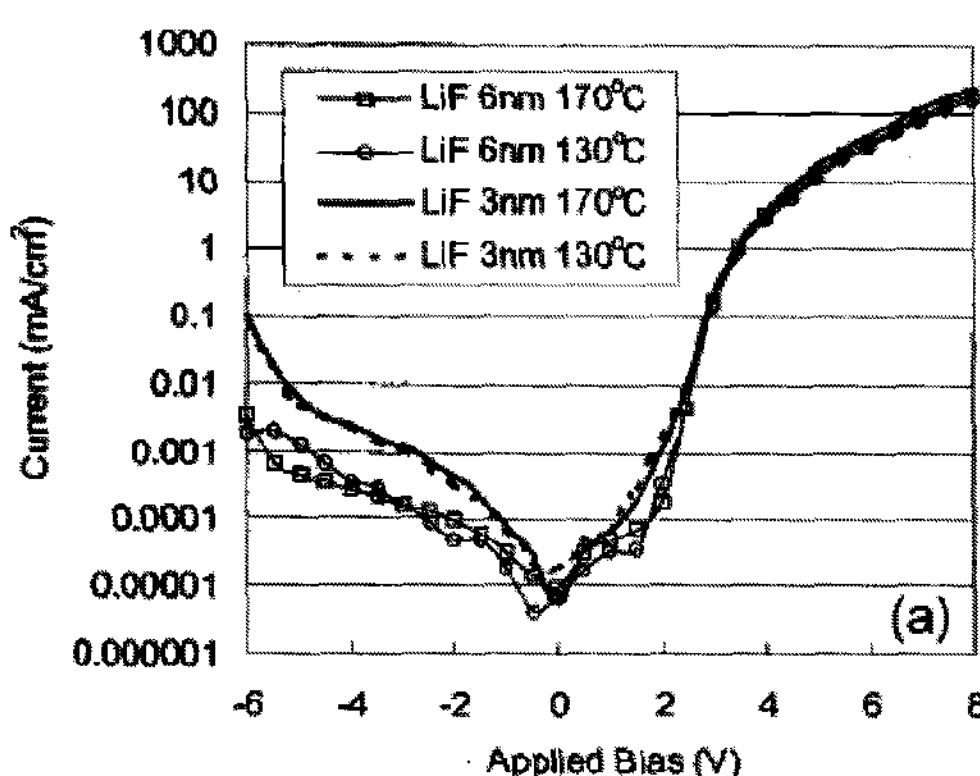
Ba, Ca 등의 알칼리금속 도입이 필수적이고, 이들 알칼리금 속 위에 LiF, BaF₂ 등의 보조 전자주입층을 더 사용하는 (예: LiF/Ca/Al) cathode를 도입하여 전자주입을 수월하게 하고 효율, 수명을 향상시키는 방법이 시도되었다^[44, 45] [그림 21]에 나타낸 바와 같이 LiF/Ca/Al 전극 사용시 Ca 및 LiF/Al에 비해 청색고분자 층으로의 전류주입과 휘도가 향상되며 이를 electroabsorption에 의해 측정된 소자



[그림 20] Light emitting polymer's HOMO/LUMO energy level



[그림 21] (a) Current density (b) luminance plots for the Blue polymeric OLED fabricated with different cathode materials : Al, LiF/Al, Ca/Al, LiF/Ca/Al^{ref [44]}

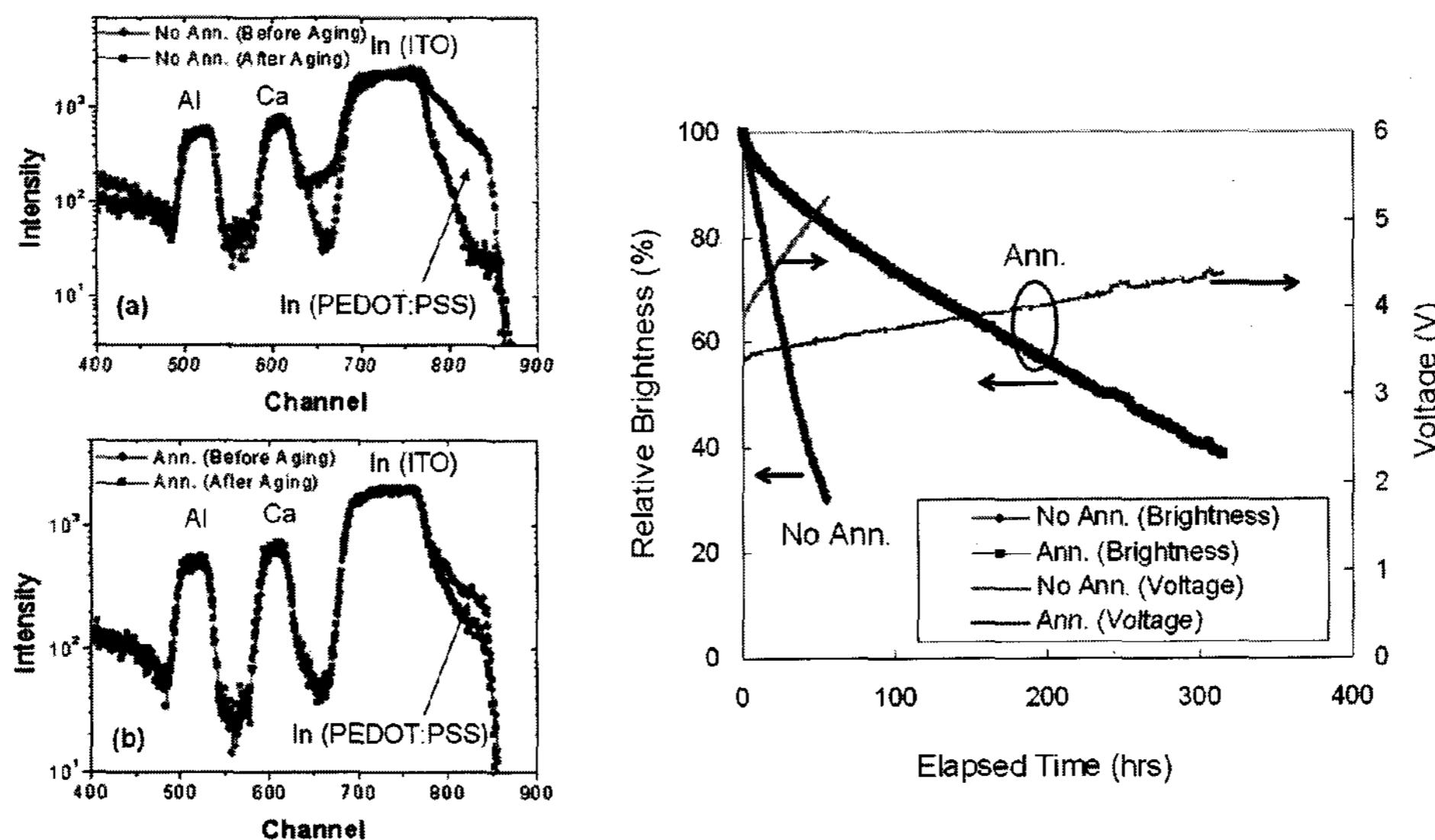


[그림 22] Current (absolute value for inverse bias) vs driving voltage curves Blue polymeric OLEDs (a). Lifetime plot, at 100 Cd/m² (b).^{ref [45]}

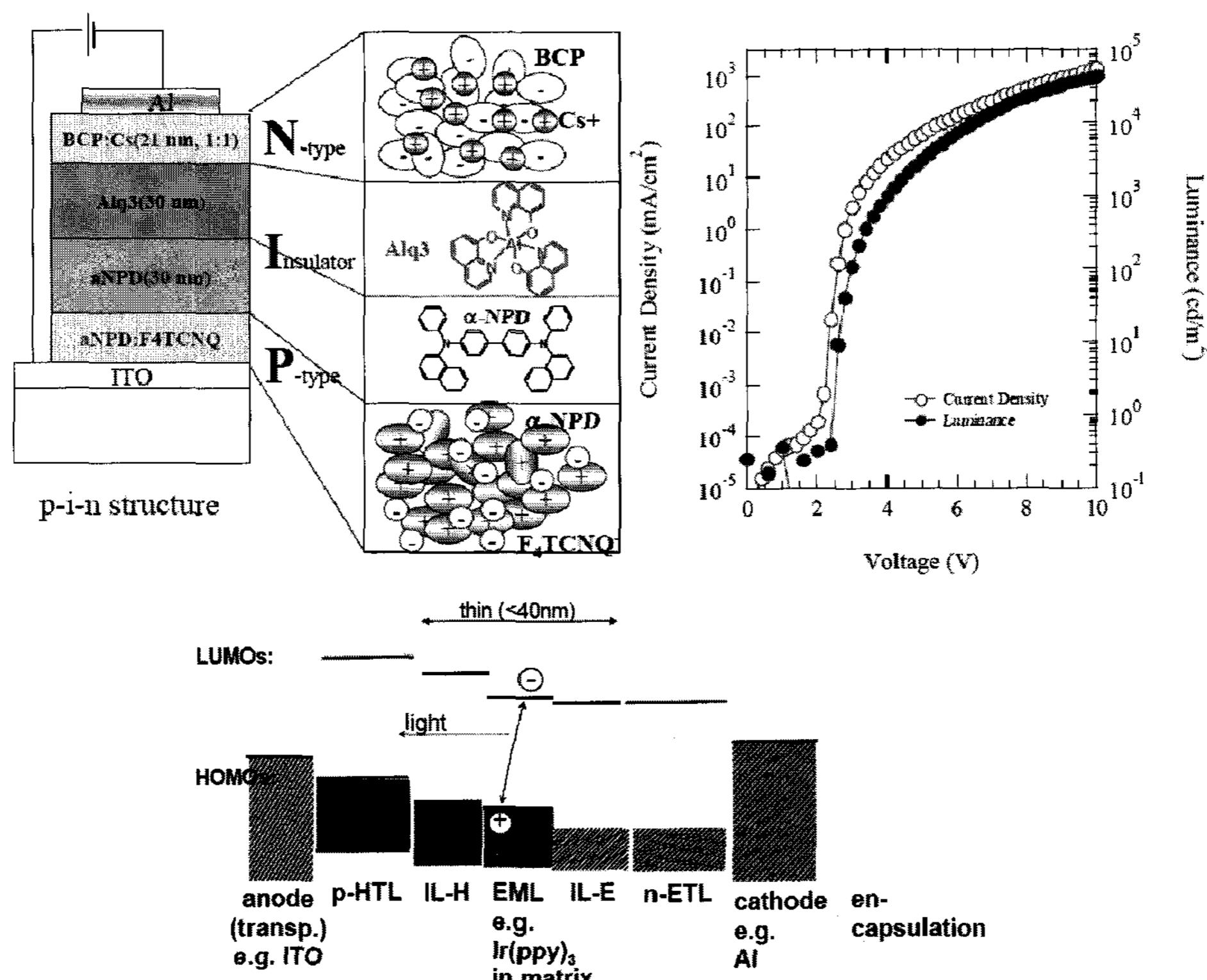
의 built-in potential의 증가로 인한 낮아진 전하주입 장벽의 효과를 해석하였다^[44]. 또한 보조 전자주입층 LiF의 두께를 조절하였을 때의 디바이스의 정류특성과 작동수명과의 관계를 비교한 결과로서 [그림 22], 최대 6nm까지의 LiF 주입층 사용시 정류특성이 가장 좋으며 시간-작동수명 곡선에서의 초기회도 감소를 가장 적게 나타낸다는 데이터가 보

고되었다^[45].

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 Alq₃층에 diffusion 되



[그림 23] Left : RBS spectra of PLED samples before and after aging (continuous driving until half-lifetime, at 1000cd/m² initial brightness). The RBS curves : (a) pristine (not annealed) LEP and (b) annealed LEP (at 170°C for an hour). Device structure was ITO/PEDOT-PSS (60nm)/Green LEP (80nm)/Ca (100nm)/Al (100nm)
Right : Device lifetime and voltage (with time) of annealed and not-annealed devices^{ref [49]}



[그림 24] Material, property, and conceptual energy level of PIN Doping

지 않으며 오히려 ITO로부터의 Indium diffusion이 소자 수명을 단축시킨다는 보고가 있었고^[46], RBS를 사용한 polymer형 OLED 소자의 비파괴 분석에서는 산성도가 강한 PEDOT : PSS층이 ITO를 식각하는 효과가 있어 이와 같은 Indium diffusion을 더욱 심하게 일으킨다는 정량해석 결과가 보고되었다^[47]. 따라서, PEDOT : PSS를 대체할 수 있도록 스판 코팅과 적층이 가능한 고분자소자용 흘주입/수송층의 개발이 최우선시되고 있으며 듀퐁사의 DB-1 등 새로운 정공수송재료의 개발이 활발하다^[48]. 칼슘(calci-um) 전극의 경우 증착되는 동안의 diffusion은 일어나지 않으나 소자의 작동에 따라 유기막층 내부로 diffusion 되는 현상이 RBS 측정을 통하여 확인되었는데^[49], light-emitting polymer의 glass transition temperature 이상에서 열처리를 통해 칼슘의 diffusion으로 인한 충간 붕괴를 거의 억제할 수 있다. 이는 고분자 전기발광소자의 수명감소기구 해석에 매우 중요한 증거자료이다[그림 23]

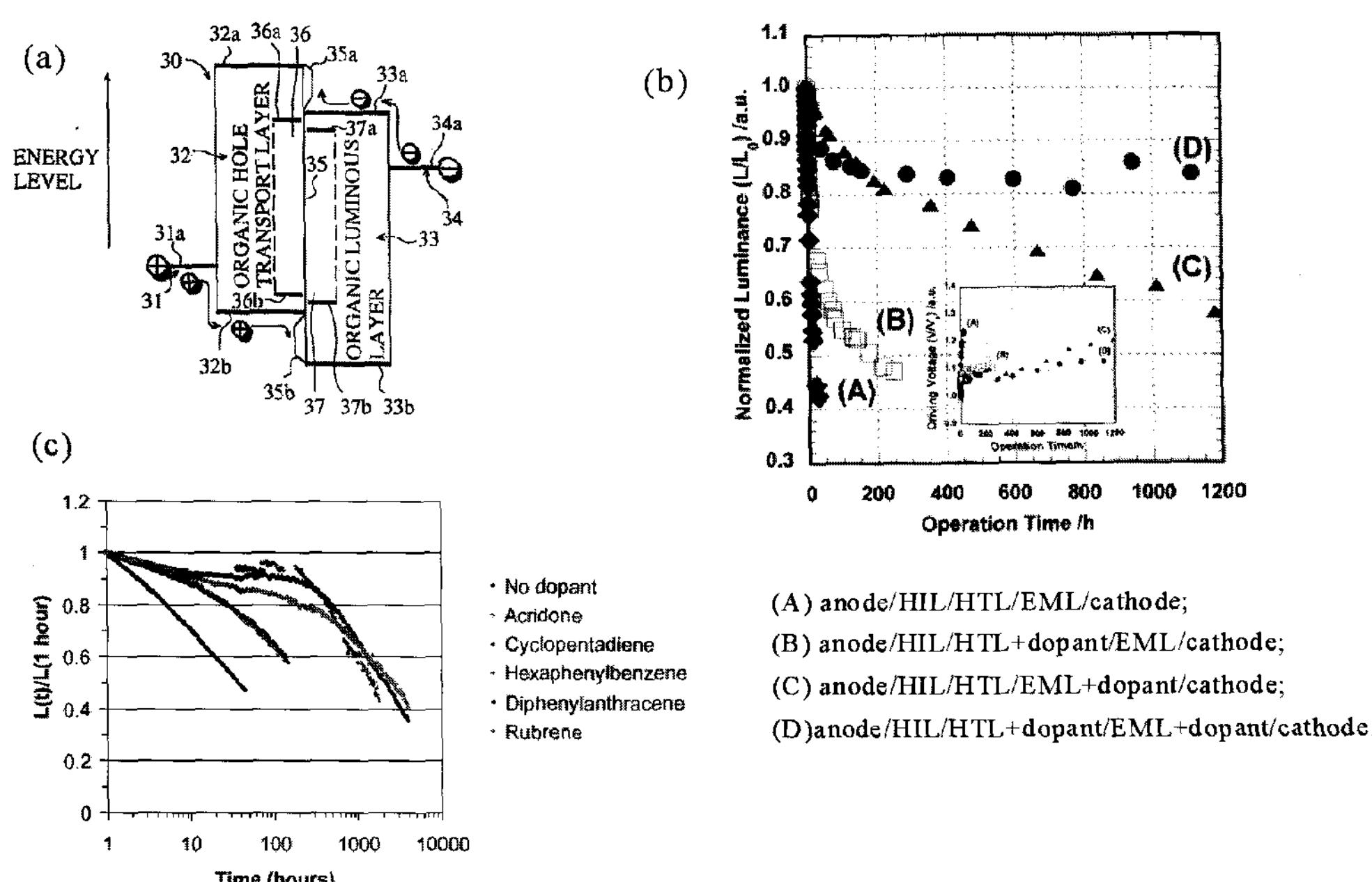
유기 박막층과 anode, cathode와의 사이에 전하수송의 장벽을 제거하여 Ohmic contact을 이루기 위한 방법으로 F4-TCNQ 등을 이용한 홀주입층의 p-type doping^[50, 51], 전자주입층의 n-type doping^[52, 53], 그리고 PIN doping에 의한 저전압구동, 고효율 OLED가 상업적으로도 독일의 Novaled 사에 의해 연구/개발단계에 있다^[54]. p-dopant를 함유한 홀 주입층, 발광 구역, n-dopant의 전자 주입층 및 발광층 구역 계면에는 적절한 blocking layer를 사용함으로써 최소한의 전압, 전류주입에 의해 최대 효율이 보고되었다 (3~4V에서 1000cd/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 TFT

에 적용하기 용이한 inverted OLED 구조, polysilicone TFT의 pixel 면적을 넓힐 수 있고 다양한 반사전극, 반투명전극을 포함하는 top emission 형 OLED의 공정적 합성을 향상시킬 수 있는 소자기술로서 많은 가능성이 있으나, 소자의 수명이 PIN 구조를 채택하지 않은 소자에 비해 떨어지는 단점이 극복되어야 한다^[55, 56].

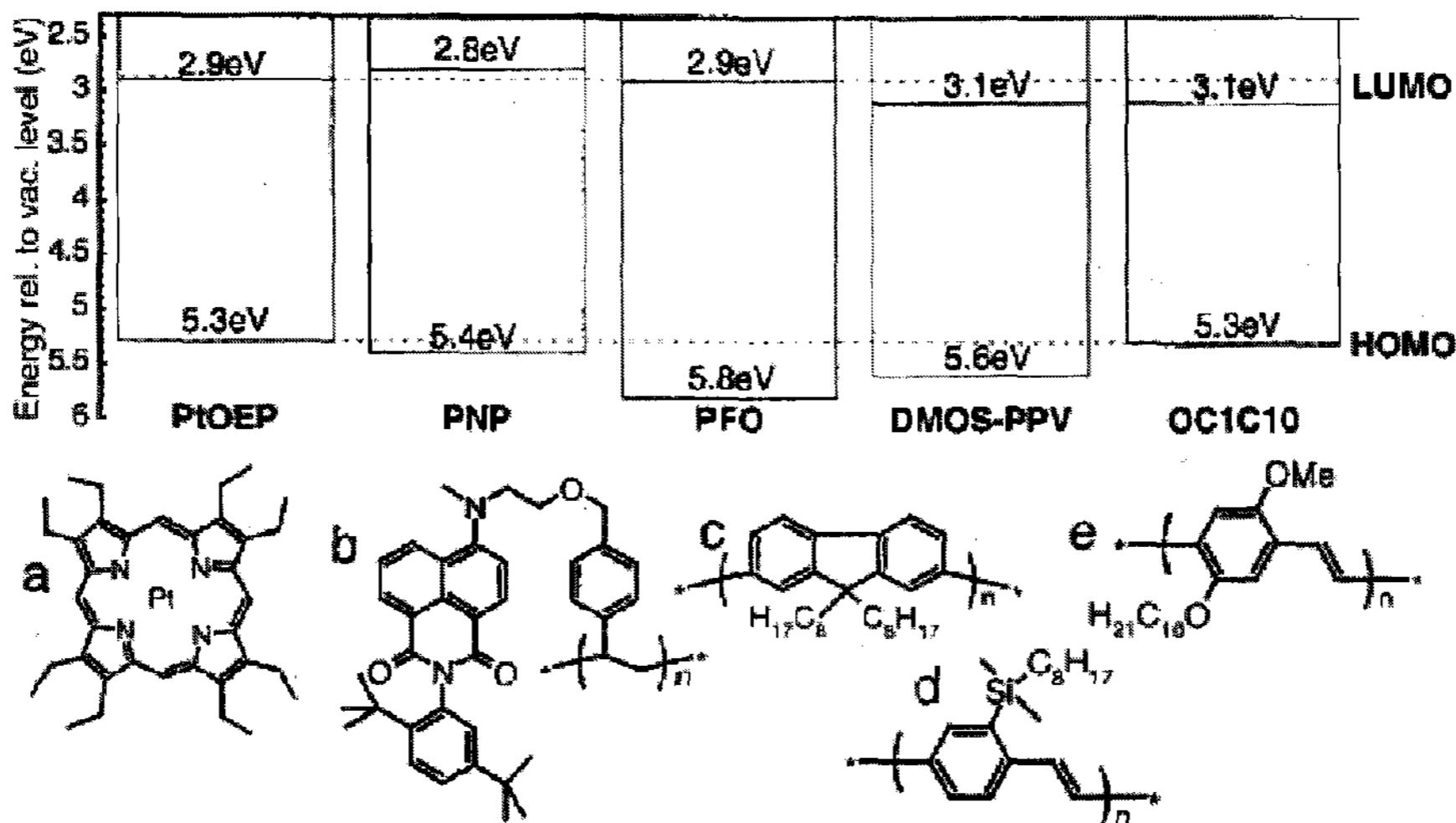
IV. 유기층 간의 계면특성 및 소자의 전하 균형(charge balance)

앞 절에 소개된 OLED의 양극 및 음극과 유기 박막간 interface의 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 interface 현상을 소개하였고, 소자의 안정적 구동을 위해 꼭 필요한 전하 균형(charge balance)에 관련된 해석 및 도핑(doping)을 통한 OLED 수명 향상의 방법을 예시하였다.

이미 1997년 Sanyo에 의해 등록된 특허에서 Rubrene을 홀수송층에 도핑하여 OLED 소자의 수명이 크게 향상된다 는 결과가 보고되었고^[57], 홀수송층 뿐 아니라 발광층에도 Rubrene을 도핑할 경우 그 효과가 더욱 커짐을 보였다^[58]. Rubrene 도핑에 의한 홀 수송층에서의 hole trapping은 디 바이스에서의 전하균형을 조절하는 가장 대표적인 방법으로서, Alq₃의 발광층이 사용된 경우 hole-rich 상태에서의 Alq₃-cation의 불안정성으로 인한 OLED decay 메커니즘



[그림 25] (a) Schematics of rubrene-doped OLED^{ref [57]} (b) Doping of HTL and EML with rubrene^{ref [58]} (c) Various dopants for HTL-doping and comparison of lifetime^{ref [59]}



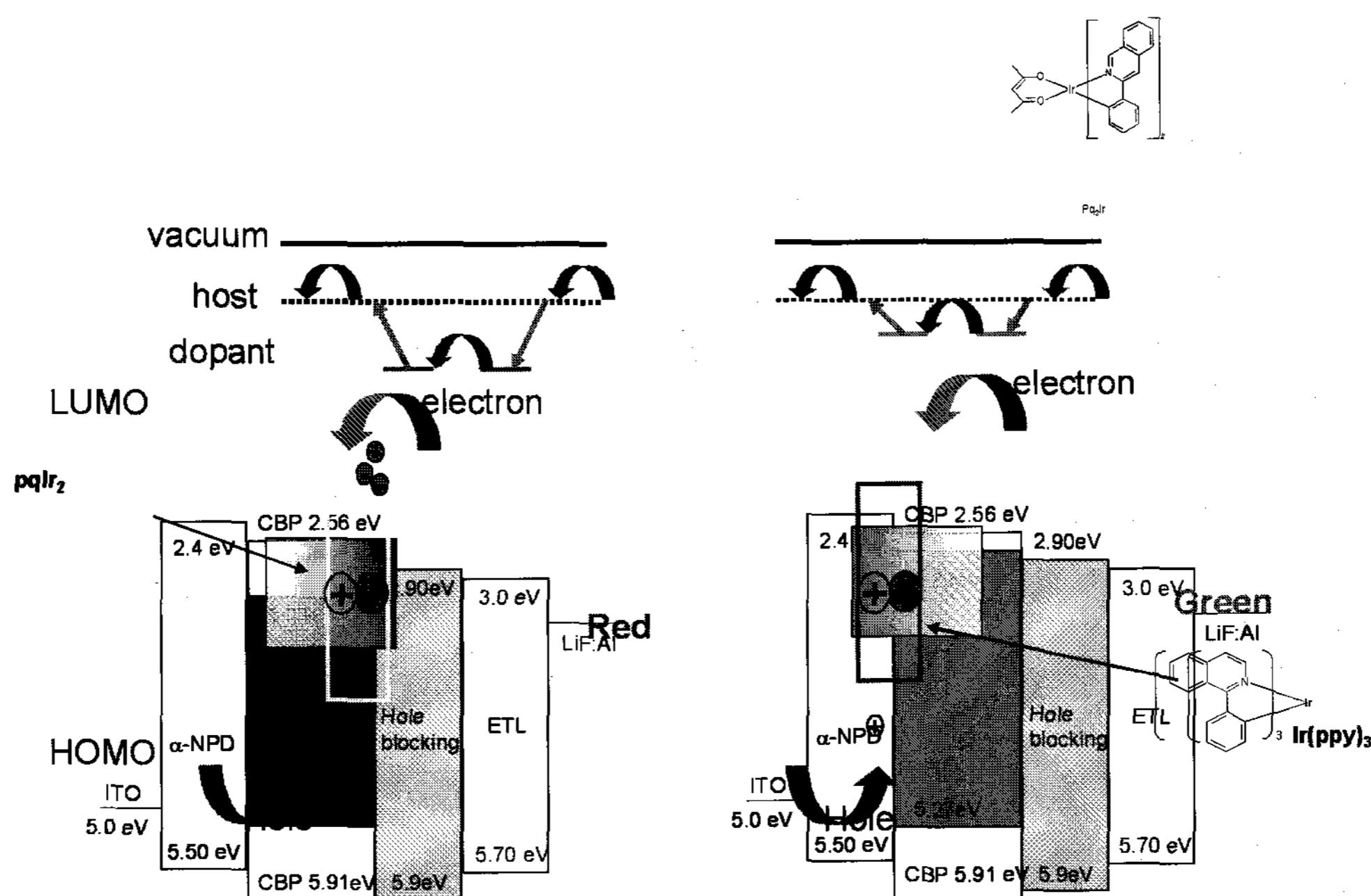
[그림 26] PtOEP(phosphorescent dopant) in various polymeric host. Energy transfer(swallow trap-PNP : PEOEP), direct charge carrier trapping at dopant(deep traps-PFO : PtOEP), excited-state charge transfer and luminescence quenching(DMOS-PPV : PtOEP), energy transfer from dopant to host and luminescence quenching(OC1C10 : PtOEP)^{ref [60]}

에 의하면 발광층으로의 홀주입 억제가 수명 향상을 직접적으로 설명할 수 있다.^[59]

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 Forster 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 26]과 같이 여러 가지 조건이 존재함을 알 수 있다^[60]. 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 200~400 나노미터 두께의 host-dopant 도핑박막이며, 전하의 주입, 수송층을 포함하는 전



[그림 27] Difference of charge carrier trapping for CBP : pqIr (a) and CBP : Ir(ppy)₃ (b) devices : (a) Shift of exciton recombination zone close to ETL-interface resulted in relatively high efficiency of device having rich doping profile at ETL-interface. (b) (a) Shift of exciton recombination zone close to HTL-emission layer interface^{ref [62]}.

체 다층박막 OLED 소자의 electronic charge balance는 hole과 electron의 주입, 재결합에 의한 여기자(exciton)가 생기는 영역제어 및 diffusion을 억제하는 방법 등에 의해 유지할 수 있다. 전기인광(electrophosphorescent) 도판트는 형광 물질에 비해 긴 exciton lifetime을 가지므로 발광 층 내에서의 확산(diffusion) 현상이 두드러지며, 길게는 수십 나노미터까지의 확산 거리를 가질 수 있다. 인광소자에서 발광 도판트 농도를 위치별로 달리 조절하였을 때(stepwise doping profile) 소자효율의 변화를 측정함으로써 발광을 위한 exciton이 주로 형성되는 영역을 예측할 수 있다^[61]. 또한 앞서 설명한 host-dopant HOMO/LUMO energy 준위의 차이를 통하여 해석한 charge trapping의 차이는 상이한 graded 도핑 profile에 따른 디바이스의 효율변화의 추이와 잘 일치한다([그림 27] (a)의 경우 electron trapping이 심하여 hole-electron recombination이 ETL-interface에 치우칠 것으로 예상됨. (b)의 경우 hole trapping이 더 강하므로 반대의 결과임). 따라서, energy transfer 외에도 direct charge carrier trapping, charge accumulation이 다층 OLED 소자의 device physics를 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있다^[61, 62]

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^[63]. 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^[64]. 또한 transient 실험으로부터 발광의 delay time은 electron injection을 촉진시키는 buildup-of-internal space charges 의해 생긴다^[64, 65]. 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.

VIII. 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 “나노소재기술개발사업단”的 지원(과제번호 05K1501-01210)으로 수행되었습니다

IX. 결 론

저분자 및 고분자 OLED의 재료, 소자, 패널/모듈기술은 OLED, 특히 장수명, 고특성의 능동형 제품의 개발을 위해서는 긴밀한 feedback을 유지하며 발전되어야 한다. 특히 소자기술의 발전을 위해서는 재료의 화학적 특성 및 에너지 준위/전하이동도 등의 물리/전기적 성질을 이해하고, 실제의 소자 구조에서 각각의 재료가 어떤 특성을 가질 것인가

를 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, morphology제어, 소자의 작동에 의한 계면형상의 변형, , Doping에 의한 전하 carrier의 balance, 다층 유기막에서의 interfacial charge 축적 현상의 해석 등을 장수명, 고효율의 OLED 제작 및 차세대 플렉시블 소자, 새로운 application의 창출을 위해서는 좋은 소재를 만드는 일 만큼이나 중요하며, 향후 관련 학문 분야의 발전 및 산업계의 기술기반 경쟁력 강화를 위해 충분한 연구용 자원의 투자와 교육이 이루어져야 할 것으로 전망된다.

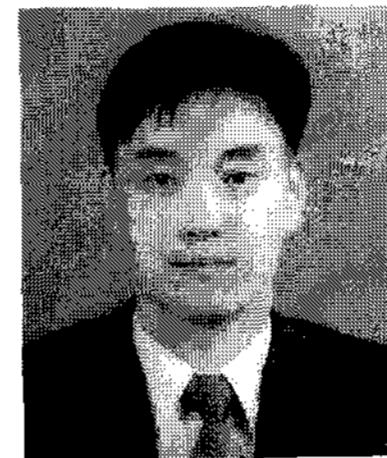
참 고 문 헌

- [1] A. B. Bernanose, M. Compte, P. J. Vouaux, J. Chem. Physique, 50, 64 and 261 (1953).
- [2] M. Pope, H. Kallmann, 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, 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] Junji Kido, Toshio Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998).
- [10] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 41, 2529 (2003).
- [11] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 73, 662 (1998).
- [12] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 11, 605 (1999).
- [13] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, Cambridge 1986.
- [14] J. Hoelzel, F. K. Chulte, H. Wagner, Solid State Surface Physics, Springer, Berlin 1979.
- [15] E. A. Silinsh and V. Capek, Organic Molecular Crystals, AIP, NY, 1994.
- [16] V. M. Agranovich and G. F. Bassani, ed., Elec-

- tronic Excitations in Organic Based Nanostructures, in Thin Films and Nanostructures (Vol. 31), Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2003.
- [17] K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, M. Yokoyama, Jap. J. Appl. Phys. 27, L1606 (1988).
- [18] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, Appl. Phys. Lett. 66, 2679 (1995).
- [19] B. D. Chin, M. C. Suh, M.-H. Kim, S. T. Lee, H. D. Kim, H. K. Chung, Appl. Phys. Lett. 86, 133505 (2005).
- [20] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thomson, C. Adachi, J. Am. Chem. Soc., 124, 9945 (2002).
- [21] T. Minami, Semicond. Sci. Technol. 20, S35 (2005).
- [22] USDC Flexible Display Report, US Display Consortium, Nov. 2004.
- [23] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 70, 1348 (1997).
- [24] M. G. Mason, L. S. Hung, and C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, J. Appl. Phys. 86, 1688 (1999).
- [25] F. Nuesch, L. J. Rothberg, W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao, Appl. Phys. Lett. 74, 880 (1999).
- [26] S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, M. R. Willis, J. Mater. Chem., 10, 169 (2000).
- [27] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996).
- [28] E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz, Y. Gao, J. Phys. Chem. B 104, 3948 (2000).
- [29] P. K. H. Ho, J. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, R. H. Friend, Nature, 404, 481 (2000).
- [30] H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 127, 3172 (2005).
- [31] J. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes, Appl. Phys. Lett. 87, 023506 (2005).
- [32] S. A. Choulis, V.-E. Choong, M. K. Mathai, F. So, Appl. Phys. Lett. 87, 113503 (2005).
- [33] B. D. Chin, S. H. Lee, J. K. Kim, J. Y. Lee, J. H. Kwon, Adv. Func. Mater. submitted (2006).
- [34] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, Thin Solid Film 331, 96 (1998).
- [35] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong, Appl. Phys. Lett. 84, 2324 (1998).
- [36] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, V. Taga, Appl. Phys. Lett. 73 2763 (1998).
- [37] 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, J. L. Bredas, J. Appl. Phys. 89 2756 (2001).
- [38] L. S. Hung, R. Q. Zhang, P. He, G. Mason, J. Phys. D : Appl. Phys. 35, 103 (2002).
- [39] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, Appl. Phys. Lett. 70, 152 (1997).
- [40] M. StoOel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, Synth. Met. 111 -112 (2000) 19.
- [41] M. StoOel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, Appl. Phys. Lett. 76, 115 (2000).
- [42] H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, Y. Taga, J. Luminescence 87-89, 1177 (2000).
- [43] C. H. Lee, Synth. Met. 91, 125 (1997)
- [44] T. M . Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes, F. Cacialli, Appl. Phys. Lett. 79, 174 (2001).
- [45] B. D. Chin, D. Lian, M.-H. Kim, S. T. Lee, H. K. Chung, Appl. Phys. Lett. 85, 4496 (2004).
- [46] S. T. Lee, Z. Q. Gao, L. S. Hung, Appl. Phys. Lett. 75, 1404 (1999).
- [47] M. P. De Jong, L. J. van IJzendoorn, M. J. A. de Voigt, Appl. Phys. Lett. 77, 2255(2000).
- [48] S. Kim, C. Hsu, C. Zhang, H. Skulason, F. Uckert, D. LeCloux, Y. Cao, I. Parker, "Degradation of PLEDs and a Way to Improve Device Performances" *Digest of papers on Asia Display/IMID'04*, August 23-27, Daegu, Korea.
- [49] M. C. Suh, H. K. Chung, S.-Y. Kim, J. H. Kwon, B. D. Chin, Chem. Phys. Lett. 413, 205 (2005).
- [50] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 73, 729 (1998).
- [51] W. Gao, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 79, 4040 (2001).
- [52] J. Kido T, Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998).
- [53] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, J. Appl. Phys. 87, 4340 (2000).
- [54] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, Sh. Liu, K. Leo , Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002).
- [55] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. S. Huang, J. Blochwitz-Nimoth, D. S. Qin, A. Werner, J. Drechsel, B. Maennig, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 81, 922 (2002).
- [56] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 14, 1633 (2002).

- [57] K. Shibata, Y. Hamada, M. Fujita, T. Sano, T. Fujii, US 5, 601, 903.
- [58] G. Sakamoto, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, C. D. Merritt, H. Murata, Z. H. Kafafi, Appl. Phys. Lett., 75, 766 (1999).
- [59] Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson, C. Tripp, Thin Solid Film, 363, 6 (2000).
- [60] V. Cleave, G. Yahiroglu, P. Le Barny, D. H. Hwang, A. B. Holmes, R. H. Friend, N. Tessler, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 13, 44 (2001).
- [61] H. Murata, C. D. Merritt, Z. H. Kafafi, IEEE J. sel. top. quant. elec. 4, 119 (1998).
- [62] B. D. Chin, S. H. Lee, J. K. Kim, S. T. Lee, "Highly Efficient Electrophosphorescent Devices with Controlled Doping Profile" *Digest of papers on Eurodisplay 2005*, Sep 19-22, Edinburgh, Scotland, UK.
- [63] T. östergard, A. J. Pal, H. Stubb. J. Appl. Phys. 83, 2338 (1998).
- [64] W. Rieß, H. Riel, T. Beierlein, W. Brutting, P. Muller, P. F. Seidler, IBM J. RES. & DEV. 45, 77, (2001).
- [65] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, and W. Rieß, H. Vestweber, H. Bässler, J. Appl. Phys. 89, 3711 (2001).

저자 소개



진 병 두(Byung Doo Chin)

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~현
재 : 한국과학기술연구원 재료연구부 광전자재료연구센터 선
임연구원