

## PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub> 정공 주입/수송 층이 도입된 유기발광소자의 성능 향상 연구

박경남 · 강학수 · 나타라잔 센틸쿠마르 · 박대원 · 최영선<sup>†</sup>

부산대학교 화학공학과

(2008년 10월 14일 접수, 2008년 11월 27일 수정, 2008년 12월 24일 채택)

### Enhanced Efficiency of Organic Electroluminescence Diode Using PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub> Hole Injection/Transport Layers

Kyeong-nam Park, Hak-Su Kang, Natarajan Senthilkumar, Dae-Won Park, and Youngson Choe<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering,

Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

(Received October 14, 2008; Revised November 27, 2008; Accepted December 24, 2008)

**초록:** 유기발광소자(OLED)에서 정공 수송층(hole injection layer, HIL)으로 사용되는 *N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD)가 정공 주입층(hole injection layer, HIL)으로 사용된 PEDOT-PSS 층 위로 진공 증착되었다. PEDOT-PSS 층은 ITO 유리 위에 스핀 코팅되어 제조되었다. 또한, NPD와 C<sub>60</sub>의 공증착에 의해 C<sub>60</sub>이 약 10 wt% 도핑된 NPD-C<sub>60</sub> 층을 제조하였으며, AFM과 XRD를 이용하여 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 모폴로지 특성을 관찰하였다. 다층 소자를 제조하여 J-V, L-V 및 전류 효율 특성이 고찰되었다. C<sub>60</sub> 박막은 국부적인 결정성 구조를 가지고 있으나, NPD-C<sub>60</sub> 박막에서는 C<sub>60</sub> 분자가 균일하게 분산되어 C<sub>60</sub>의 결정성 구조가 확인되지 않았다. 또한, C<sub>60</sub>의 도핑에 의해서 박막의 표면이 균일해지는 것을 확인하였으며, 박막 내의 전류 밀도가 증가됨을 확인하였다. NPD-C<sub>60</sub> 박막을 이용하여 ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 다층 소자를 제조하였을 때, 소자의 휘도 측면에서 약 80% 향상 효과가 있었으며, 소자 효율 측면에서도 약 25%의 향상을 기대할 수 있었다.

**Abstract:** Vacuum deposited *N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) as a hole transporting (HTL) materials in OLEDs was placed on PEDOT-PSS, a hole injection layer (HIL). PEDOT-PSS was spin-coated on to the ITO glass. C<sub>60</sub>-doped NPD-C<sub>60</sub> (10 wt%) film was formed via co-evaporation process and the morphology of NPD-C<sub>60</sub> films was investigated using XRD and AFM. The J-V, L-V and current efficiency of multi-layered devices were characterized. According to XRD results, the deposited C<sub>60</sub> thin film was partially crystalline, but NPD-C<sub>60</sub> film was observed not to be crystalline, which indicates that C<sub>60</sub> molecules are uniformly dispersed in the NPD film. By using C<sub>60</sub>-doped NPD-C<sub>60</sub> film as a HTL, the current density and luminance of multi-layered ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al device were significantly increased by about 80% and its efficiency was improved by about 25% in this study.

**Keywords:** NPD, OLED, C<sub>60</sub> doping, current Efficiency, co-evaporation.

## 서 론

최근 정보 전자산업의 급속한 발전과 함께 유기발광소자(OLED, organic light emitting diode)와<sup>1,2</sup> 고분자 발광소자(PLED, polymer light emitting diode) 등의 차세대 평판 디스플레이에 관심이 집중되고 있다. 이러한 차세대 평판 디스플레이에는 다양한 유기 및 고분자 반도체 재료들이 적용되고 있으며, 이러한 반도체 재료는 유기 전계 트

랜지스터(OFET, organic field effect transistor), 유기/고분자 태양 전지(organic/polymer photovoltaic cell)<sup>3,4</sup> 등의 차세대 소자들에서도 다양하게 적용되고 있다. 이 중에서 특히 유기발광소자와 고분자 발광소자에 대한 관심은 매우 크다.<sup>3-12</sup>

유기발광소자는 1987년 Tang과 Vanslyke에 의해 획기적인 전기를 맞이한 이후, 가장 잠재적인 디바이스 중 하나로 자리잡아 가고 있다.<sup>13-16</sup> 유기발광소자는 각각의 전극에서 삽입된 전하가 발광층까지 이동, 여기되어 발광되는 구조로써 전하의 삽입과 수송이 소자의 성능 향상에 중요한 요인이 된다. 특히, 소자 성능과 직접적으로 관련되어 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: choe@pusan.ac.kr

는 구동 전압, 발광효율, 소자수명의 경우 소자의 전하 주입과 수송에 절대적인 영향을 받는다. 그러므로, 균형잡힌 캐리어 주입과 수송은 소자의 성능 향상에 중요한 요인이 된다.<sup>17-20</sup>

유기 및 고분자 반도체 재료는 유기발광 다이오드 및 유기 태양전지에서 정공 주입 및 수송을 위하여 많이 사용되고 있으며, 유기 또는 고분자의 배향성을 바꾸는 방법 등으로 유기소자의 성능이 향상되는데 이것은 박막 내에서 전하의 이동도가 향상되는데 기인한다.<sup>21,22</sup> 대표적인 고분자 반도체 재료로는 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)), MDMO-PPV (poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene)) 등이 있으며, 이들 재료를 이용한 소자 성능 향상 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중에서 박막으로 형성된 이들 고분자 재료에 분자 배향성을 부가하여 소자의 효율을 증가시킬 수 있으며, 주로 고분자 박막을 적절하게 열처리하여 분자 배향성 박막을 형성하거나 경우에 따라서는 전자기장에 의해 형성될 수도 있다.<sup>21-26</sup> 유기 분자간의 거리가 짧은 박막 모폴로지에서는 보다 향상된 전하 이동 또는 정공 이동을 기대할 수 있다. 박막 내에서 분자들이 최적의 상태로 적층(molecular stacking)이 될 경우  $\pi$ -전자( $\pi^*$ -전자) 과동함수의 중첩 효과에 의해서 전하 이동도 증가를 기대할 수 있다. 이러한 이유에서 박막 내에 미세 공극이 발생할 경우 전하의 이동을 방해하게 되며, 이 공극 점에서 전하가 갇히게 될 수도 있다. 균일한 박막의 모폴로지 조절이 유기소자의 효율에 중요한 영향을 미칠 수 있다고 판단된다. 또한, 각 층간의 균일한 경계면을 형성하여 층간 접촉을 원활하게 하면 전하의 이동도가 향상되는 연구 결과도 보고되고 있다.<sup>27</sup>

유기 및 고분자 반도체 재료 중에서 copper phthalocyanine(CuPc), zinc phthalocyanine(ZnPc), fullerene(C<sub>60</sub>), perylene, PPV (para-phenylene vinylene), PT (polythiophene) 등의 재료는 유기발광 소자 및 유기 태양전지에서 정공 주입 및 수송을 위하여 많이 사용되고 있으며, 최근에는 정공 주입층(hole injection layer) 재료로 PEDOT-PSS 층을 도입하는 등 유기소자 내에서 정공 이동도 향상을 위한 많은 노력이 행해지고 있다.<sup>28</sup> 정공 수송층(HTL, hole transport layer)으로 사용되는 NPD(*N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-benzidine)는 초기에 사용되었던 TPD(*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis[3-methylphenyl]-[1,1'-biphenyl]-4,4'-di amine)를 대신하여 사용되는 유기 단분자 재료이다. 초기에는 TPD가 주로 이용되었으나, 낮은 유리전이온도(60 °C)로 인해 주울 열(joule heat)에 의해 결정성의 변화를 보여 소자가 박리되는 현상을 보였다. 이를 보완하기 위해서 유리전이온도가 95 °C까지 안정한 NPD 계열이나 좀 더 많은 방향족기가 치환된 아민류를 많이 사용하고 있다.<sup>29-32</sup>

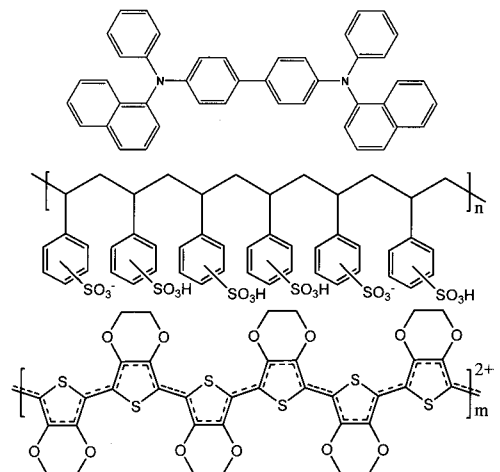
본 연구에서는 정공 주입 기능을 가지는 유기 단분자 층에 C<sub>60</sub>을 도핑하여 높은 정공 주입 효율을 기대하면서 낮은 구동 전압을 가지는 유기발광소자를 제조하고자 한다. 여기에서 도핑 재료로 사용되는 전자 받개(electron acceptor)인 C<sub>60</sub>의 경우, TPD, NPD(*N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) 같은 방향성 아민과 전하를 이동시키는 복합체(charge-transfer complex)를 형성한다고 알려져 있다. 그러므로 NPD 등의 유기 물질에 C<sub>60</sub>을 소량 도핑하였을 때 도펀트와 호스트간의 상호 작용으로 인한 물리적인 가교(physical crosslinking)를 형성하게 되는데 이것은 박막을 형성하는 분자가 근접한 분자끼리의 강한 인력을 형성해 박

막의 안정성과 전기적 특성 향상에 영향을 주게 된다.<sup>33</sup> 또한, C<sub>60</sub> 도핑 시, 금속전극과 유기물 계면 사이에 나타나는 에너지 장벽을 줄여 C<sub>60</sub>을 도핑하지 않았을 때 보다 정공 삽입효율이 향상되는 효과도 기대할 수 있다. 이것은 각각의 전극에서 주입되는 캐리어가 발광 층에서 재결합되어질 때 캐리어 수의 차이에 의한 여분의 캐리어(excess carrier)가 남는 것을 방지해 소자의 안정성이 향상되어지기 때문이다.<sup>33,34</sup> 본 연구에서는 C<sub>60</sub>이 도핑된 NPD 박막을 제조하여 박막의 조밀도를 높이고자 열처리를 하여 도폴로지 변화를 관찰하고, 정공 수송층인 NPD-C<sub>60</sub> 층과 정공 주입층인 PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)-poly(styrenesulfonate)) 층이 도입된 다층 유기발광소자를 제조하여, 소자의 전기적 특성 및 성능 향상에 대해 고찰하고자 한다.

## 실 험

**기판과 양극.** 본 연구에서는 평판 디스플레이에서 널리 사용되는 소다라임 유리기판에 indium-tin oxide(ITO)를 패터닝한 ITO 코팅 유리로 면 저항은 15 Ω/sq 이하이며, 미리 패터닝되어있는 것을 사용하였다. ITO의 표면 일 함수는 4.67 eV이고, 2~10<sup>-4</sup> Ω 이하의 전기저항과 3.3~4.3 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있다. 또한, 가시광선영역에서의 높은 광 투과성(80~90% 이상)을 가지고 있음으로 유기발광소자의 양극 전극으로 널리 사용된다.

**유기재료 및 음극.** ITO 층 위에 위치하는 정공 주입층의 재료로 PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))를, 그 다음 층인 정공 수송층의 재료로 NPD(*N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)를 각각 사용하였다. NPD의 유리전이온도(glass transition temperature: *T*<sub>g</sub>)는 95 °C, 녹는점(mp)은 280~282 °C, 분자량(*M*<sub>w</sub>)은 588.72, 분자식은 C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>이며, 사용된 재료의 분자 구조는 Figure 1에 나타내었다. 그리고, 소자 제작에서 음극 재료로는 3족의 금속으로 전기전도도가 뛰어나며 일 함수가 낮은 편에 속하는 알루미늄(3.74 eV)을 사용하였다. 이러한 알루미늄의 녹는점은 660 °C, 승화온도는



**Figure 1.** Chemical structures of NPD(*N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) and PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)).

2323 ℃로서 고온에서 증착이 일어난다.

패턴닝된 ITO 코팅 유리에 기관의 표면에 존재하는 유기물, 수분, 미세먼지를 사전에 충분히 제거하기 위하여 이소프로필 알코올, 아세톤, 에틸 알코올의 혼합 용매에 30분간 초음파 처리하고 80 ℃의 오븐에 1시간 동안 건조하였다. 그리고, PEDOT-PSS 스펀코팅시에 균일한 박막 형성을 위해 ITO 층을 Ar 상압 플라즈마로 약 15초간 표면 처리를 한다. PEDOT-PSS는 Baytron® P VP Al 4083 제품으로 고분자 함량은 1.3~1.7%의 푸른색 용액(용매: H<sub>2</sub>O)이며, 점도는 5~12 mPa·s이다. 또한, 비저항은 500 Ωcm로 전도도 2×10<sup>-3</sup> S/cm이다. 스펀 코팅기는 2000 rpm에서 운전되며 PEDOT-PSS 용액을 ITO 코팅 유리 위에 떨어뜨린 후 15초간 회전하게 된다. PEDOT-PSS 코팅 층은 건조기에서 2시간에 걸쳐 100 ℃에 도달시킨 후 100 ℃에서 1시간 동안 열처리 후 고분자 박막이 급속한 온도 변화에 따른 변형이 발생하지 않도록 5시간의 주기로 서서히 상온으로 온도를 떨어뜨린다. 다음 단계로, 150 W의 Ar+O<sub>2</sub> 상압 플라즈마로 15초간 표면 처리를 한다. 플라즈마로 표면 처리를 하면 벌크 성질을 바꾸지 않으면서도 고분자의 표면 특성을 바꾸어 물리적 결합력을 높일 수 있다.<sup>35</sup>

**진공 증착.** NPD 박막은 ULVAC VPC260 진공 증착기를 사용하여 증착하였으며 CRTM-6000 증착 조절기에 의해 증착 속도와 증착 두께를 정밀하게 조절하면서 모니터링하였다. 그리고, C<sub>60</sub>을 NPD 층에 도입하기 위해서 두 개의 히팅 보트를 준비하여 공증착을 수행하였다. NPD-C<sub>60</sub> 박막은 5×10<sup>-3</sup> Pa의 압력하에서 기관과의 거리를 10 cm로 고정하여 히팅 보트에 인가된 일정한 전압에 의해 가열하였다. 이때의 박막은 두께 60 nm, 증착 속도를 약 0.2 Å/s로 고정하였으며, CRTM-6000에 의해 실시간으로 증착 속도의 변화를 보면서 증착 층의 두께를 조절하였다. 이러한 진공 증착법으로 제조된 NPD:C<sub>60</sub> 층은 박막의 조밀도를 높이기 위해 NPD의 유리전이 온도인 95 ℃에서 1시간 동안 진공 속에서 열처리를 수행하였다.

**토폴로지 및 X-선 회절(XRD) 분석.** 증착된 박막의 표면 이미지와 제조된 박막의 토폴로지를 분석하기 위하여 원자탐침현미경(AFM, atomic force microscopy)을 사용하였다. 그리고, X-선 회절 분석기(XRD, X-Ray diffraction, X'pert PRO MRD)를 사용하여 증착된 박막의 분자 배열을 분석하였으며 주사범위는 2θ=5-80°, K-α(1.540598 nm) 선으로 측정되었으며, 음극은 Cu를 사용하였다.

**다층 소자의 전압-휘도 특성 측정.** 스펀 코팅에 의해 제조된 PEDOT-

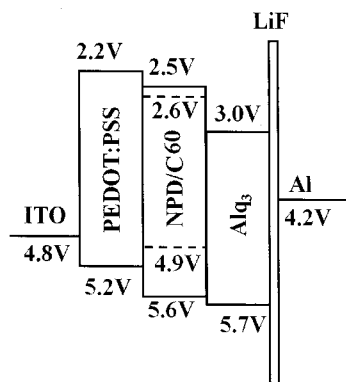
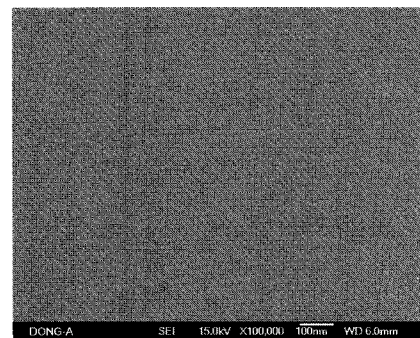


Figure 2. Configuration of a multi-layered OLED.

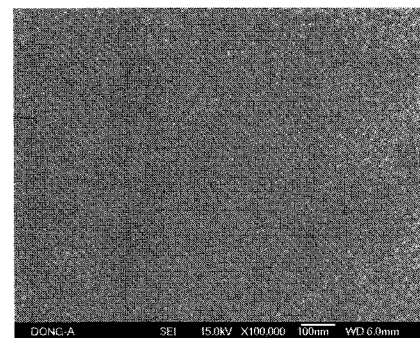
PSS 층과 진공 증착법으로 제조된 NPD-C<sub>60</sub> 층을 이용하여 ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/AL의 다층 소자를 제조하였으며, 소자는 정공 주입층으로 PEDOT-PSS(40 nm), 정공 수송층으로 NPD:C<sub>60</sub>(60 nm), 발광층인 Alq<sub>3</sub>(50 nm), LiF(1 nm), Al(100 nm) 층으로 구성되었다. 다층 소자의 전기적 특성은 멀티소스미터(Keithley 2400)를 사용하여 OPC-2100으로 측정하였다. 또한, 다층 소자의 전압-휘도 특성을 발광 측정기(optical spectrum analyzer, Optel 2100)로 측정하였다. Figure 2는 전압-휘도 특성 측정을 위해 제작한 다층 소자의 모식도이다.

### 결과 및 토론

**PEDOT-PSS 박막의 표면 처리와 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 토폴로지.** PEDOT-PSS 층은 스펀 코팅에 의해서 제조되며, 열처리 공정을 통하여 PEDOT-PSS 층 표면의 평탄화가 이루어진다. 이때, 100 ℃의 열처리 온도에서 5시간의 주기로 서서히 상온으로 온도를 떨어뜨려 코팅 막내의 잔류 응력을 제거하고, 박막 표면의 미세 파열이나 공극 형성을 제어하게 된다. 그런 다음 PEDOT-PSS 층을 플라즈마로 표면을 처리하고, 처리 전후의 표면 변화를 관찰한 SEM 이미지를 Figure 3에 보였다. 열처리 과정에 의하여 PEDOT-PSS 코팅 층은 매우 평탄한 표면을 가지며, 상압 플라즈마 처리를 거친 후 PEDOT-PSS 코팅 층 표면은 전체적으로 평탄하면서도 나노 크기의 미세한 돌기를 보이는 표면으로 변하여 표면 토폴로지가 변하였음을 확인하였다. 산소를 미량 포함하는 상압 플라즈마 사용에 의하여 PEDOT-PSS 층 표면의



(a)

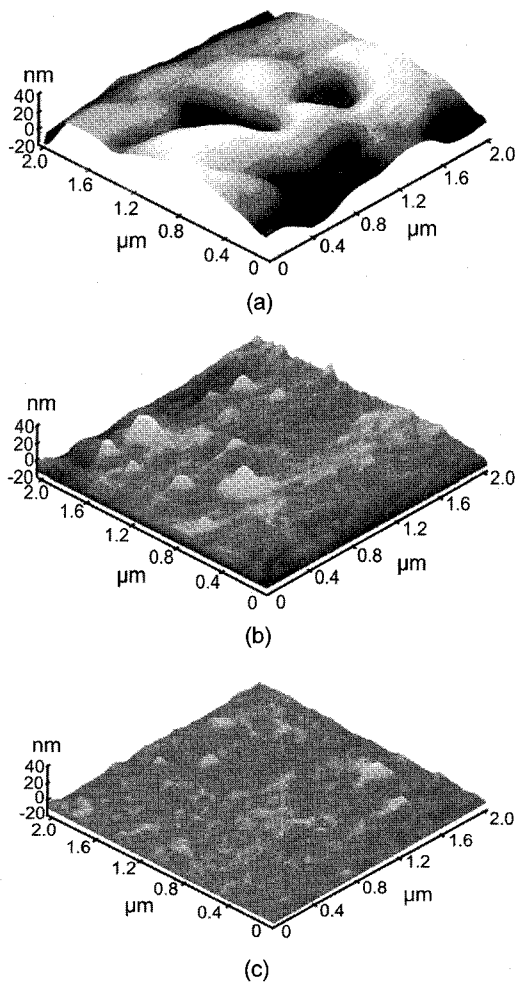


(b)

Figure 3. SEM images of PEDOT-PSS thin film: (a) PEDOT-PSS thin film as spin-coated; (b) PEDOT-PSS thin film as plasma-treated.

플라즈마 산화에 의한 손실을 최소화하면서 미세하게 거칠어지는 효과를 구현할 수 있었다고 판단된다.

플라즈마 표면 처리된 PEDOT-PSS 층 위에 진공 증착된 NPD 박막과 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 AFM 3차원 이미지를 Figure 4에 나타내었다. NPD 박막의  $R_{rms}$  값은 11.21 nm이며, C<sub>60</sub>이 10 wt% 도핑된 NPD-C<sub>60</sub> 박막의  $R_{rms}$  값은 5.38 nm로 나타났다. 또한, 열처리된 NPD-C<sub>60</sub> 박막의  $R_{rms}$  값은 1.88 nm로 적절한 열처리에 의해서 박막의 균일성이 더욱 향상되었다. C<sub>60</sub>이 유기 반도체 재료에 도핑되는 경우 유기 반도체 재료의  $\pi$ -결합과의 상호 작용으로 물리적인 가교 현상을 초래하여 박막의 안정성이 향상되는 효과가 있으며, 이러한 물리적인 가교 현상에 의해 분자간의 끌어 당기는 힘이 증가되어 박막의 조밀도와 균일성이 향상된 것으로 판단된다.<sup>33,34</sup> 또한, 도핑에 의하여 박막 내에서의 전하 이동도가 향상되는 것으로 관찰되었으며, 아울러 유기 분자간의 거리를 단축시키는 결과를 가져다 준다. 최근 발표에 의하면, C<sub>60</sub>의 도핑 wt%가 10-20% 범위에서 정공 이동도가 가장 우수한 것으로 관찰되었으며, 이것은 C<sub>60</sub>에 의한 분자간의 상호 인력의 증가로 유기 분자간의 거리를 단축시키는 결과를 가져 왔다.<sup>33,34</sup> 따라서, 본 연구에서는 C<sub>60</sub> 도핑을 10 wt%로 유지하였으며, 이러한 조건에서 제조

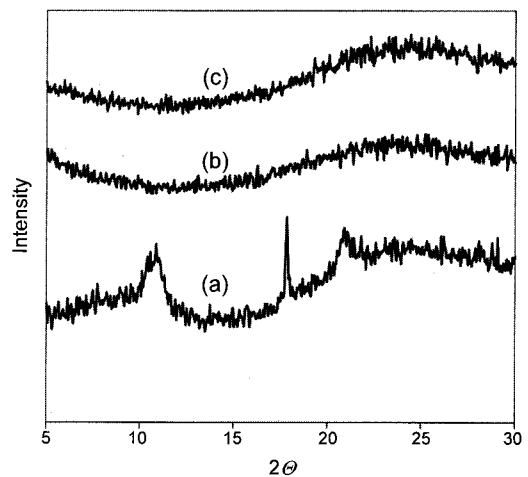


**Figure 4.** 3D AFM images of vacuum-deposited thin film: (a) NPD thin film as deposited; (b) NPD-C<sub>60</sub> thin film as deposited; (c) NPD-C<sub>60</sub> thin film treated with *in-situ* thermal annealing.

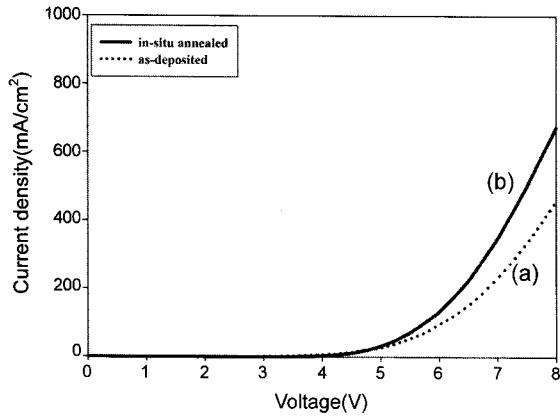
되어진 박막이 열처리에 의해서 박막의 형태학적 특성과 소자의 성능 향상에 미치는 영향을 추가적으로 고찰하고자 하였다. 유기 분자의 도핑에 의해서 기대할 수 있는 또 다른 효과는, Figure 4(b)에서 나타내듯이 박막의 표면을 매우 균일하면서 조밀하게 만든다. 이러한 도핑 특성을 가지는 유기 박막은 다층 소자의 적층 구조 내에서 계면간의 접촉을 원활하게 하는 것으로 판단된다.<sup>36-40</sup> 따라서, 본 연구에서 열처리에 의해서 제조된 박막은 더욱더 균일한 도핑 특성을 보여 주며, 소자에 도입되었을 경우 상대적으로 향상된 전하 이동도를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

**X-선 회절(XRD) 분석.** 진공 증착에 의해 제조된 C<sub>60</sub>, NPD-C<sub>60</sub> 박막의 XRD 결과를 Figure 5에 보였다. 수십 nm의 박막을 XRD로 분석하면 피크 감지가 어려울 수 있으므로 본 연구에서는 800 nm 두께의 박막으로 XRD 분석을 수행하였다. Figure 5(a)에 나타낸 C<sub>60</sub> 박막의 XRD 결과에서 전체적으로 4개의 주요 피크가 관찰되며, 그 때의 피크 위치는  $2\theta=20.904, 17.815, 10.9515, 10.4013$ 이다. 이 피크 모두 C<sub>60</sub> hcp 결정 구조를 보여주고 있으며,<sup>36</sup> 그 위치는 hcp<112>, hcp<110>, hcp<101>, hcp<002>이다. 이때의 hcp 단위 파라미터는  $a=1.002$  nm,  $c=1.636$  nm이다. 따라서, C<sub>60</sub> 박막의 경우 증착되면서 부분적으로 결정성 구조를 가지는 것으로 판단된다. C<sub>60</sub>이 10 wt% 도핑된 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 XRD 결과를 Figure 5(b)에 나타내었으며, 더 이상 결정성 구조가 관찰되지 않는다. 이것은 C<sub>60</sub> 분자가 NPD 분자들 사이에 분자 단위로 고르게 분산되어 있다는 것을 보여 준다. 또한, NPD-C<sub>60</sub> 박막을 열처리를 한 후의 XRD 결과를 Figure 5(c)에 나타내었으며, 마찬가지로 결정성 구조가 관찰되지 않았다. 이것은 NPD-C<sub>60</sub> 박막이 C<sub>60</sub> 유기분자를 포함하고 있어 결정형성에 제약요소(limiting factor)로 작용하는 것으로 보인다. 결과적으로, 정공 수송층에 C<sub>60</sub>을 도핑함으로써 NPD-C<sub>60</sub> 층은 박막의 표면이 균일한 매질을 형성할 뿐만 아니라 상대적으로 크기가 작은 C<sub>60</sub> 분자의 도핑으로 NPD 분자 사이에 C<sub>60</sub> 분자가 고르게 분산됨으로써 보다 향상된 전하의 이동으로 인한 주입 전류(injection currents) 상승 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

**다층형 소자의 전기적 및 휘도 특성.** 본 연구에서는 정공 수송층에



**Figure 5.** XRD analyses of vacuum-deposited thin films: (a) C<sub>60</sub> thin film as deposited; (b) NPD thin film as deposited; (c) NPD-C<sub>60</sub> thin film treated with *in-situ* thermal annealing.



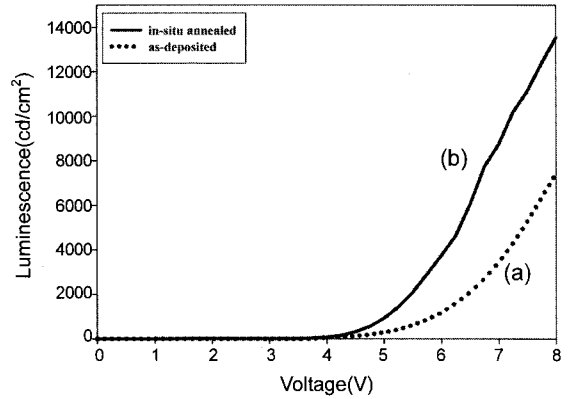
**Figure 6.** J-V characteristics of multi-layered OLEDs: (a) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al; (b) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>(*in-situ* annealed)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al.

**Table 1.** The Features of Multi-layered OLEDs

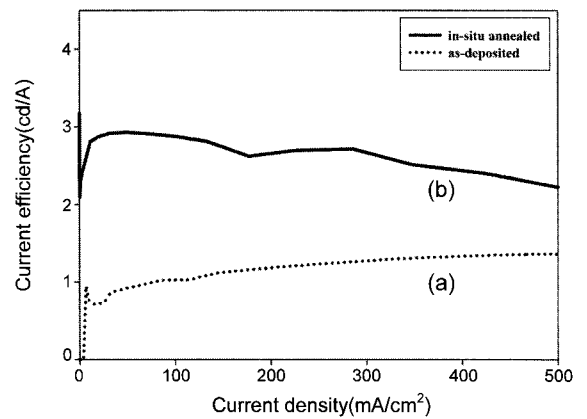
	Features	Device <sup>a</sup>	Device <sup>b</sup>
Structure	Cathode	Al(100 nm)	
	Buffer Layer	LiF(1 nm)	
	Emitting Layer	Alq <sub>3</sub> (50 nm)	
	Hole Transport Layer	NPD-C <sub>60</sub> (60 nm)	
	Hole Injection Layer	PEDOT-PSS(40 nm)	
	Anode	ITO	
Turn-on voltage		4.3 V	4.1 V
Current efficiency		Maximum: 1.4 cd/A at 500 mA/cm <sup>2</sup>	Maximum: 3.0 cd/A at 40 mA/cm <sup>2</sup>

<sup>a</sup>ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al. <sup>b</sup>ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>(*in-situ* annealed)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al.

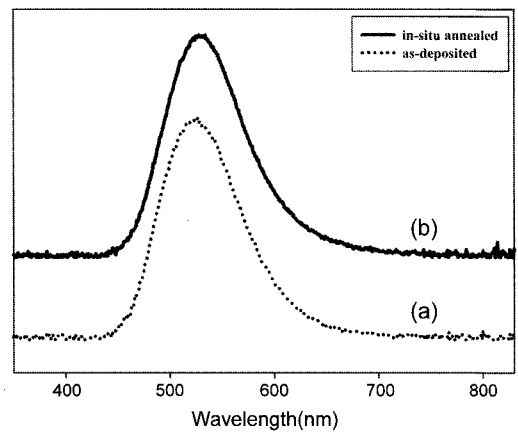
주입 전류의 상승효과를 기대하고자 열처리된 NPD-C<sub>60</sub> 층을 도입하여 다층 소자를 제조하고 소자의 전기적 및 효율 특성을 고찰하였다. 제조된 다층형 ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 유기발광 소자의 전기적 특성인 J-V(current density-voltage: 전류밀도-전압) 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 열처리된 NPD-C<sub>60</sub> 박막을 소자에 적용하였을 경우 Table 1에 정리한 바와 같이 소자의 개시 전압은 차이를 보이지 않았으나, 전류 밀도도 약 47% 증가되는 경향이 관찰되었다. 이러한 경향은 열처리에 의해서 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 조밀도와 표면 균일성이 더욱 향상된 결과에 의한 것으로 판단되며, 박막 내에서의 전하 이동도가 향상되어 결과적으로 전류 밀도가 증가한 것으로 판단된다. 또한, 소자의 휘도-전압 및 소자 효율 특성을 Figure 7과 8에 각각 도시하였다. 소자의 전류밀도-전압 특성 경향과 동일하게 열처리된 NPD-C<sub>60</sub> 박막이 도입된 소자에서 상대적으로 향상된 휘도-전압 및 소자 효율 특성을 나타내었으며, 열처리 전후 대비 각각 80%, 25% 가량 향상되었다. 또한, Figure 9에 주파수 특성 결과를 나타내었으며, C<sub>60</sub> 도핑 및 박막의 열처리에 의해서 EL 스펙트럼의 특성 변화가 없음을 확인하였다. 본 연구에서 제조된 소자의 전반적인 특성을 Table 1에 정리하였으며, 전류 효율은 최고 전류 효율 값을 표시하고, 이 최고 전류 효율 값 각각 다른 전류 밀도 값에서 나타나므로 전체 전류 밀도에 대한 평균값을 추가로 표시하였다.



**Figure 7.** L-V characteristics of multi-layered OLEDs: (a) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al; (b) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>(*in-situ* annealed)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al.



**Figure 8.** Current efficiency characteristics of multi-layered devices: (a) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al; (b) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>(*in-situ* annealed)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al.



**Figure 9.** EL spectrum of multi-layered devices: (a) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al; (b) ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>(*in-situ* annealed)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al.

### 결론

C<sub>60</sub>이 10 wt% 도핑된 NPD-C<sub>60</sub> 박막을 사용하여 ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 유기발광소자를 제조하였으며, NPD-C<sub>60</sub>

박막의 열처리에 의하여 전류 밀도-전압 특성 및 소자 효율이 향상되는 경향이 관찰되었다. 이러한 경향은 C<sub>60</sub> 도핑과 열처리에 의해서 NPD-C<sub>60</sub> 박막의 조밀도와 표면 균일성이 더욱 향상되어 전하 이동을 수월하게 하여 전류 밀도를 증가시키고 결과적으로 소자의 전류 효율을 높인 것으로 판단된다. 본 연구에서 PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub> 층을 도입한 ITO/PEDOT-PSS/NPD-C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/AI 유기발광소자를 제조하였을 때, NPD-C<sub>60</sub> 층의 열처리에 의하여 소자의 휘도와 전류 효율이 동시에 향상되었다.

**감사의 글:** 본 연구는 국제과학기술협력재단(K20601000004-08E0100-00430)과 Brain Korea 21 프로젝트의 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

- C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature (London)*, **395**, 151 (1998).
- B. P. Rand, J. Xue, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124902 (2005).
- S. E. Shaheen, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- S. M. Schultes, P. Sullivan, S. Heutz, B. M. Sanderson, and T. S. Jones, *Mater. Sci. Eng. C*, **25**, 858 (2005).
- J. Drechsel, B. Maennig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Thin Solid Films*, **451**, 515 (2004).
- D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 81 (2003).
- V. Tripathi, D. Datta, G. S. Samal, A. Awasthi, and S. Kumar, *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 2901 (2008).
- J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124903 (2005).
- G. Hadziioannou and P. F. van Hutten, Editors, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2000.
- G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- P. Peumans, V. Bulović, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650 (2000).
- P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, and A. Kraft, *J. Chem. Soc.*, **1**, 3225 (1992).
- S. H. Askari, S. D. Rughooputh, and F. Wudl, *Synth. Met.*, **29**, 129 (1989).
- K. L. Brandon, P. G. Bently, D. D. C. Bradley, and D. A. Dunmur, *Synth. Met.*, **91**, 305 (1997).
- E. S. Jung, E.-H. Cho, and P.-J. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 548 (1998).
- M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, and H. S. Soliman, *Opt. Laser Tech.*, **35**, 523 (2003).
- Y. Yuan, D. Grozea, and Z. H. Lu, *J. Appl. Phys.*, **86**, 143509 (2005).
- K. P. Krishnakumar and C. S. Menon, *Mater. Lett.*, **48**, 64 (2001).
- S. Yanagiya, S. Nishikata, G. Sazaki, A. Hoshino, K. Nakajima, and T. Inoue, *J. Cryst. Growth.*, **254**, 244 (2003).
- F. Padinger, R. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003).
- J. J. Dittmer, R. Lazzaroni, P. Leclere, P. Moretti, M. Granstrom, K. Petritsch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, J. L. Bredas, H. Rost, and A. B. Holmes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 53 (2000).
- W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, and G. Hadziioannou, *Thin Solid Films*, **438**, 403 (2002).
- W. Geens, S. E. Shaheen, B. Wessling, C. J. Brabec, J. Poortmans, and N. S. Sariciftci, *Org. Electron.*, **3**, 105 (2002).
- T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, and R. Andriessen, *Synth. Met.*, **138**, 243 (2003).
- M. Drees, K. Premaratne, W. Graupner, J. R. Hefflin, R. M. Davis, D. Marciu, and M. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4607 (2002).
- G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17**, 66 (2005).
- M. I. Boamfa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, H. Engelkamp, and R. J. M. Nolte, *Physica B*, **294**, 343 (2001).
- Z. G. Ji, K. W. Wong, P. K. Tse, R. W. M. Kwok, and W. M. Lau, *Thin Solid Films*, **402**, 79 (2002).
- C. Giebeler, H. Antoniadis, Donal D. C. Bradley, and Y. Shirota, *J. Appl. Phys.*, **85**, 1608 (1999).
- B. J. Chen, X. W. Sun, T. K. S. Wong, X. Hu, and A. Uddin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 063505 (2005).
- J. Y. Lee and H. K. Jang, *J. Appl. Phys.*, **88**, 183502 (2006).
- Y. Yuan, S. Han, D. Grozea, and Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093603 (2006).
- A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication - From Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- 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).
- D. S. Kang and Y. S. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 506 (2007).
- S. Oh, D. S. Kang, D. W. Park, and Y. S. Choe, *Sol. State Phen.*, **124**, 427 (2007).
- S. Oh, Y. S. Cho, D. W. Park, and Y. S. Choe, *Macromol. Sym.*, **249**, 8 (2007).
- Y. S. Choe, S. Y. Park, D. W. Park, and W. H. Kim, *Macromol. Res.*, **140**, 38 (2006).