

교류 전압 구동에 의한 유기 발광 소자의 발광 특성 연구

권오태, 김태완^a

홍익대학교 정보디스플레이공학과

Light-Emission Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes Driven by Alternating Current

Ow-Tae Kwon and Tae-Wan Kim^a

Department of Information Display Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea

(Received June 27, 2016; Accepted September 22, 2016)

Abstract: Electrical and optical properties of the AC voltage driven organic light-emitting diodes were investigated by measuring the electroluminescence of the device. Device structure of ITO(170 nm)/TPD(40 nm)/Alq3(60 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm) was manufactured using a thermal evaporation. Sinusoidal and square-type AC voltage was applied to the device using a function generator. Amplitude of the applied voltage was 9.0 V, and a frequency was varied from 50 Hz to 50 kHz. Electroluminescence out of the device was measured in a Si photodetector simultaneously with the applied voltage together. An intensity and a delayed residual luminescence from the device were depended on the frequency of the sinusoidal voltage. It is thought to be due to a contribution of the capacitive nature in the equivalent circuit of the device. An electron mobility was estimated using a time constant obtained from the luminescence of the device driven by the square-type AC voltage.

Keywords: AC-OLED, Alternating current, Sinusoidal wave, Square wave, Charge recombination

1. 서 론

유기 발광 소자는 액정 디스플레이와 다르게 자체 발광하는 특성을 가지고 있기 때문에 초박형 제품 제작이 가능하며 명암비와 시야각이 우수하다. 그리고 유기 재료의 휘 수 있는 특성으로 인하여 플렉서블 형태의 디스플레이 및 조명에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [1,2].

일반적으로 유기 발광 소자는 정류성을 가지고 있기 때문에 순방향 바이어스의 직류 전압으로 구동시킨다.

그러나 직류 전압 하에서 사용하게 되면 전극과 유기 발광층 재료의 전하 운반자의 이동도 차이에 의해서 접촉 계면에서의 공간 전하 축적과 벌크 내부에서의 잔류하는 산화 및 환원 상태의 축적, 그리고 전극의 금속 원자 침투에 의한 소광 지역(quenching site) 형성 등의 문제가 발생하여 소자의 효율이 저하된다 [3]. 이런 문제점은 유기 발광 소자에 교류 전압을 인가해주는 방법을 통해 완화시킬 수 있다.

교류 구동 방법은 주기적으로 역방향 바이어스 전압을 소자에 인가한다. 따라서 앞서 기술한 직류 구동 소자의 문제점들이 완화되어 소자의 안정성과 수명을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다 [4,5]. 또한, 가정용 공급 전원인 교류 전압을 직류 변환기 없이 사용할 수 있으므로 전력 손실 방지와 제품 디자인 단순화를 동시에 만족시킬 수 있을 것이다 [6,7].

a. Corresponding author; taekim@hongik.ac.kr

본 논문에서는 교류 전압 구동에 의한 유기 발광 소자의 발광 특성을 규명하기 위하여 주파수에 따른 전기 발광 특성 변화를 관찰하여, 소자의 성능 및 수명 향상을 위한 교류 적용 기술에 기여하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 소자 구조

주파수별 교류 전압 인가에 따른 소자의 발광 특성을 알아보기 위해서 진공 열 증착 방식으로 유리 기판 위에 ITO(170 nm)/TPD(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)의 구조로 소자를 제작했다. Indium-tin-oxide (ITO)가 증착된 유리 기판은 폭이 5 mm가 되도록 왕수로 식각한 후 에탄올, 아세톤, 탈염수의 순서로 50°C 분위기에서 각각 20분씩 초음파 세척하여 준비했다. N, N'-diphenyl-N, N'-di(m-tolyl)-benzidine (TPD)는 정공 수송층으로, tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq₃)는 전자 수송층 및 발광층, Lithium fluoride (LiF)는 전자 주입층으로 사용하였다. 상부 전극으로 사용한 aluminium (Al)은 ITO와 직교하는 형태로 폭이 3 mm가 되도록 증착했다. 2×10^{-5} torr의 진공도 분위기에서 유기물의 경우 0.5~1.0 Å/s, LiF는 0.1~0.3 Å/s, Al은 10~20 Å/s의 속도로 각각 증착하여 소자를 제작하였다.

2.2 전기적·광학적 측정 방법

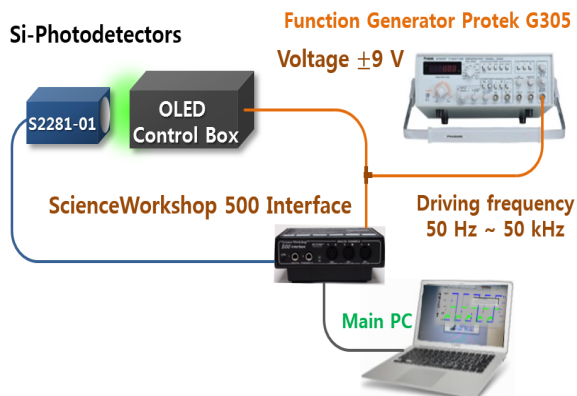


Fig. 1. Schematic for measuring electrical and optical properties of organic light-emitting diodes driven by AC voltages.

그림 1은 교류 전압 유기 발광 소자의 전기적·광학적 특성 평가 실험 시스템을 나타낸 개략도이다. 소자에 함수 발생기 Protek G305를 이용하여 사인형의 교류 전압을 인가하고, 소자로부터 방출된 전기 발광은 실리콘 광센서에서 감지하여 전압 신호로 변환된 뒤, 인가전압과 함께 ScienceWorkshop 500 Interface 또는 오실로스코프를 통해 측정했다. 인가전압은 진폭을 9 V로 고정하고, 주파수를 50 Hz에서 1 kHz까지 단계적으로 변화시켜 가면서 시간에 따른 전기 발광 세기 변화의 특성을 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 교류 전압을 인가한 소자의 시간에 따른 인가전압 및 전기 발광 세기의 변화를 나타내었다. 인가 교류 전압의 진폭은 9 V이며, 주파수는 50 Hz와 200 Hz를 인가하였다.

그림 2(a)를 보면, 크게 두 가지의 특이점을 관찰할 수 있다. 첫 번째는 인가전압과 전기 발광 사이의 시간 차이이며, 두 번째는 전기 발광이 상승하여 봉우리까지 걸리는 시간 T_i 보다 봉우리에서 전기 발광이 소멸하는 데 걸리는 시간 T_r 이 더 길기 때문에 나타난 전기 발광의 좌우 비대칭성이다.

그림 2(b)를 통해 200 Hz의 주파수에서 시간에 따른 전기 발광의 변화를 살펴볼 수 있다. 소자의 구동 전압은 전기 발광이 나타나기 시작하였을 때의 전압을 의미한다. 그리고 측정된 전기 발광과 인가전압 사이에서 시간 지연이 나타난 것을 확인할 수 있다.

전기 발광 세기는 봉우리를 기준으로 좌우의 형태가 각각 비대칭적이다. 이를 정량적으로 분석하기 위해 반치폭(FWHM)을 T_r 과 T_i 로 나눈 후, 비율 T_r/T_i 를 구하여 비대칭성을 확인하였다. 교류 전압이 감소하면서 구동 전압과 같아질 때, 전기 발광은 소멸하는 것이 아니라 여전히 발광이 지속되는 것을 확인할 수 있다. 이때 측정된 전기 발광을 잔류 전기 발광(residual EL)이라 한다. 그림 2에서 나타난 현상을 이용하여 시간 지연(time delay)과 좌우 비대칭 비율 정도(asymmetric ratio)를 구할 수 있다.

주파수 변화에 따라 시간 지연과 최대 전기 발광 세기, 잔류 전기 발광, 그리고 비대칭 비율이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해 주파수에 따른 각각의 변화를 그림 3에 나타내었다.

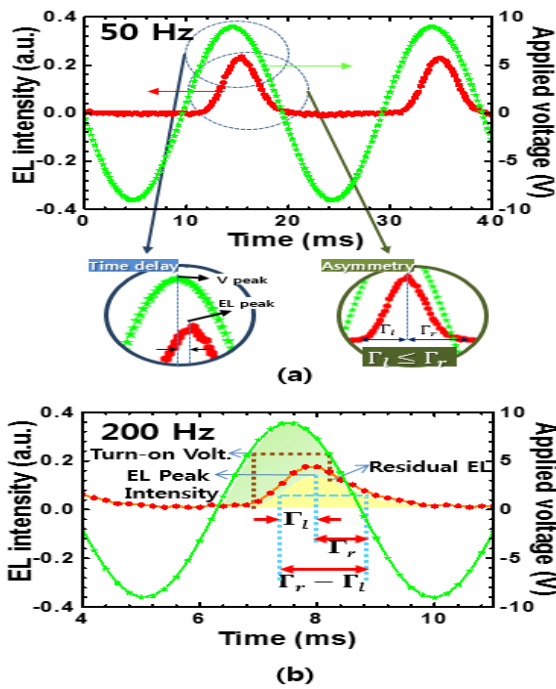


Fig. 2. Time-dependent electroluminescent intensity (red) and sinusoidal applied voltage (green) at the frequencies of (a) 50 Hz and (b) 200 Hz AC voltage in organic light-emitting diodes.

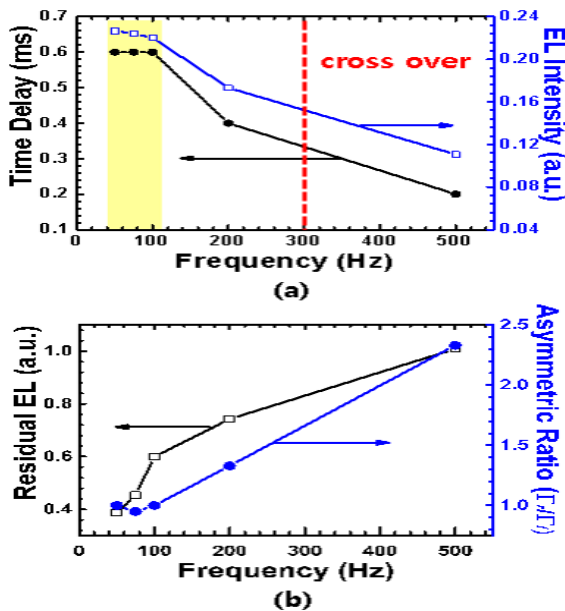


Fig. 3. Frequency-dependent (a) time-delay and electroluminescent intensity, and (b) residual electroluminescence and asymmetric ratio.

그림 3(a)는 인가전압과 전기 발광 사이의 시간 지연과 전기 발광 세기를 나타내었다. 이 때 전기 발광 세기는 봉우리 값을 기준으로 나타내었으며, 정확한 비교를 위하여 10개 이상 봉우리 값을 선택하여 평균을 낸 값을 이용하였다.

인가 주파수가 100 Hz 이하일 때 인가전압과 전기 발광의 시간 지연은 0.6 ms로 일정하게 나타났으며, 전기 발광 세기 또한 변화의 폭이 작았다. 그러나 약 300 Hz 이후의 주파수 영역에서 시간 지연 효과와 전기 발광 세기는 크게 감소하였으며, 유사한 거동을 보인다. 이 주파수 영역 부근에서 발광 메커니즘의 크로스오버 변화가 일어나는 것을 알 수 있다. 금속 재료와 달리 유기 발광층 내에서 전하의 이동은 산화 및 환원 반응의 연속적인 발생으로 이루어지기 때문에 비교적 느린 속도로 전하 운반자가 이동한다.

따라서 전기 발광은 축전기의 특징인 충전 및 방전 형태를 나타내며, 이는 유기 발광 소자의 등가 회로를 통해서 확인할 수 있다. 일반적으로 유기 발광 소자의 등가 회로는 축전기와 저항이 병렬 연결된 회로와 전극의 저항이 직렬 연결된 형태로 표현한다. 이 등가 회로를 통하여 유기 발광 소자는 용량성 성질을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 인가 주파수가 증가할수록 유기 발광 소자의 저항 성분에 비해 축전기 성분의 기여가 상대적으로 커진다. 축전기 성분의 기여가 커질수록 전기 발광 세기가 감소하는 것으로 보아, 발광에 기여하는 성분은 저항 성분임을 알 수 있다. 주파수가 증가할수록 인가전압의 주기가 짧아지게 되며 빠른 시간 내에 순 방향 바이어스에서 역방향 바이어스로 전압이 변하게 된다. 유기 발광층 내의 전하 이동 속도는 인가전압의 크기와 주파수의 영향을 받기 때문에 고주파수 영역에서 전하 운반자의 주입이 제한되어 들뜸자 형성이 어려워지게 된다. 그리고 고주파수 영역에서 용량성 효과에 의하여 발광에 영향을 주는 저항 성분의 기여가 낮아지기 때문에 전기 발광 세기가 줄어드는 것으로 판단된다.

그림 3(b)는 잔류 전기 발광과 전기 발광의 좌우 비대칭 비율 정도를 나타내었다. 100 Hz 이하에서 좌우 비대칭 비율의 정도는 1:1에 가깝다. 그러나 고주파수 영역으로 이동할수록 전기 발광의 비대칭성이 증가하며, 약 300 Hz의 주파수에서 비대칭 비율 정도가 크게 증가한다. 잔류 전기 발광 또한 비대칭 비율 정도와 유사한 거동을 보인다. 50 Hz에서는 잔류 전기 발광이 비교적 낮지만, 500 Hz에서는 약 2배가량 증가한다. 따라서 500 Hz에서는 역방향 바이어스 인가 구간 동

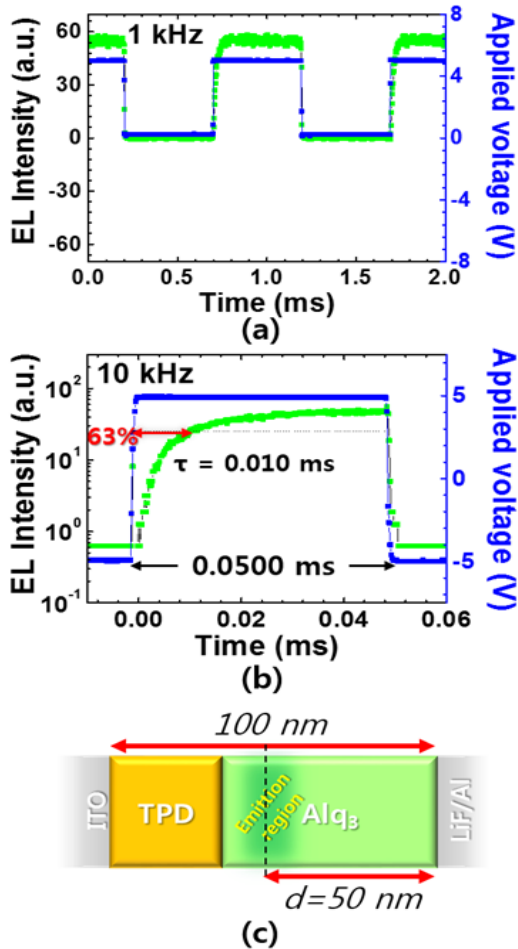


Fig. 4. Time-dependent electroluminescent intensity and applied square-type voltage at (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, and (c) schematic device structure.

안에도 잔류 전기 발광에 의해 지속적으로 발광상태가 유지되고, 고주파수의 빠른 전압 교반 주기에 따라 빠르게 순방향 바이어스가 인가되기 때문에 전기 발광의 세기가 0으로 떨어지지 않는 것으로 해석할 수 있다. 이는 교류 전압이 인가되었을 때 주파수에 따라서 소자의 밝기 변화는 있으나 지속적으로 발광을 하고 있는 것을 의미한다.

이와 같은 결과를 보았을 때, 구동 전압 이후의 전압에서 전하 운반자가 주입 및 수송 과정을 거쳐서 재결합하기까지 전하의 충분한 충전 시간이 필요하다. 인가전압의 봉우리 값 이후 전압의 크기는 감소하지만, 발광층에 남아있는 전하에 의해서 발광이 유지된다. 그

리고 곧바로 순방향 바이어스의 전압이 인가되기 때문에 전압의 크기가 감소함에 따라 비교적 완만하게 전기 발광의 세기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서 전기 발광의 비대칭성과 잔류 전기 발광은 주파수가 증가할수록 전하 운반자가 전압의 변화에 빠르게 반응하지 못하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. 그림 3(a)에서 확인했듯이, 사인형 교류 전압을 인가하였을 때 주파수 증가에 따른 전기 발광 세기의 감소 경향은 유기 발광층 내부에서의 전하 운반자 이동도에 영향을 받게 된다. 이는 사각형의 전압 경우도 마찬가지이다. 사각형의 교류 전압을 인가하였을 때 주파수에 따른 전기 발광 세기의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)는 1 kHz, 그림 4(b)는 10 kHz에서의 시간에 따른 전기 발광 세기와 인가 사각형 전압이다. J. Huang 그룹은 소자의 두께와 교류 전압을 인가할 때의 시간에 따른 전기 발광 세기의 변화를 통해 전하 운반자의 이동도를 계산했다 [8]. 그림 4(c)는 본 연구에서 사용한 소자의 개략도를 나타내었다. 그림 4(b)에서 볼 수 있듯이 소자로부터 나오는 전기 발광 세기가 순방향 바이어스 하에서는 충전하는 모습을 보이며, 역방향으로 바이어스가 바뀌면 곧 바로 전기 발광 세기가 사라지는 것을 보여준다. 순방향 바이어스가 시작되면 전기장이 유기 발광층 전체에 형성되고, 내부에 잔류하는 전자와 정공이 만나면서 곧바로 전기 발광 세기가 증가하기 시작한다. 곧이어 음극과 양극에서 주입되는 전하 운반자들이 발광층의 중심으로 이동하고, 이는 곧 전자-정공 재결합으로 이어져 전기 발광 세기 증가에 참여한다. 일정한 시간이 흐르면 소자의 전기 발광 세기는 주입되는 전하 운반자들에 의해 안정한 값으로 유지되는데, 이때부터 소자의 발광 세기는 주입된 전하 운반자들에 의해 결정 및 유지되는 것으로 볼 수 있다.

안정한 전기 발광 세기가 나타나기 위해서는 주파수가 10 kHz보다 낮아야 하며, 이 이상의 주파수에서는 안정한 전기 발광 세기에 도달하기 전에 역방향 바이어스가 시작된다. 순방향 바이어스가 시작되는 지점의 시간을 기준으로 안정한 전기 발광 세기의 63%가 될 때까지의 시간을 주입-재결합 발광이 충분히 이루어지기까지 필요한 최소 시간으로 간주하여 시간 상수 τ 로 그래프 안에 표현했다. 이 시간 상수 값을 전극으로부터 주입된 전자-정공 쌍이 발광층 중심까지 이동하여 재결합되는 데 걸리는 시간으로 간주할 수 있으며, 순방향 전압을 V 로, 전자가 소자의 중심으로 이동하기까지의 거리를 d 라 하면, 전자의 유동 속력 v , 전기장 E 및 이동도 μ 는 다음과 같다.

$$v = \frac{d}{t} = \frac{50 \text{ nm}}{0.01 \text{ ms}} = 5 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad (1)$$

$$E = \frac{V}{L} = \frac{5 \text{ V}}{100 \text{ nm}} = 5 \times 10^7 \text{ V/m} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{v}{E} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ m/s}}{5 \times 10^7 \text{ V/m}} \\ &= 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 L 은 유기물층의 두께이다. 이는 비슷한 소자 구조를 가진 Hoon그룹의 이동도인 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 유사한 값이다 [9].

역방향 바이어스가 시작되면, 각 전하의 주입이 멈추고, 재결합을 유도하는 전기장의 방향도 바뀌기 때문에 즉각적으로 전기 발광 세기가 0으로 떨어진다.

4. 결론

본 연구에서는 교류 전압 유기 발광 소자의 최적 구동 주파수를 찾고, 발광 특성을 분석하기 위해 전기 발광 세기 변화를 인가 교류 전압과 함께 비교하였다. 전기 발광 세기 진폭은 구동 주파수가 100 Hz보다 낮은 조건에서는 큰 변화가 관찰되지 않았고, 그 이상의 주파수 조건에서 크게 감소하는 모습을 보였다. 약 300 Hz 부근에서 큰 변화가 일어나며, 이는 발광 메커니즘의 크로스오버에 의한 것으로 간주된다. 이는 유기 발광층 내부의 전하 운반자 이동에 필요한 시간보다 주파수의 유효 전압 인가 구간이 짧아 나타나는 것으로 볼 수 있다.

따라서 본 연구에 사용된 소자는 100 Hz 이하의 주파수 환경에서 구동될 때 가장 좋은 발광 특성을 얻을 수 있다. 100 Hz 이하에서 0.6 ms의 시간 지연 효과는 소자의 용량성 효과에 의한 것으로서, 주파수가 높아짐에 따라 감소한다. 전기 발광 세기의 비대칭 정도는 100 Hz 이하에서 1의 값으로 전기 발광 세기 그래프의 좌우 형태가 1:1에 가까우나, 고주파수로 갈수록 커지게 된다. 잔류 전기 발광 또한 고주파수로 갈수록 증가된다.

고주파수 환경에서는 교류 전압 하에서도 소자로부터 연속적인 전기 발광 세기가 측정되며 이는 역방향 바이어스 상태에서 소자의 발광이 끝나기 전에 순방향 바이어스가 인가되어 발광을 지속하는 것으로 해석된다. 소자의 전기 발광 세기가 주파수 증가에 따라 감소하는 경향을 바탕으로 펄스형 교류 전압에서의 전기 발광 세기 변화 그래프를 이용해 전하 이동도를 계산하였다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

- [1] T. Tsujimura, *OLED Display Fundamentals and Applications* (Wiley, New York, 2012) p. 1-20. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118173053.ch1>]
- [2] H. Jung, Y. I. Park, B. J. Kim, and J. W. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 247 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1061>]
- [3] D. Liu, F. Teng, Z. Xu, S. Yang, S. Quan, Q. He, Y. Wang, and X. Xu, *Solid. State. Commun.*, **137**, 391 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2005.12.007>]
- [4] S. Y. Liu, J. H. Chang, I. W. Wu, and C. I. Wu, *SCIENTIFIC REPORTS*, **4**, 7559 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep07559>]
- [5] M. Fröbel, S. Hofmann, K. Leo, and M. C. Gather, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 071105 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4865928>]
- [6] M. Fröbel, T. Schwab, M. Kliem, S. Hofmann, K. Leo, and M. C. Gather, *LSA*, **4**, e247 (2015).
- [7] J. H. Seo, J. H. Kim, and S. H. Ju, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 104 (2014).
- [8] J. Huang, Z. Xu, S. Zhao, S. Li, X. Feng, P. Wang, and Z. Zhang, *Measurement*, **43**, 295 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2009.11.001>]
- [9] H. Park, D. S. Shin, H. S. Yu, and H. B. Chae, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 202103 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2734386>]