

소자 구조에 따른 형광 OLED의 Impedance 특성

공도훈 · 주성후[†]

대진대학교 신소재공학과

Impedance Characteristics of Fluorescent OLED with Device Structure

Do-Hoon Kong and Sung-Hoo Ju[†]

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 11159, Republic of Korea

(Received July 24, 2017 : Revised October 26, 2017 : Accepted November 14, 2017)

Abstract To study the impedance characteristics of a fluorescent OLED according to the device structure, we fabricated Device 1 using ITO / NPB / Alq₃ / Liq / Al, Device 2 using ITO / 2-TNATA / NPB / Alq₃ / Liq / Al, and Device 3 using ITO / 2-TNATA / NPB / SH-1:BD / Alq₃ / Liq / Al. The current density and luminance decreased with an increasing number of layers of the organic thin films in the order of Device 1, 2, 3, whereas the current efficiency increased. From the Cole-Cole plot at a driving voltage of 6 V, the maximum impedance values of Devices 1, 2, and 3 were respectively 51, 108, and 160 Ω just after device fabrication. An increase in the impedance maximum value is a phenomenon caused by the charge mobility and the resistance between interfaces. With the elapse of time after the device fabrication, the shape of the Cole-Cole plot changed to a form similar to 0 or a lower voltage due to the degradation of the device. As a result, we were able to see that an impedance change in an OLED reflects the characteristics of the degradation and the layer.

Key words OLED, fluorescence, impedance, current-voltage-luminance, elapsed time.

1. 서 론

유기전계발광소자(Organic light-emitting diodes: OLEDs)는 우수한 디스플레이 화질과 높은 시장 잠재력으로 광범위하게 연구되고 있다.^{1,2)} 유기전계발광소자의 효율향상은 전력 소모를 감소시키기 위한 핵심 기술로, 효율향상을 위하여 전극으로부터 주입된 전자와 정공의 불균형 해소가 중요하다.²⁾ 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)은 수십 나노미터 활성층의 전하 운반자 수송 특성을 평가할 수 있고,³⁾ 물질의 전기적 특성 및 전극과의 계면 분석에 효과적인 방법이다.⁴⁾ 또한 임피던스 분광법은 단층 유기 반도체 박막부터 다층 구조의 OLED까지 적용될 수 있고, 소자의 수명과 고장뿐만 아니라 전하 운반자 수송 메커니즘 해석에도 사용되어 왔다.⁵⁾ 임피던스 분광법은 RC(Resistance Capacitance)구동 회로에서 임피던스 벡터를 실수 임피던스 요소(Re Z)에 대응

하여 허수 임피던스 요소(Im Z)로 도식하게 되면 반원 형태의 임피던스 곡선이 나오게 되는데 이것이 Cole-Cole plot이다.^{4,6)}

본 연구에서는 NPB(N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) / Alq₃(Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium)의 2층 구조를 기본 구조로 하고, 계면에서의 영향 및 에너지 준위에 의한 변화를 분석하기 위하여 정공 주입층과 발광층을 추가하는 3가지 구조의 형광 OLED를 제작하여 경과 시간에 따른 특성 변화를 연구하였다. 유기 박막층의 변화와 경과 시간에 따른 OLED의 특성을 분석하기 위하여 전류-전압-휘도(I-V-L)와 임피던스 스펙트럼을 측정하였다. 임피던스 스펙트럼 측정에 의한 Cole-Cole plot을 전류-전압-휘도 특성과 연계하여 비교 분석하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : sunghooju@daejin.ac.kr (S.-H. Ju, Daejin Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

면저항 $10 \Omega/\square$ 의 ITO(Indium tin oxide)가 증착된 유리 기판 위에 열 기상 증착 방법으로 1.0×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 유기물은 1.2 \AA/s , Liq는 0.5 \AA/s , Al은 2.5 \AA/s 의 증착 속도로 박막을 증착하여 OLED를 제작하였다.

Fig. 1은 소자의 두께를 동일하게 제작한 3 가지 구조의 형광 OLED에 대한 물질과 두께를 나타낸 것이다. Device 1은 ITO, 150 nm/NPB, 90 nm/Alq₃, 70 nm/Liq (8-Hydroxyquinolinolitolithium), 1 nm/Al, 100 nm 구조로 제작하였고, Device 2는 ITO, 150 nm/2-TNATA(4,4-tris(2-naphthylphenyl)-aminotriphenylamine), 60 nm/NPB, 30 nm/Alq₃, 70 nm/Liq, 1 nm/Al, 100 nm 구조로 제작하였다. Device 3은 ITO, 150 nm/2-TNATA, 60 nm/NPB, 30 nm/SH-1 : 1 vol.% BD, 30 nm/Alq₃, 40 nm/Liq, 1 nm/Al, 100 nm 구조로 제작하였다. 제작한 OLED의 급격한 변화를 방지하기 위해 음극층 위에 NPB를 보호층으로 100 nm 증착하였다. OLED 소자를 발광시키기 위하여 양극에 (+) 전압을 인가하고, 음극에 (-) 전압을 인가하는 전원 인가장치로 Keithley 2400을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 발광 스펙트럼은 Photo Research사의 PR-650 Spectrascan을 사용하여 측정하였다. 임피던스 스펙트럼은 컴퓨터 제어 프로그래밍이 가능한 KEYSIGHT사의 E4990A를 사용하여 측정하였다. 임피던스 측정을 위한 DC 인가전압은 최대 10 V, 최소 -10 V로 설정하였고, 전압 변화는 0 V부터 2 V 간격으로 변화시켜 8 V까지 측정하였다. 주파수는 20 Hz에서 2 kHz의 범위로 설정하여 전압에 따라 측정하였다. 임피던스 스펙트럼의 측정은 교류 신호 500 mV의 진폭으로 진행하였고, 모든 측정은 별도의 전압 인가 없이 습도 40 %인 실온에서 보관하며 24 시간의 간격을 두고 진행하였다.

Al (100 nm)	Al (100 nm)	Al (100 nm)
Liq (1 nm)	Liq (1 nm)	Liq (1 nm)
Alq ₃ (70 nm)	Alq ₃ (70 nm)	Alq ₃ (40 nm)
NPB (90 nm)	NPB (30 nm)	SH - 1 : BD (1 vol.%, 30nm)
ITO (150 nm)	2-TNATA (60 nm)	NPB (30 nm)
Glass	ITO (150 nm)	2-TNATA (60 nm)
Device 1	Device 2	Device 3

Fig. 1. Structure of fluorescent OLEDs.

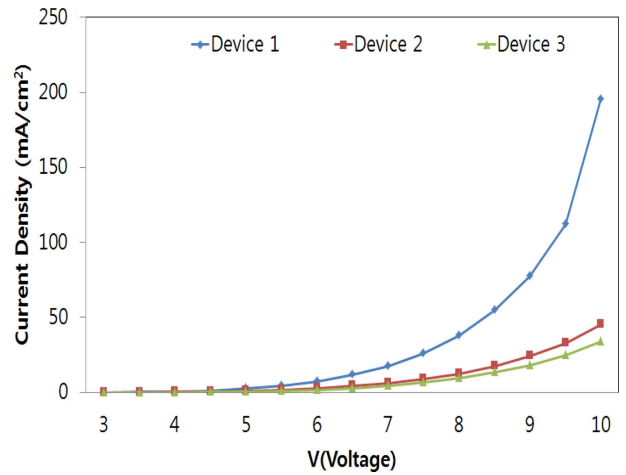


Fig. 2. Current density vs. applied voltage characteristics for fluorescent OLEDs.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 3 가지 구조로 제작한 형광 OLED의 인가전압에 대한 전류밀도를 나타낸 것이다. 인가전압 6 V일 때 Device 1의 전류밀도는 7.3 mA/cm^2 , Device 2는 2.6 mA/cm^2 , Device 3은 1.5 mA/cm^2 을 나타내었다. 소자를 구성하는 유기박막의 층수가 적은 Device 1의 전류밀도가 높고, 유기박막의 층수가 많은 Device 3의 전류밀도는 낮은 경향을 나타내었다. Device 1, 2에서 NPB와 2-TNATA의 정공 이동도는 각각 3.0×10^{-4} , $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로⁷⁾ NPB와 비교하여 2-TNATA의 정공 이동도가 낮고 유기물 층의 수가 증가하여 계면의 수가 증가함에 의하여 Device 2에서 전류밀도가 낮아지는 것으로 판단된다. Device 2와 비교하여 Device 3의 유기물 층 두께는 160 nm로 동일 하지만 발광층이 추가되어 계면의 수가 증가함에 따라 저항이 증가하여 전류밀도가 감소하는 것으로 판단된다. 유기물 층의 총 두께가 160 nm

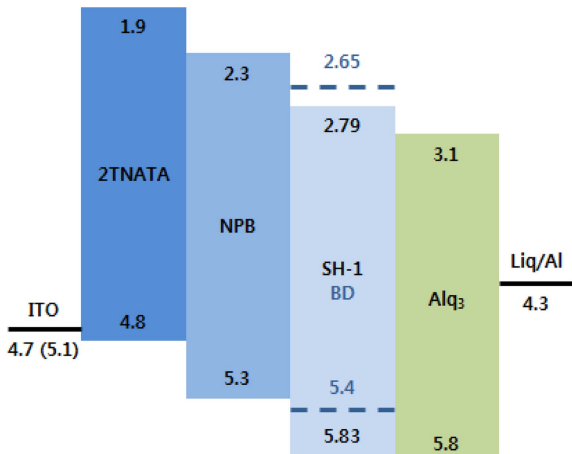


Fig. 3. The energy levels for fabricated OLEDs.

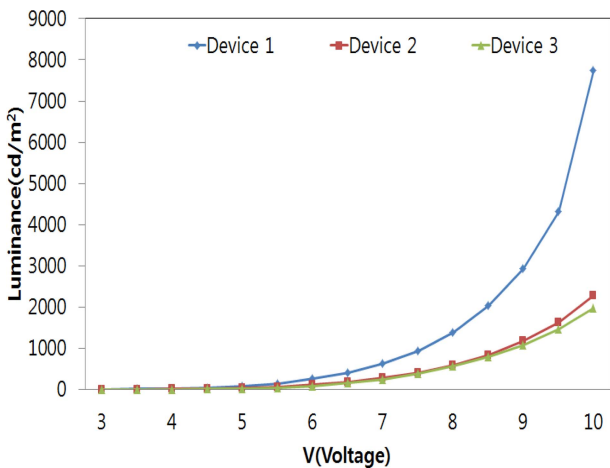


Fig. 4. Luminance vs. applied voltage characteristics for fluorescent OLEDs.

로 동일하나 각 소자의 전류 밀도가 다르게 측정 되는 것은 정공이나 전자의 이동도 차이와 적층되는 유기물의 계면에 의하여 나타난 현상으로 판단된다.

Fig. 3은 제작한 OLED의 에너지 준위를 나타낸 것이다. ITO의 일함수는 4.7 eV이나 표면처리를 하면 약 5.1 eV가 되는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ Device 1을 구성하는 NPB의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 5.3과 2.3 eV, Alq₃의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 5.8과 3.1 eV이다. Device 2에서 추가된 2-TNATA의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 4.8과 1.9 eV로 알려져 있다.⁹⁾ Device 1은 ITO의 일함수와 NPB의 HOMO 준위 차이가 약 0.2 eV이나, Device 2는 2-TNATA의 HOMO 준위와 NPB의 HOMO 준위 차이가 0.5 eV로 정공이 주입되는 장벽의 높이가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 Device 1과 비교하여 Device 2에서 소자에 주입된 전류밀도가 급격히 감소하는 원인은 정공 주입의 에너지 장벽 증

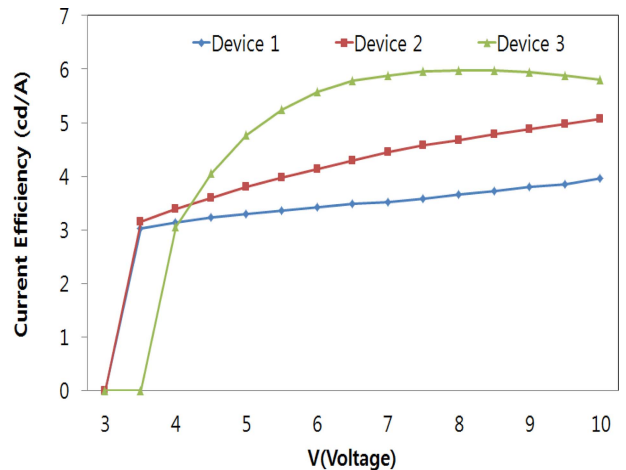


Fig. 5. Current efficiency vs. applied voltage characteristics for fluorescent OLEDs.

가, 2-TNATA 층에 의한 이동도 감소 및 계면 형성에 의한 것으로 설명할 수 있다. Device 3에서 발광층과 전자 수송층의 에너지 준위는 5.83, 5.8 eV로 전자 수송층의 HOMO 준위가 낮은 것을 확인할 수 있다. Device 2와 비교하여 Device 3에서는 0.53 eV로 0.03 eV의 에너지 장벽이 증가하고 계면 형성에 의하여 전류밀도가 소량 감소하는 것을 설명할 수 있다.

Fig. 4는 3 가지 구조로 제작한 형광 OLED의 인가전압에 대한 발광휘도를 나타낸 것이다. 인가전압 6 V일 때 Device 1의 발광 휘도는 249.6 cd/m², Device 2는 108.6 cd/m², Device 3은 85.5 cd/m²을 나타내었다. Device 1이 Device 2, 3과 비교하여 높은 휘도를 나타내는 것은 Fig. 2에서 소자에 주입된 전류밀도가 Device 2, 3에 비해 Device 1이 월등히 높아 그 결과로 높은 휘도를 나타내는 것이다. Device 3은 Device 1, 2와 비교하여 소자에 주입된 전류밀도가 낮아 발광휘도도 낮은 값을 나타내었다. 발광 휘도 1 cd/m²을 나타내는 문턱전압은 Device 1, 2에서는 3.5 V, Device 3에서는 4 V로 총 유기박막의 두께가 동일하여도 소자를 구성하는 유기박막의 층수가 증가할수록 문턱전압이 증가하고 전류밀도와 휘도는 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5는 3 가지 구조로 제작한 형광 OLED의 인가전압에 대한 전류발광효율을 나타낸 것이다. 전류발광효율은 Device 1 보다는 Device 2가, Device 2 보다는 Device 3이 높은 전류발광효율을 나타내어, 유기박막을 구성하는 층의 수가 증가할수록 전류발광효율은 증가하였다. Device 1은 정공 수송 물질로 NPB만을 사용하여 정공 이동도와 전자수송 및 발광 물질인 Alq₃의 전자 이동도 차이에 의하여 소자에 주입된 전류량은 많으나 효율적인 재결합을 이루지 않아 낮은 전류발광효율을 나

타낸 것이다. Device 2는 NPB보다 정공 이동도가 낮은 2-TANTA를 정공 주입층으로 사용하여 주입된 전류 밀도는 감소하나 정공과 전자의 불균형이 해소되어 Device 1에 비하여 전류발광효율이 증가한 것으로 판단된다. Device 3은 유기층의 수가 증가하여 Device 2보다 전류 밀도와 발광휘도가 감소하지만 발광층에 의한 재결합 확률의 증가에 의하여 발광휘도의 감소가 전류밀도의 감소보다 적기 때문에 전류 효율이 높게 나타나는 것이다.¹⁰⁾

Fig. 6은 OLED의 인가전압에 따른 Cole-Cole plot을 나타낸 것이다. Fig. 6(a, b)는 각각 인가전압이 0, 2 V에서의 Cole-Cole plot을 나타낸 것으로 비교적 큰 반원 형태를 나타내었다. Fig. 6(c, d)는 인가전압 4, 6 V에서의 Cole-Cole plot을 나타낸 것으로 인가전압이 증가함에 따라 반원의 크기가 감소하였다. 전원을 인가하지 않은 Fig. 6(a)에서 반원이 끝나는 부분의 실수 임피던스 값(Re Z)은 Device 1, 2, 3의 경우 각각 5,521, 8,895, 9,876 Ω을 나타내었다. 2층 구조인 Device 1의 실수 임피던스 값이 가장 적고, 3층 구조인 Device 2에서 실수 임피던스 값이 크게 증가하였으며, 4층 구조인 Device 3에서 실수 임피던스 값은 더욱 증가하였다. Fig. 6(b) 인가전압 2 V의 경우 반원이 끝나는 부분의 실수 임피던스 값은 Device 1, 2, 3의 경우 각각 5,197, 8,977, 10,203 Ω으로 Fig. 6(a)의 인가전압 0 V에서와 유사한 값을 나

타내어 문턱전압 이하인 0, 2 V에서 실수 임피던스 값은 유사하였다. Fig. 6(c, d)는 실수 임피던스의 최댓값이 Device 1, 2, 3의 경우 4 V에서 각각 310, 600, 1,315 Ω, 6 V에서는 51, 108, 160 Ω으로 인가전압이 증가할수록 임피던스의 값이 감소하였다. 유기막의 층수가 2 층으로 구성되어 구조가 단순한 Device 1의 임피던스 값이 적고, 유기막의 층수가 4 층으로 구성된 Device 3의 임피던스 값이 큰 것을 알 수 있다. Device 1에 정공 주입층인 2-TNATA를 추가한 Device 2는 정공이동도의 감소와 계면의 증가 및 계면에서의 에너지 차이에 의하여 임피던스 값이 급격히 증가한 것으로 판단된다. 또한 Device 2에 발광층인 SH-1 : 1 vol.% BD를 추가한 Device 3은 유기층 계면의 증가와 계면에서의 에너지 차이에 의하여 임피던스 값이 소량 증가하는 것으로 판단된다. 인가전압이 증가함에 따라 임피던스 값이 감소하는 것은 높은 인가전압에 의하여 전극에서 주입된 전자와 정공이 유기물 층 사이의 에너지 장벽을 쉽게 극복하여 이동하기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. Device 1, 2, 3 순으로 유기막 층 수의 증가에 의하여 임피던스 값이 증가하여 그 결과로 Fig. 2의 동일한 인가전압에서 주입된 전류밀도가 Device 1, 2, 3 순으로 감소하고, 결합하지 못한 과잉 전류를 줄일 수 있어 전류 발광효율이 Fig. 5와 같이 Device 1, 2, 3 순으로 증가하

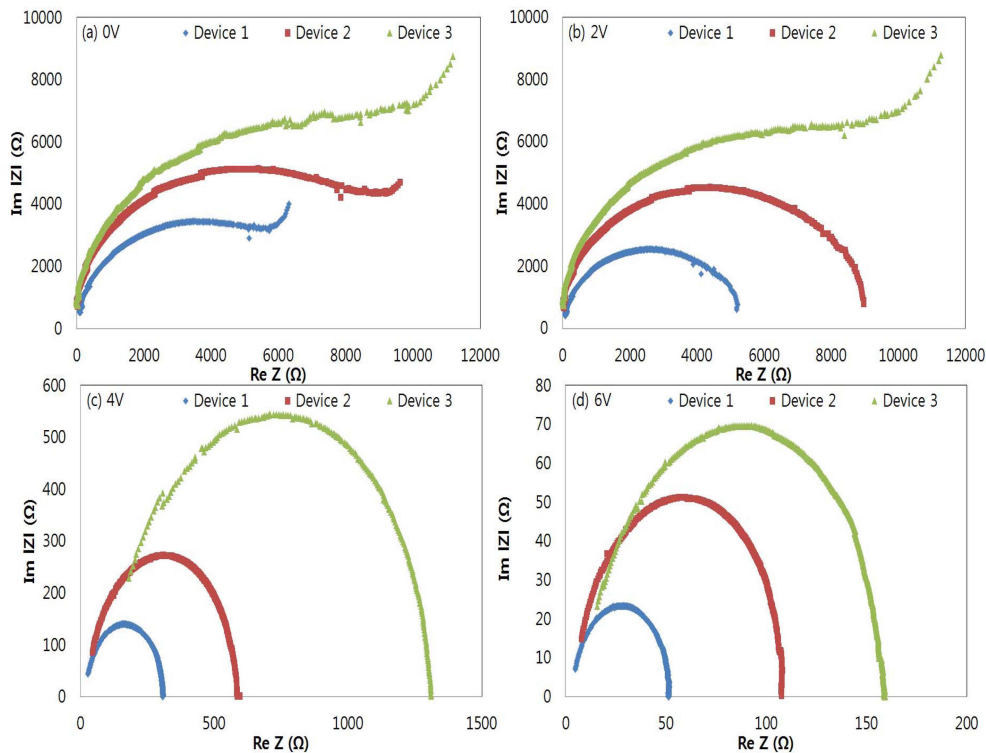


Fig. 6. Cole-Cole plot for fluorescent OLEDs with applied voltage: (a) 0 V, (b) 2 V, (c) 4 V, and (d) 6 V.

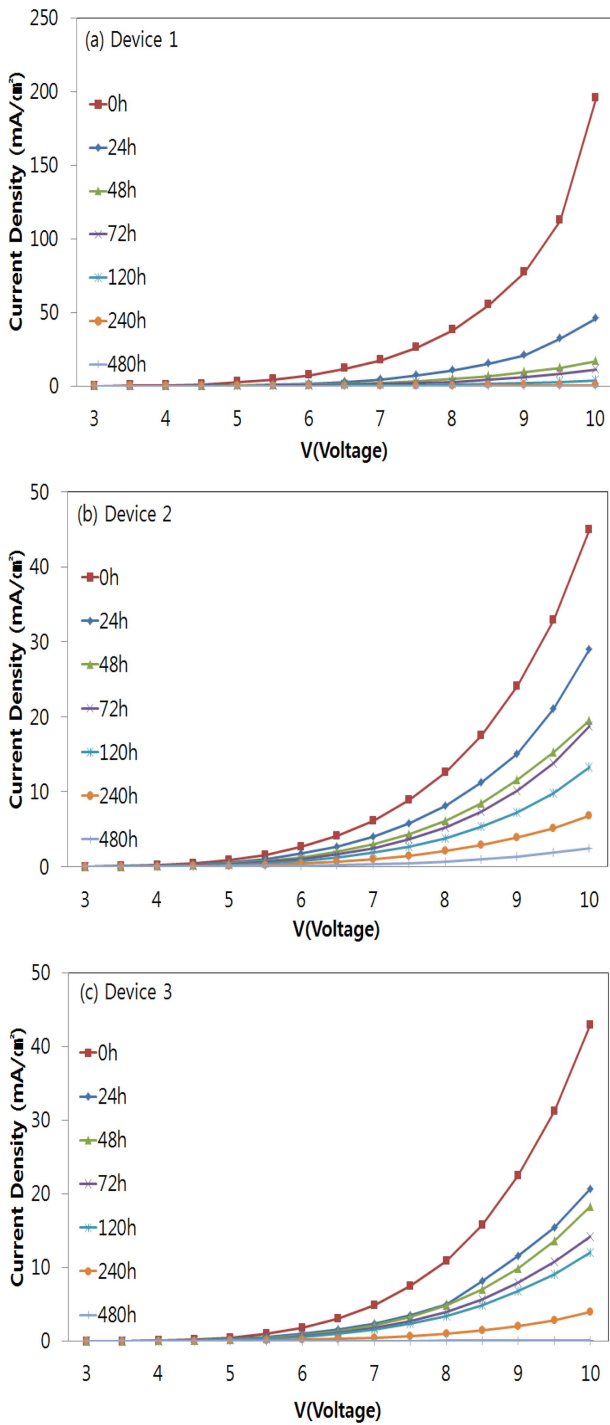


Fig. 7. Current density vs. applied voltage characteristics for fluorescent OLEDs according to elapsed time: (a) Device 1, (b) Device 2, and (c) Device 3.

는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 7(a-c)는 Device 1, 2, 3의 경과 시간에 따른 OLED의 인가전압에 대한 전류밀도를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 Device 1의 전류밀도 그래프이다. 소자 제작

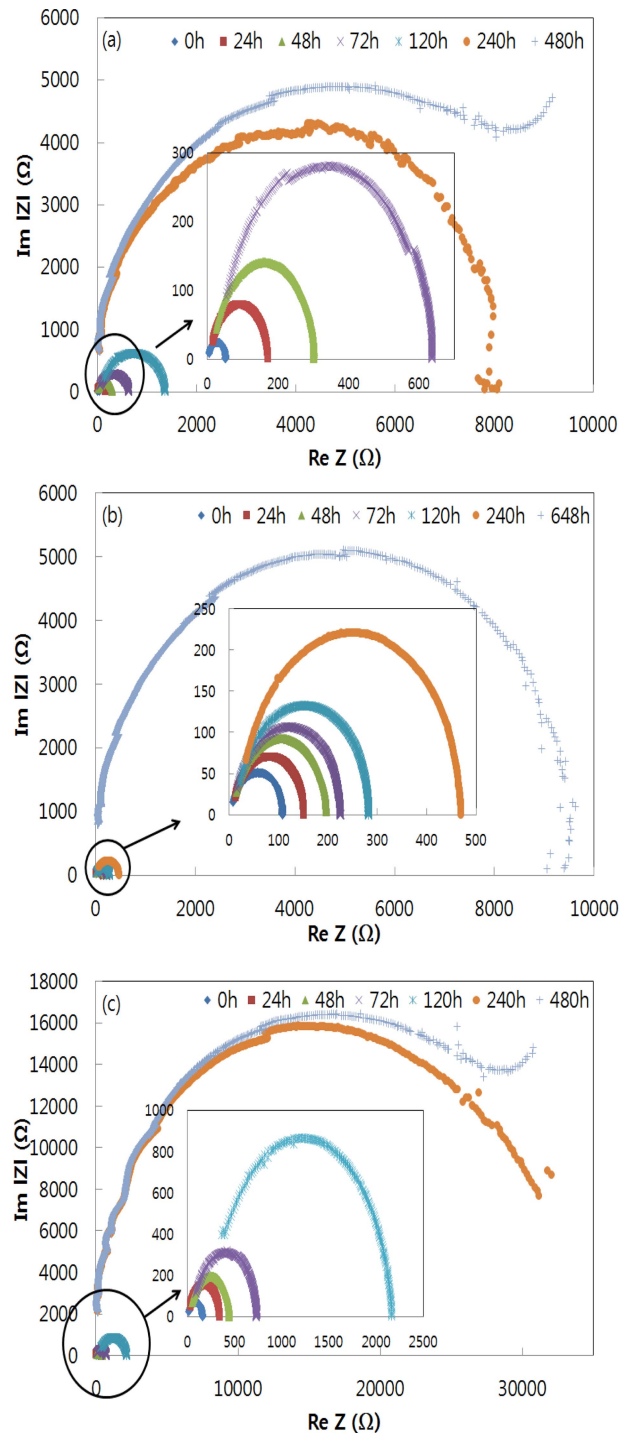


Fig. 8. Cole-Cole plot for fluorescent OLEDs according to elapsed time: (a) Device 1, (b) Device 2, and (c) Device 3.

직후 6 V에서 7.3 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었고, 24, 48, 72, 120, 240 시간 후에는 각각 1.6, 0.8, 0.5, 0.1, 0 mA/cm²으로 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7(b)는 Device 2의 전류밀도 그래프로 인가전압 6 V에서 소자 제작 직후의 전류밀도는 2.6 mA/cm²를 나

타내었고, 24, 48, 72, 120, 240, 480 시간 후에는 각각 1.7, 1.2, 1, 0.7, 0.4, 0.1 mA/cm²로 Device 1에 비해 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7(c)는 Device 3의 경과 시간에 따른 전류 밀도로 소자 제작 직후 6 V에서 1.8 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었고, 24, 48, 72, 120, 240, 480 시간 후에는 1.0, 0.8, 0.7, 0.5, 0.2, 0.005 mA/cm²를 나타내었다. 따라서 경과 시간에 따른 전류밀도는 Device 1이 가장 급격히 감소하고, Device 2가 가장 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과로부터 Device 1이 열화가 가장 빨리 진행되고 Device 2의 열화가 가장 완만하게 진행되는 것을 알 수 있다.

Fig. 8(a-c)는 Device 1, 2, 3의 인가전압 6V에서 경과 시간에 따른 Cole-Cole plot을 나타낸 것이다. Device 1, 2, 3에서 공통적으로 시간이 경과함에 따라 방사형으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. Device 1에서는 480 시간이 경과한 후 0 V와 비슷한 형태를 나타내었다. Device 2에서는 648 시간이 경과한 후 인가전압 0, 2 V와 비슷한 실수 임피던스 최대값을 나타내었으나 0 V의 형상에는 도달하지 않았다. 즉, 648 시간에도 열화에 의한 임피던스의 변화가 진행 중임을 알 수 있다. Device 2는 Device 1에 비하여 열화가 천천히 진행되었는데 이러한 원인은 Device 2에서 2-TNATA의 낮은 정공이동도와 2-TNATA와 NPB 사이의 계면 형성으로 저항이 증가하여 소자에 주입된 전류밀도가 감소하여 열화가 완화된 것이고, 2-TNATA의 유리전이온도가¹¹⁾ 110 °C로 NPB의 유리전이온도¹²⁾ 95 °C 보다 높아 물질의 안정성이 뛰어나 나타난 현상으로 판단된다. Device 3에서는 480 시간이 경과한 후 0 V와 비슷한 형태를 나타내어 Device 2와 비교하여 열화가 빠르게 진행되었다. 이러한 원인은 발광층으로 사용된 SH-1:BD 물질 자체의 불안정성과 정공 수송층(NPB)과 발광층(SH-1:BD), 발광층(SH-1:BD)과 전자 수송층(Alq₃) 사이에서 형성된 계면의 영향에 의한 현상으로 판단된다. Fig. 7과 Fig. 8에서 시간이 경과함에 따라 열화가 나타나는 전류 밀도 변화와 임피던스 변화가 유사한 경향을 나타내어 임피던스의 변화에 의하여 소자의 열화 특성을 확인할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 형광 OLED의 다양한 구조에 따른 임피던스 특성을 알아보기 위해 Device 1은 ITO (150 nm)/NPB (90 nm)/Alq₃ (70 nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm), Device 2는 ITO (150 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (30

nm)/Alq₃ (70 nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm), Device 3은 ITO (150 nm)/2-TNATA (60 nm)/NPB (30 nm)/SH-1:BD (30 nm)/Alq₃ (40 nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm) 구조로 3 종류의 형광 OLED를 제작하였다. 소자 제작 직후 전류밀도 및 휘도는 Device 1이 가장 높았고, Device 2, Device 3의 순서로 점차 낮아졌다. 전류 효율은 Device 3이 가장 좋은 경향을 나타내었는데 이는 발광 층에서의 청색 형광 모체와 청색 형광 활성제의 영향이다. 소자 제작 직후 임피던스의 값은 Device 3이 가장 높게 나타났다. 이는 계면이 많아질수록 계면 사이의 저항과 각 유기물의 정공 이동도 때문에 임피던스 값이 증가 하는 것이라 판단된다. 경과 시간에 따른 각 적층 구조의 전류 밀도에서 Device 1은 가장 많은 전류가 소자에 주입되어 급격한 열화가 진행되어 전류밀도가 급격히 감소하고, 임피던스 값이 급격히 증가하게 된다. Device 2, 3은 상대적으로 주입된 전류가 적어 열화가 완만하게 진행되어 전류밀도가 비교적 천천히 감소하고 임피던스 값도 완만하게 증가한다.

References

1. Qi Zhang, Xizowen Zhang and Bin Wei, *Optik*, **126**, 1595 (2015).
2. E. K. Nam, H. Park, K. Park, M. R. Moon, S. Sohn, D. Jung, J. Yi, H. Chae and H. Kim, *Thin Solid Films*, **517**, 4131 (2009).
3. X. W. Zhang, B. J. Mo, L. M. Liu, H. H. Wang, D. T. Chang, J. W. Xu, H. Wang and B. Wei, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 1460 (2014).
4. G. Chauhan, R. Srivastava, P. Tyagi, A. Kumar, P. C. Srivastava and M. N. Kamalasanan, *Synth. Met.*, **160**, 1422 (2010).
5. Y. H. Park and Y. M. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **13**, 336 (2013).
6. S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi and H. Naito, *Org. Electron.*, **12**, 1364 (2011).
7. D. R. Evans, H. S. Kwak, D. J. Giesen, A. Goldberg, M. D. Halls and M. Oh-e, *Org. Electron.*, **29**, 50 (2016).
8. G. Y. Kim, J. S. Oh, E.-H. Choi, G. S. Cho, S. O. Kang and J. W. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, **11**, 171 (2002).
9. C.-S. Park, D.-H. Kong, J.-H. Kang, S.-H. Yun and S.-H. Ju, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **48**, 115 (2015).
10. J.-H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **17**, 1341 (2004).
11. J. Y. Lee, J.-Y. Park, S.-H. Min, K.-W. Lee and Y. G. Baek, *Thin Solid Films*, **515**, 7726 (2007).
12. H. Chen, C.-H. Gao, Z.-Q. Jiang, L. Zhang, L.-S. Cui, S.-J. Ji and L.-S. Liao, *Dyes Pigments*, **107**, 15 (2014).