

ITO/Alq₃/Al 구조 유기 발광 소자의 유전분극 현상의 연구

論 文

57-1-12

A Study on the Dielectric Polarization of ITO/Alq₃/Al Structure Organic Light-emitting Diodes

吳容喆[†] · 申喆基^{*} · 金忠熾^{**}

(Yong-Cheul Oh · Cheol-Gi Shin · Chung-Hyeok Kim)

Abstract - We have investigated dielectric polarization in organic light-emitting diodes using 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃) as an electron transport and emissive material. We analyzed the dielectric polarization of organic light-emitting diodes using characteristics of impedance and equivalent circuit of ITO/Alq₃/Al. Impedance characteristics was measured complex impedance Z and phase θ in the frequency range of 1×40 Hz to 1×10^8 Hz. We obtained complex electrical conductivity, dielectric constant, and loss tangent ($\tan\delta$) of the device at room temperature. And, we obtained the equivalent circuit of ITO/Alq₃/Al through analyzing dielectric constant and dielectric loss tangent. From these analyses, we could interpret a conduction mechanism and dielectric polarization.

Key Words : OLEDs, Alq₃, Dielectric loss tangent ($\tan\delta$), Polarization

1. 서 론

21세기 급격한 변화의 정보화 사회는 20세기의 단순 정보의 배열과 정리, 보관의 의미의 정보화에서 새로운 가치 창출의 기능을 더한 새로운 산업으로 재창조되었다. 이러한 기능을 담당하는 도구로 디스플레이 산업이 중심적인 산업으로 각광받고 있다. 수동적 정보이용 수단의 음극선관(CRT, cathode ray tube)의 한계는 최근 액정 표시 소자(LCD, liquid crystal display)나 유기 발광 소자(OLED, organic light-emitting diodes) 등 박막 디스플레이가 능동적 디스플레이로 대두되고 있으며 이 중 유기발광소자는 제조비용, 발광 구동전압, 시야각 등의 장점을 바탕으로 차세대 디스플레이로 주목 받고 있다.

유기 발광 소자는 단분자 유전체를 이용해 1987년 Tang[1] 등에 의해 개발된 이래 많은 연구자들의 연구가 이루어져 현재 실용화되었지만, 아직 다른 디스플레이 소자와의 특별한 비교 우위를 점하고 있지는 못한 상황이다. 이는 소자의 안정성과 수명, 전도 메커니즘 등이 명확하게 규명되지 못한 결과라 여겨진다.

유전체란 어떤 물체에 정전계를 인가하였을 때 유전분극 현상이 일어나는 물질을 말한다. 이러한 유전분극 현상은 유전체 내의 분극특성과 전기전도 특성을 보여주는데, 분극 특성은 유전체 내의 고유한 분자구조에 따른 주파수 특성을 보여주게 되고, 이는 전기전도 특성에 중요한 영향을 끼치게

된다[2]. 따라서 유기 발광 소자의 기초 물성 및 전기전도 메커니즘에 대한 연구의 필요성이 대두 되어 임피던스 분석을 통해 유기 발광 소자의 전기 전도 특성과 주파수, 전압, 온도, 두께 의존성을 살펴볼 수 있었다[3,4].

임피던스는 유전체에 bias 전압을 인가하고 주파수에 따른 전기적인 특성을 살펴보는 방법으로 오래된 역사를 가지고 있으며[5], 유기 발광 소자에 관한 임피던스 연구는 고분자를 중심으로 활성화되어 몇몇 연구 결과를 가지고 있다 [6,7]. 하지만 고분자를 이용한 임피던스 연구에 비해 단분자의 임피던스 분석의 사례는 상대적으로 빈약하고, 연구 또한 최근 국내 연구자를 중심으로 몇몇 논문들이 발표되었으나 [8], 아직은 고분자 유기 발광 소자에 비해 참고할만한 논문이 적은 상황이다. 따라서 본 논문은 유기 발광 소자에서 ITO/Alq₃/Al 구조에서 대표적인 녹색 발광 유기물인 Alq₃ 임피던스 분석을 통해 소자의 물리적 특성을 파악하고, ITO/Alq₃/Al 유기발광소자의 등가 회로 모형을 제안하여 이에 대한 분석을 통해 유전율, 유전분극 현상 해석을 통해 유기발광소자의 기초 물성을 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 소자 제작

본 연구에서 사용된 소자는 ITO/Alq₃/Al 구조로 유전분극 현상을 연구하기 위하여 발광층으로 사용된 Alq₃의 두께를 150 nm로 제작하였다. 이것은 유기 발광 다이오드의 전압 인가에 따른 파괴를 고려한 것이다.

Alq₃와 Al은 베이스 압력 5×10^{-6} Torr의 진공도에서 각각 열 증착시켰다. 발광 면적은 ITO 너비(5 mm)와 cathode 너비(3 mm)의 곱으로 15 mm²이다. 그림 1은 실험에 사용된 유기 발광 소자의 구조이다.

[†] 교신저자, 正會員 : 光云大學校 電氣工學科 · 工博

E-mail : ycoh00@kw.ac.kr

^{*} 正會員 : 富川大 디지털産業電子科 專任講師 · 工博

^{**} 正會員 : 光云大學校 教養學部 教授 · 工博

接受日字 : 2007年 11月 12日

最終完了 : 2007年 12月 10日

Cathode로 사용된 Al은 pellet 타입으로 텅스텐 보트에서 두께는 150 nm, 폭 3 mm로 열 증착 하였다.

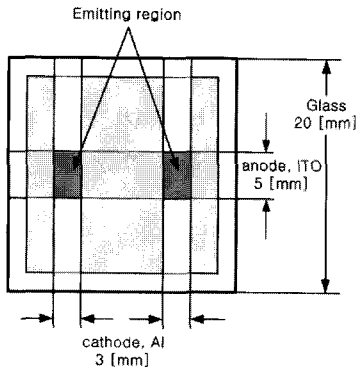


그림 1 실험에 사용된 유기 발광 다이오드의 구조.
Fig. 1 Schematics structure of organic light-emitting diodes used in the experiments.

2.2 측정

제작된 소자의 유전특성 측정을 위하여 소자의 상부 및 하부의 전극에 도전성 접착제인 silver paste로 지름이 0.25 mm인 도선을 연결하였다. 연결된 시편은 6시간 이상 진공 보관하였으며 이 후 CTI-CRYOGENICS(Model 22)를 이용하여 약 1×10^{-2} Torr 진공에서 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer를 연결하여 유기 발광 소자의 주파수에 따른 임피던스를 각각 0 V, 4V, 12V 그리고 18V의 bias 전압에서 1×10^4 Hz ~ 1×10^8 Hz까지 변화하면서 Z 와 θ 를 측정하였다. 이로부터 conductivity와 dielectric constant 및 dielectric loss tangent를 계산을 통하여 얻었다.

샘플의 제작과정에서 programing된 물질의 분자질량, 진공도, 물질과 기판과의 거리 등의 조건을 이용하여 thickness monitor를 통해 단위 시간당 증착율(A/sec)과 증착층의 두께를 알 수 있으며 증착을 관찰로 증착속도를 조절할 수 있었다. 본 연구에서 두께 측정은 1 nm에서 수 μ m 까지 두께를 측정할 수 있는 PLASMOS Ellipsometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

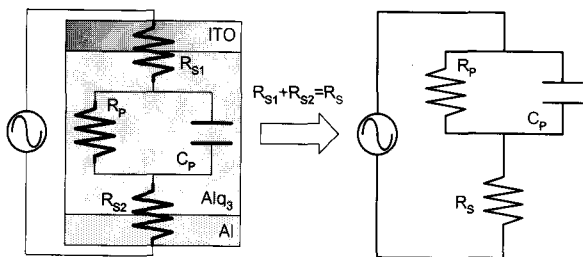


그림 2 ITO/Alq3(150nm)/Al 소자의 등가 회로.
Fig. 2 Equivalent circuit of ITO/Alq3(150 nm)/Al device.

그림 2는 본 연구에서 사용한 유기 발광 다이오드의 구조와 등가 회로를 나타냈다. 유기 발광 소자는 발광층(절연층)을 중심으로 양단에 직류 전원을 인가하기 위하여 anode로 ITO를 cathode로 Al을 열 증착하여 배치한 구조이다. 따라서 소자의 유도성 성분(L)은 없는 것으로 볼 수 있으며 Alq3의 내부는 저항성분(R_p)과 용량성분(C_p)이 병렬로 구성되었고, 전극과 절연체 사이의 접촉 저항($R_s = R_{s1} + R_{s2}$)을 예상할 수 있다.

우선 발광체 내의 R_p 와 C_p 가 병렬로 연결되었기 때문에

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} = \frac{1}{R_p} + j\omega C \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있고, 임피던스(Z_1)은

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C} = \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} = \frac{R_p(1 - j\omega R_p C_p)}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \\ &= \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \end{aligned} \quad (2)$$

가 된다. 이를 다시 실수부와 허수부로 정리하면

$$\begin{aligned} Z_1' &= \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} = |Z_1| \cos \theta \\ Z_1'' &= - \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} = |Z_1| \sin \theta \end{aligned} \quad (3)$$

이 된다. 또한 계면에서의 각각의 저항성분 R_{s1} 과 R_{s2} 는 전기적 등가회로에서 표현한 것과 같이 2개의 저항성분이 직렬로 연결된 모습으로 R_s 로 표시할 수 있고 다시 임피던스 Z_2 로 표시가 가능하다.

그러므로 전체 회로에서 임피던스는 하나의 저항 성분과 직렬로 연결된 발광체 내부의 저항성분과 용량성분의 병렬 회로의 직병렬회로라고 할 수 있어 $Z = Z_1 + Z_2$ 가 되므로

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Z' &= R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} = |Z| \cos \theta \\ Z'' &= - \frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2} = |Z| \sin \theta \end{aligned} \quad (5)$$

가 된다. 여기서 $\tau = R_p C_p$ 이다.

그림 3은 0 V, 4 V, 12 V 그리고 18 V의 bias 전압 변화에 따라 주파수에서 비교한 electric conductivity를 보인 것으로 저주파 영역에서 소자 제작시 전극으로 사용한 ITO 및 Al과 유기 발광 소자의 접촉에서 생기는 계면의 영향에 따른 것으로 electric conductivity가 주파수 증가에 대해 작은 상승을 보인다. 그러나 고주파 영역에서는 무극성 분자(nonpolar molecule)들이 정전계의 영향에 의해서 전계 방향으로 배향하게 되는 배향 분극에 의해서 높은 electric conductivity를 보인다. 이후에 다시 electric conductivity가 서서히 증가하는 것은 유전분산에 의한 진행으로 사료된다. 따라서 주파수와 bias 전압에 따른 electric conductivity는 3×10^4 Hz 이하에서는 약간의 차이를 보이나 3×10^4 Hz ~ 8×10^6 Hz 범위에서는 bias 전압과 무관하게 비례적으로 증가함을 확인하였으며, 8×10^6 Hz 이상에서는 유전완화가 나타남을 알 수 있었다.

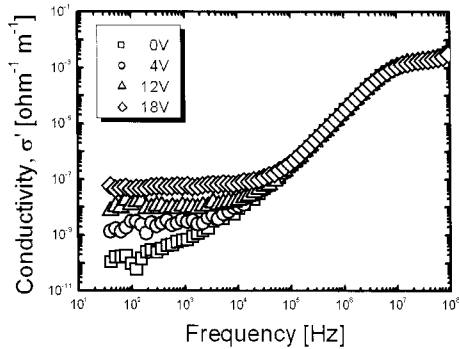


그림 3 ITO/Alq₃(150 nm)/Al 소자의 bias 전압에 따른 실수부 전기 전도도.
 Fig. 3 Real part of electrical conductivity of ITO/Alq₃(150 nm)/Al devices with a varied bias voltage.

$$Z = R + jX \tag{6}$$

식 (6)은 임피던스를 직교좌표로 표시한 것으로 이를 이용하여 electric conductivity의 실수부는 식 (7)과 같이 표시할 수 있다.

$$\sigma' \propto \frac{1}{R_p} \tag{7}$$

식 (7)에서 R_p 는 그림 2의 병렬 저항성분으로 주파수가 증가함에 따라 저항성분이 감소함을 예상 할 수 있는데 이것은 bias 전압의 영향에서 벌어지는 3×10^4 Hz 이상에서 electric conductivity가 상승함으로 저항에 반비례함을 그림 3에서 관찰 할 수 있었다.

일반적으로 electric conductivity는 물질고유의 값으로 그 값이 변화 하지 않으나 그림 3에서 3×10^4 Hz 이상의 주파수 범위에서 bias 전압에 따라 다른 값을 보이는 것은 에너지 준위의 차에 따라서 hole과 electron이 recombination하는 속도가 발광영역인 Alq₃가 절연층(발광영역인 동시에 절연층)에 기인하여 주파수보다 빠르지 못하기 때문에 영향에서 벌어지는 것으로 사료된다. 따라서 3×10^4 Hz 이하에서의

bias 전압에 따라 electric conductivity가 서로 다른 것은 외부의 영향 즉, bias 전압 인가에 따른 Alq₃의 발광 그리고 발광에 의한 온도 상승에 기인한 것으로 사료된다[9]. 또한 이것은 저주파 지역에서 일어나는 계면에서의 유전분극 현상을 예상 할 수 있다.

그림 4는 0 V, 4 V, 12 V 그리고 18 V의 bias 전압 변화에 따라 주파수에서 비교한 유전 상수를 보인 것으로 전계에 의한 분극이 일어나는 정도를 나타내어 준다.

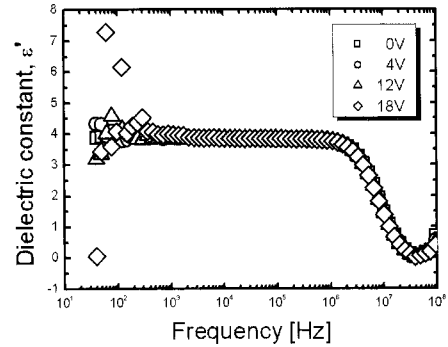


그림 4 ITO/Alq₃(150 nm)/Al 소자의 bias 전압에 따른 실수부 유전상수.
 Fig. 4 Real part dielectric constant ITO/Alq₃ (150 nm)/Al with a varied bias voltage.

식 (8)은 유전상수의 실수부를 나타낸 것으로 병렬 콘덴서에 비례한다는 것을 보이는 것으로 그림 4에서 2×10^6 Hz 이상의 주파수에서 실수부 유전 상수의 급격한 감소가 유전 분극이 일어나는 정도가 감소하는 형태로 보인다.

$$\epsilon' \propto C_p \tag{8}$$

2×10^2 Hz 이하의 영역에서 주파수가 낮아짐에 따라 유전 상수가 증가 하는 현상은 전극과 물질의 접촉에 의한 계면 분극의 영향에서 분산하는 과정이 배향 분극에 더해져 있는 것을 예측할 수 있다.

2×10^2 Hz ~ 1×10^6 Hz 영역에서는 유전율이 4.12 ~ 3.84로 나타났으며 주파수 증가에 따라 거의 일정한 현상을 확인할 수 있었다. 이것은 계면 분극이 사라지고 배향 분극에 의해서 나타나는 유전상수임을 알 수 있었다.

1×10^6 Hz 이상의 주파수에서는 급격히 감소하여 유전상수가 0.06까지 감소하였다. 이것은 주파수가 상승할수록 전계에 의한 분극이 일어나는 정도가 감소한다는 것을 유전상수가 보이는 것으로 주파수가 감소할수록 각종의 분극이 더해져 유전율이 증가하게 된다.

100 Hz 이하의 주파수 범위에서 계면 분극의 현상이 나타나는 것으로 사료되며, 100 Hz ~ 1×10^7 Hz의 범위에서는 배향 분극이 나타남을 확인할 수 있었다. 유전 정접 ($\tan \delta$)은 유전분극에 의한 손실로 쌍극자가 전계의 변화에 따라 진동하기 때문에 발생하는 것이다. 손실전류는 충전 전류성분 및 손실전류성분으로 나누어진다.

충전전류성분은 벡터적으로 종축에 손실전류성분은 횡축에 크기를 표시하면 합 벡터의 횡축과의 이루는 각 델타(δ)를 유전손각(Dielectric loss angle)이라고하고 이것의 탄젠트델타($\tan\delta$)를 유전정점(Dielectric loss tangent)라고 한다.

일반적으로 유전정점($\tan\delta$)은 식 (9)와 같이 유전율(ϵ')과 유전손율(ϵ'')의 비로 정의된다.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (9)$$

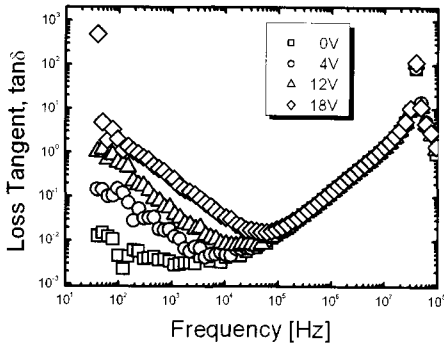


그림 5 ITO/Alq₃(150 nm)/Al 소자의 bias 전압에 따른 유전 정점($\tan\delta$).

Fig. 5 Loss tangent($\tan\delta$) ITO/Alq₃(150 nm)/Al with a varied bias voltage.

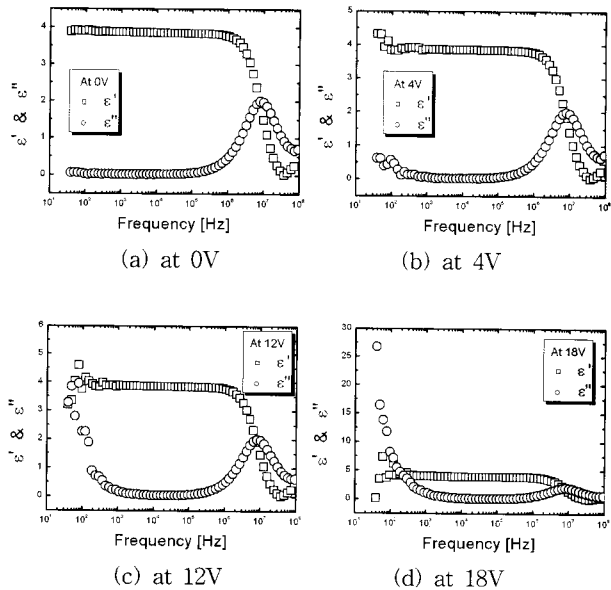


그림 6 ITO/Alq₃(150 nm)/Al 소자의 bias 전압에 따른 실수부와 허수부 유전율.

Fig. 6 Real and imaginary part dielectric permittivity of ITO/Alq₃(150 nm)/Al device with a varied bias voltage.

그림 5는 0 V, 4 V, 12 V 그리고 18 V의 bias 전압과 주파수에 따른 유전정점(Loss tangent)을 나타낸 것으로 저주파 영역에서는 bias 전압이 작을수록 peak가 낮고 bias 전압이 증가 할수록 peak가 증가됨을 알 수 있었다.

그러나 5×10^4 Hz ~ 2×10^7 Hz 범위에서는 bias 전압에 관계없이 일정한 경향을 나타내었고, 2×10^7 Hz 이상에서는 유전완화 현상을 확인할 수 있었다.

그림 6은 bias 전압에 따른 유전상수와 유전손실을 주파수 변화에 따라 도시한 것이다. bias 전압이 높아질수록 저주파 영역에서 유전 손실이 큰 peak를 보인다. 이것은 유전 분산과 관계된 것으로 보인다. 따라서 bias 전압이 클수록 유전 흡수가 커지게 되어 상대적으로 유전율이 감소되는 현상을 함께 보이고 있다.

그러나 비 발광 전압인 4 V에서는 유전손실 곡선에서 보이는 유전흡수에도 불구하고 유전상수가 상승하는 것이 보이는데, 이것은 발광을 위한 동작 전압에 이르지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

비유전율 곡선은 주파수가 2×10^3 Hz 이상에서는 bias 전압의 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 논문은 유기 발광 소자의 유전분극 현상을 연구한 것으로 bias 전압과 주파수 변화에 따른 electric conductivity와 유전 특성에 관하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 주파수와 bias 전압에 따른 electric conductivity는 3×10^4 Hz 이하의 영역에서 bias 전압 인가에 따른 Alq₃의 발광 그리고 발광에 의한 온도 상승에 기인하여 차이를 보인다.
2. 주파수와 bias 전압에 따른 electric conductivity는 3×10^4 Hz ~ 8×10^6 Hz 영역에서는 bias 전압과 무관하게 비례적으로 증가함을 확인하였으며, 8×10^6 Hz 이상에서는 유전 분산이 나타남을 알 수 있었다.
3. 100 Hz 이하의 주파수 범위에서 계면 분극의 현상이 나타나는 것으로 사료되며, 100 Hz ~ 2×10^7 Hz 의 범위에서는 배향분극이 나타남을 확인할 수 있었다.
4. bias 전압과 주파수 증가에 따른 유전율은 2×10^7 Hz 이상에서 유전완화 현상이 나타남을 알 수 있었다.
5. Alq₃를 이용한 유기 발광 소자의 허수부의 유전율 상수의 peak는 bias 전압에 따른 영향을 받지 않는 것이 관찰되었다

감사의 글

본 연구는 2007년도 광운대학교의 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] 電氣學會通信教育會, "誘電體現象論", 7版, 日本電氣學會, p. 120-130, 1980.
- [3] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vleggaar, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 23, pp. 3308-3310, 1996.
- [4] Z.-L. Zhang, X.-Y. Jiang, X.H. Xu, T. Nagatomo, and O. Omoto, "Stability enhancement of organic electroluminescent diode through buffer layer or rubrene doping in hole-transporting layer", Synth. Met., Vol. 91, pp. 131-132, 1997.
- [5] F. T. Reis, D. Mencaraglia, S. Ould Saad, I. Seguy, M. Oukachmih, P. Jolinat, and P. Destruel, "Electrical characterization of ITO/CuPc/Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I-V measurements", J. Non-Crystalline Solids, Vol. 338-340, p. 599, 2004.
- [6] E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy—Theory, Experiment, and Applications", 2nd Eds, Wiley Interscience, p. 8, 2005.
- [7] C. Jonda and Andrea B. R. Mayer, "Investigation of the electronic properties of organic light-emitting devices by impedance spectroscopy", Chem. Mater., Vol. 11, p. 2429, 1999.
- [8] D. H. Chung, S. W. Hur, J. U. Lee, M. J. Song, K. U. Jang, S. K. Kim, H. N. Cho, T. W. Kim, "Frequency-dependent response in ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes", Current Applied Physics, Vol. 4, pp. 543-546, April, 2004.
- [9] 電氣學會通信教育會, "誘電體現象論", 7版, 日本電氣學會, p. 203-258, 1980.

저 자 소 개



오 용 철 (吳 容 喆)

1970년 3월 5일생, 1999년 인천대학교 전자공학과 졸업, 2003년 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사), 2006년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박)

Tel : 02)940-5291

Fax : 02)940-5291

E-mail : ycoh00@kw.ac.kr



신 철 기 (申 喆 基)

1966년 5월 15일생, 1988년 광운대학교 전기공학과 졸업, 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사), 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박), 현재 부천대학 디지털산업전자과 전임강사

Tel : 031)610-3260

Fax : 031)610-3236

E-mail : cgshin@bc.ac.kr



김 충 혁 (金 忠 熾)

1959년 9월 27일생, 1986년 광운대학교 전기공학과 졸업, 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사), 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박), 1992.3-2004.8 광운대학교 전기공학과 교수, 2004.1-2005.1 Univ. of South Florida 연구교수, 2006. 11 - 현재 광운대학교 교양학부 교수

Tel : 02)940-5291

Fax : 02)940-5291

E-mail : hyeokkim@kw.ac.kr