

## 도프형 유기 EL 소자의 전기-광 변환소자 응용

김주승<sup>1</sup>, 민용기<sup>2</sup>, 구할본<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 특허청 정보통신심사본부 디스플레이팀

<sup>2</sup> 광주대학교 전자공학과

<sup>3</sup> 전남대학교 전기공학과

### Application to the Electro-Optical Conversion Device of OLEDs

Ju-Seung Kim<sup>1</sup>, Hal-Bon Gu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Display Examination Team, KIPO

<sup>2</sup> Electrical Eng., Chonnam National University

#### Abstract

We investigated the transient electroluminescence (EL) and modulation characteristics of red organic light-emitting diodes (OLEDs), which consist with 4-(dicyanomethylene)-2-i-propyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-cnyl)-4H-pyran (DCJTI) and rubrene doped into tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>). The transient EL waveforms showed two components, the overshooting peak and constant component, indicating that the excess amount of accumulated charges simultaneously recombine at the onset moment. This overshooting effect reduced the rise time of transient EL and enhanced the optical output of OLEDs when the pulse voltage applied to the device. We demonstrated that the red OLEDs could be use for the high-speed switching application by driving at more than 100 MHz and transmitting the video signals utilized as the electro-optical conversion device

Key Words : Electro-optical conversion device, Transient EL, Doping, OLED

#### 1. 서 론

현재 발광 다이오드는 독립된 광원 뿐만 아니라 광센서 등의 여러가지 전기-광 변환소자로서 이용되고 있다. 대표적인 전기-광 변환소자로는 발광 다이오드(Light emitting diode)와 레이저 다이오드(Laser diode)의 두 종류가 있다. 발광 다이오드는 레이저 다이오드에 비해 출력 파워는 작지만 제작 비용이 저렴하기 때문에 단거리의 홈네트워크와 차량의 근거리 통신(LAN)용의 광 접속용 전기-광 변환소자로서의 응용이 기대되고 있고, DVD와 오디오등의 광디지탈 출력단자 등에 이용되고 있다.[1]

유기 EL은 박막, 경량이며 면광원으로 자기발광이 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 소자를 구성하는 유기층은 일반적으로 비정질 막이기 때문에 기판과의 격자 정합이 문제가 되지 않고 저온 프

로세스에서 제작이 가능하기 때문에 PET(Polycethylene terephthalate)기판과 같은 구부릴 수 있는 고분자 기판위에 소자를 제작하는 것이 가능하다. 현재 유기 EL 소자는 두루마리 TV와 같은 구부릴 수 있는 디스플레이나 조명 광원으로 사용하기 위하여 연구 개발이 진행되고 있다.[2-5] 한편, 유기 EL 소자가 가지고 있는 고속응답 특성을 이용하여 면발광 광원으로써 응용하기 위한 광 접속용 발광 소자를 포함하는 광센서등의 전기-광 변환 소자로서의 응용도 기대되고 있다. 유연한 디스플레이와 스마트카드로 대표되는 모바일 소자의 광 송수신 부분에 유기 수발광 소자 적용이 가능하기 때문에 고분자 광 도파로상에 유기 수발광 소자를 제작하면, 소형, 경량 및 유연성을 갖는 광 집적소자 및 회로의 실현이 가능할 것으로 기대되고 있다.

Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinoline) aluminm)를 발광층으로 이용한 유기 EL 소자에서는 수십 MHz의

광 펄스 응답을 얻을 수 있는 것이 보고 되고 있지만, Alq<sub>3</sub>의 형광수명이 20ns 정도이기 때문에 Alq<sub>3</sub>를 발광층으로 사용한 유기 EL 소자는 100 MHz이상의 응답특성을 얻는 것이 불가능하다. [6] 따라서, 본 연구에서는 대표적 적색 발광재료이면서 형광수명이 0.7ns[7] 정도인 DCJTI와 rubrene을 Alq<sub>3</sub>에 도핑하여 발광층으로 사용하였다. 제작한 소자의 전기-광 변환소자로서의 응용 가능성을 판단하기 위하여 소자의 과도응답특성을 측정하였다.

## 2. 실험

그림 1에 호스트 재료로 사용한 Alq<sub>3</sub>와 발광재료 DCJTI 및 발광보조 도핑재료로 사용한 rubrene의 분자 구조를 나타낸다. 본 연구에서 제작한 소자의 구조는 ITO/α-NPD(50nm)/발광층(30nm)/BCP(10nm)/Alq<sub>3</sub>(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)를 나타낸다. 유기EL 소자는 다음과 같은 과정을 거쳐 제작하였다. ITO(indium-tin-oxide)가 코팅된 유리 기판에 전극을 형성하고 세척후, UV-O<sub>3</sub> 처리를 행하였다. 유기층은 유기분자증착법을 사용하여 증착하였으며, 증착속도는 약 1Å/s를 유지하였다. Alq<sub>3</sub>에 DCJTI를 각각 0.5%(소자1), 5%(소자2) 도핑한 형태와 DCJTI 5%에 rubrene을 5%(소자3) 동시 증착한 발광층을 갖는 3종류 형태의 소자를 제작하였다. 음극은 lithium fluoride(LiF)와 Al을 진공증착법으로 형성하였다 소자제작 후 구동중 전극의 열화등을 방지하기 위하여 아르곤가스가 채워진 글로브 박스에서 유리 기판과 에폭시 수지를 이용하여 소자를 봉지하였다.

유기 EL 소자의 응답특성은 발광면적의 감소에 따라 소자의 캐패시턴스가 감소하기 때문에 발광면적을 줄이면 크게 개선된다. 본 실험에서는 유기 EL 소자의 응답특성을 정확하게 측정하기 위해 소자의 발광면적을 지름 100 μm인 원형으로 제작하기 위하여 포토리소그래피(photolithography)법을 이용하여 감광성 수지막으로 뱅크를 형성하였다. 그림 2에 감광성 수지막 뱅크의 깊이 분포도 및 소자의 발광사진을 나타낸다. 감광성 수지막의 두께는 약 600 nm 임을 알 수 있고, 소자 구동시 절연층의 역할을 하므로 누설전류의 발생이 없어 발광 영역이 그림과 같이 지름 100 μm인 원형으로

나타나게 된다.

소자의 응답특성은 펄스발생기(Agilent 8114A), 포토다이오드 및 광진자 증배관(Hamamatsu Photonics)을 이용하여 측정하였으며, 소자에 인가한 전압 및 발광강도는 오실로스코프(Tektroniks TDS3054)를 사용하여 동시에 기록하였다.

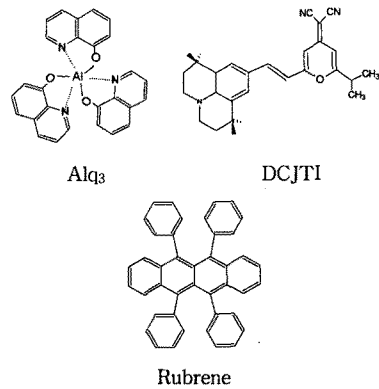


그림 1. 본 연구에서 사용한 발광재료의 분자구조.  
Fig. 1 Molecular structures of organic materials used in this study.

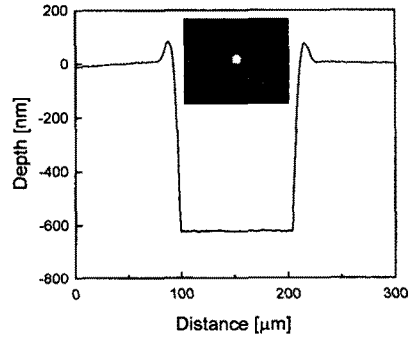


그림 2. ITO 전극위에 형성한 감광성 수지막의 깊이 분포도 및 제작한 소자의 발광 사진.  
Fig. 2 Depth profile of the photoresist bank fabricated on the ITO glass substrate and emission photo of device.

## 3. 결과 및 고찰

그림3은 주기 1ms 폭 10 $\mu$ s의 펄스를 인가하여 도핑비에 따라 측정된 유기 EL 소자의 과도응답특성을 나타낸다. 각 소자의 발광파형은 620nm 부근에서 관찰되었다. 측정된 과도응답특성은 저전압 구동에서는 응답파형의 상승시간이 커서 오버슈팅 현상이 나타나지 않지만 구동전압을 고전압 영역으로 증가시킬수록 발광 초기의 오버슈팅이 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히, 호스트 재료인 Alq<sub>3</sub>에 도핑되는 DCJTI와 rubrene의 도핑량이 증가할수록 동일 전압에서 측정된 오버슈팅이 크게 나타난다. 유기 EL 소자에서의 발광은 소자내로 주입되는 전자와 정공의 재결합에 의해서 발생하기 때문에 과도응답특성의 응답파형도 전자와 정공의 재결합 과정에 의해 영향을 받게 된다. 따라서 응답파형에서 관찰된 오버슈팅 현상과 하강시간 특성은 소자를 구성하는 유기 박막의 에너지 준위간의 관계로 설명할 수 있다.

그림4는 본 실험에서 제작한 소자3을 구성하고 있는 유기박막의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 먼저 전압이 인가되면 양극(ITO 투명전극)으로부터 정공이 주입되고 음극(AI 전극)으로 부터 전자가 주입되어 정공운송층인  $\alpha$ -NPD와 전자운송층인 Alq<sub>3</sub>로 이동하게 된다. 그림에서 알 수 있듯이 정공과 전자주입에 필요한 에너지 장벽이 0.4eV로 동일하기 때문에 정공과 전자의 주입효율은 동일한 것으로 판단된다. 발광층의 호스트로 사용된 Alq<sub>3</sub>의 전하이동도가 정공이동도에 비해 약 10<sup>2</sup>배 정도 크기 때문에 이동한 정공은  $\alpha$ -NPD와 발광층의 경계에서 축적되게 된다.[8] 반면 전자는 BCP 층을 지나 발광층에 도달하여 Alq<sub>3</sub>를 통해 이동하게 되고, 전자와 정공의 재결합은  $\alpha$ -NPD와 발광층의 경계면에서 발생한다. 이 과정에서 주입된 전자는 정공보다 많은 거리를 이동해야 하고  $\alpha$ -NPD에서의 정공이동도 보다 Alq<sub>3</sub>에서의 전하이동도가 작기 때문에 전자가 발광영역에 도달하는 시간은 길어지게 된다. 이 결과로 전압이 인가되어 전자와 정공의 재결합이 형성되기 전까지 정공은  $\alpha$ -NPD와 발광층의 경계면에서 축적되어 대기하게 되고 시간이 지남에 따라 그 농도가 증가하게 된다. 그러므로 저전압에서 구동시에는 재결합하는 전자의 농도가 작기때문에 발광의 응답파형에서 오버슈팅이 발생하지 않는다. 반면 고전압 구동전압이 순간적으로 소자에 인가되면 이동하는 전자의 농도가

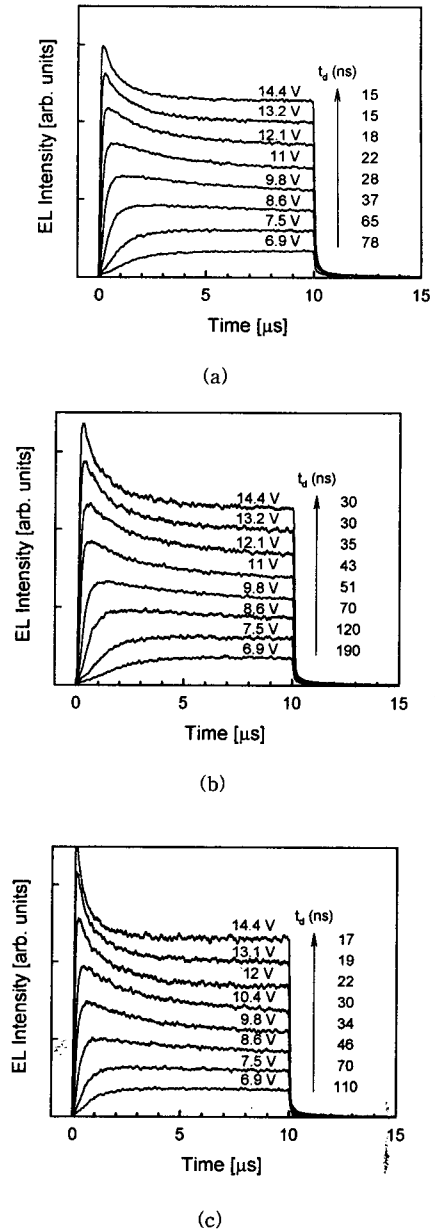


그림. 3. 도핑비에 따른 유기 EL 소자의 과도응답 특성 (a) 소자 1, (b) 소자 2, (c) 소자 3.

Fig. 3 Transient EL response of red OLEDs (a) Device 1, (b) Device 2, (c) Device 3..

증가하게 되어 재결합하는 비율도 증가하고 응답 파형의 오버슈팅이 발생하게 되며, 전압이 증가함에 따라 그 크기도 커지게 된다.

발광의 응답특성에서 중요한 또 다른 특성은 지연시간( $t_d$ )의 크기이다. 지연시간은 펄스가 인가된 순간부터 소자내의 캐리어 주행시간 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 앞서 설명하였듯이  $\alpha$ -NPD의 정공 이동도는 Alq<sub>3</sub>의 전하이동도보다 충분히 크기 때문에 지연시간은 Alq<sub>3</sub>층내의 전자의 이동시간에서 발생하는 것으로 생각된다. 또한 DCJTI와 rubrene의 도핑에 의해 Alq<sub>3</sub>막의 불연속성에 기인한 캐리어 트랩이 발생하여 전계강도의 재분포가 발생한 것도 중요한 요인으로 생각된다.[9]

그림5는 발광파형의 응답특성에서 계산한 전압에 따른 상승시간과 하강시간의 관계를 나타낸다. 상승시간은 캐리어의 전이시간과 여기자 확산이 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그림에서 알 수 있듯이 전압에 대한 상승시간은 발광층의 도핑량이 증가할수록 작아지는 경향을 보인다. 이 결과는 DCJTI와 rubrene의 도핑량이 증가하면 고전압 영역에서는 발광의 오버슈팅이 커지므로 상승시간의 폭이 작아지는 것으로 생각된다. 하강시간은 RC 시정수, 발광재료의 형광수명등의 빠른 성분과 소자내의 잔여 캐리어에 기인하는 지연 EL에 의해 지연되는 성분이 포함된다. 고전압 영역에서는 발광재료의 형광수명에 의해 영향을 받기 때문에 형광수명이 짧은 DCJTI와 rubrene의 도핑량이 많은 소자3에서 하강시간이 가장 작아짐을 알 수 있었다.

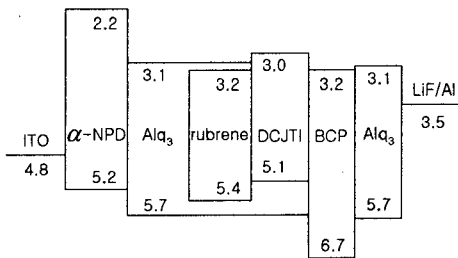


그림 4. 제작한 소자의 에너지준위도.  
Fig. 4 Energy band diagram of OLEDs.

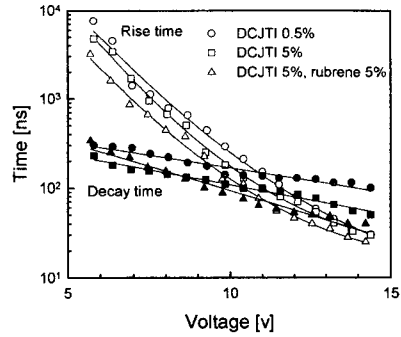


그림 5. 유기 EL 소자의 인가전압에 따른 상승시간 및 하강시간 관계.  
Fig. 5 Rise time and decay time according to the applied voltage of OLEDs.

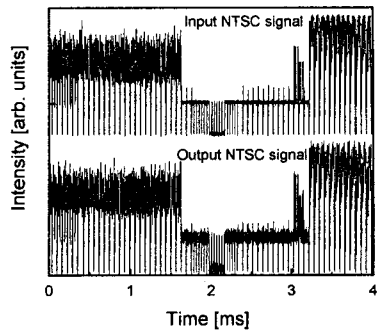
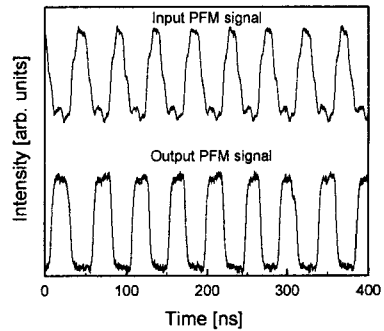


그림 6. 전송시스템에서 측정된 입력력 신호와 NTSC 신호.  
Fig. 6 The input and output PFM signals, and NTSC signals of transmission system.

본 실험에서 제작한 유기 EL 소자를 광-전기 변환소자로의 응용 가능성을 확인하기 위하여 동영상 전송시스템을 구성하여 동영상 전송하였다. 동영상 전송시스템은 광파이버용 전송모드의 TOTX195를 사용하고, 유기 EL 소자를 광 링크용 발광소자로 사용하여 구성하였다. 비디오 신호 출력단으로부터 NTSC신호를 펄스주파수 변조(PFM)한 전압을 유기 EL 소자에 인가하여 유기 EL 소자로부터 PFM 변조된 광신호를 얻었다. 이 광신호를 5m의 플라스틱 광파이버를 통하여 수광 소자 측에 전달하고 PFM 변조된 전기신호로 제변환 후 NTSC 전기신호로 변환하여 동영상 신호를 전송하였다.

그림 6은 동영상 전송 시스템에서 측정된 입력과 출력 PFM 신호와 NTSC 신호를 나타낸다. PFM은 광출력 신호로서 검출되고 입력측과 출력측의 NTSC 신호가 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제작한 유기 EL 소자를 광전기 변환 소자로서 사용할 경우 동영상 전송이 가능하다는 것을 나타낸다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Alq<sub>3</sub>에 DCJTI와 rubrene을 도핑한 유기 EL 소자를 제작하고, 전기-광 변환소자로의 응용 가능성을 판단하기 위하여 소자의 구동 특성 및 광변조 특성 등을 조사하였다. 또한 유기 EL 소자를 전기-광 변환소자로 사용하여 동영상 전송 시스템을 구성하고 동영상 전송하였다.

고전압 구동영역에서 발광초기의 오버슈팅이 증가하고 특히, 호스트 재료인 Alq<sub>3</sub>에 도핑되는 DCJTI와 rubrene의 도핑량이 증가할수록 오버슈팅이 크게 나타나는 과도응답 특성을 보였다. 이러한 발광초기의 오버슈팅은 소자의 주파수 변조 특성을 향상시켜 고주파수 영역을 신호를 전송할 수 있도록 한다. 실제 유기 EL 소자를 전기-광 변환소자로 사용한 동영상 전송 시스템을 구성하여 동영상 전송을 실행한바 동일한 NTSC 입출력 신호를 얻었으며 전송된 동영상도 잡음없는 깨끗한 영상이 얻어졌다. 결론적으로 본 실험에서 제작한 유기 EL 소자는 유기전자소자의 중요한 부분을 차지할 전기-광 변환소자로의 응용이 가능함을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] P. Modak, D. Delbeke, I. Moerman, R. Baets, P. Van Daele and P. Demeester, "InAlGaP microcavity LEDs on Ge-substrates", *J. Crystal Growth*, Vol.221, p. 668-673, 2000.
- [2] 김주승, 김종욱, 구할본, "Exciplex를 이용한 백색 전계발광소자의 발광특성", *한국전기전자재료학회지*, Vol. 14, No. 9, p. 762-769, 2001.
- [3] C.W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 12, p. 913-914, 1987.
- [4] Yutaka Ohmori et al, "Enhancement of electroluminescence utilizing confined energy transfer for red emission", *Thin Solid Films*, Vol. 399, p. 407-411, 2001.
- [5] 김주승, 구할본, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메카니즘에 관한 연구", *한국전기전자재료학회지*, Vol. 14, No. 2, p. 133-139, 2001.
- [6] Y. Ohmori et al, "Realization of polymeric optical intergrated devices utilizing organic light-emitting diodes and photodetectors fabricated on a polymeric waveguide", *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol.10, No.1, p. 70-78, 2004.
- [7] H. Kajii et.al, "Transient properties of organic electroluminescent diode using 8-hydroxyquinoline aluminum doped with rubrene as an electro-optical conversion device for polumeric integrated devices", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, No. 41, p.2746-27449, 2002.
- [8] C. W. Chang, Y. T. Kao and E. W. G. Diau, "Fluorescence lifetime and nonradiative relaxation dynamics of DCM in nonpolar solvent", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 374, p. 110-118, 2003.
- [9] S. Tokita, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, "Thermal stability oligomeric triphenylamine/tris(8-quinolinolato)aluminum electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.* 70, p. 1929-1931, 1997.