저가격 투명전극을 이용한 OLED의 제작

이봉주*, 신백균**, 유도현***, 지승한#, 이능헌#, 박강식##
남서울대학교*, 인하대학교**, 안산공과대학***, 경원대학교#, 대덕대학##

Fabrication of OLED using low cost transparent conductive thin films

B. J. Lee*, P. K. Shin**, D. H. You***, S. H. Ji#, N. H. Lee#, K. S. Park##
Namseoul Univ.*, Inha Univ., Ansan Tech. Coll., K.ungwon University, Daeduck College

Abstract - Low cost TCO(Transparent Conductive oxide) thin films were prepared by 3″ DC/RF magnetron sputtering systems. For the AZO preparation processes a 99.99% AZO target (Zn: 98 wt.%, Al_2O_3: 2 wt.%) was used. In order to verify feasibility of the AZO thin films to organic light emitting device (OLED) application, test organic light emitting device was fabricated based on AZO as TCO, TPD as hole transporting layer (HTL), Alq3 as both emitting layer (EML) and electron transporting layer (ETL), and aluminium as cathode, where the both ITO and AZO surfaces were treated using O_2 RF plasma. The I-V characteristics of the AZO/TPD/Alq3/Al OLEDs were evaluated. As the results, the performance of the OLEDs with AZO as transparent conducting anode could be useable.

1. 서 론

전세계적으로 디스플레이 산업과 전자 산업은 급성장을 하였으나, 이들 산업에서 가장 많이 사용되고 있는 투명전극(TCO; transparent conducting oxide) 재료로 ITO(Indium-Tin-Oxide)가 널리 사용되고 있다. 이는 광학적 특성과 전기적 특성이 매우 우수하지만, 원료 물질중의 하나인 인듐 (indium) 의 매장량이 제한되어 있기 때문에 생산단가가 매우 높고, 전체 소자 제작에 있어서 반드시 거치게 되는 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열로 인해 특성이 심하게 변화된다는 단점들을 보인다. 그럼에도 불구하고 투명전도체 기술분야의 핵심소재중의 하나인 인듐은 100% 전량 수입하고 있다. 현재 ITO박막이 세계시장 수요(추정 : 500만m^2/year)의 90%이상을 차지하고 있으며, 전세계 ITO 수요 1,500만톤 규모의 대부분은 일본과 중국에서 생산되고 있고 인듐의 상당량이 일본 및 한국에서 디스플레이의 투명전극 재료로 사용되고 있다. 따라서 이에 적합한 저가의 투명전도막에 대한 TCO박막 재료 개발이 가속되고 있는 실정이다. 현재 투명전극 대체 재료에 있어서 가장 많이 알려져 있는 ZnO 박막은 저가격 제작이 가능하고, 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 고온에서의 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명전극으로서 매우 주목을 받고 있다. 그러나, 실제 사용을 위한 정확하고 신뢰성 있는 투명전극은 아직 현실화되지 않은 실정이다.[1]

유기발광 소자에서는 두전극 사이에 전계를 인가함으로써 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기박막 층의 내부로 주입된다. 전계가 인가된 상태에서 유기막 내부로의 전하주입이 이루어지기 위해서는 음극은 낮은 일함수($\Phi_w = 3\ or\ 4eV$)를 가지는 물질이어야 하며, 양극은 높은 일함수($\Phi_w = 5eV$)를 가지는 물질이 사용되어야 한다. 이렇게 유기 발광소자의 설계에 있어서 일함수의 매칭이 중요한 이유는 발광소자에서는 투명 전도성 박막의 낮은 일함수와 고분자 발광재료의 높은 일함수 때문에 생기는 일함수 차이가 발광소자의 수명을 결정하는 인자중의 하나로 보고되어지고 있는데[2], 이러한 문제를 UV-ozone or oxygen plasma처리를 통한 일함수의 조절을 행하고 있다. 본 과제에서는 플라즈마 처리에 의한 투명전극 전처리 및 Buffer layer 형성을 위하여 자체 제작한 플라즈마중합 장비를 이용하였다.

본 논문에서는 저가격투명전극을 활용하기 위해 AzO박막을 Magen-tron sputter로 제조하였고, 제조된 저가격투명전극을 활용하여 유기발광소자를 제작하는데 그 목적을 두고 있다. 더불어 계면에서의 플라즈마 처리를 통한 효율특성도 확인해 보았다.

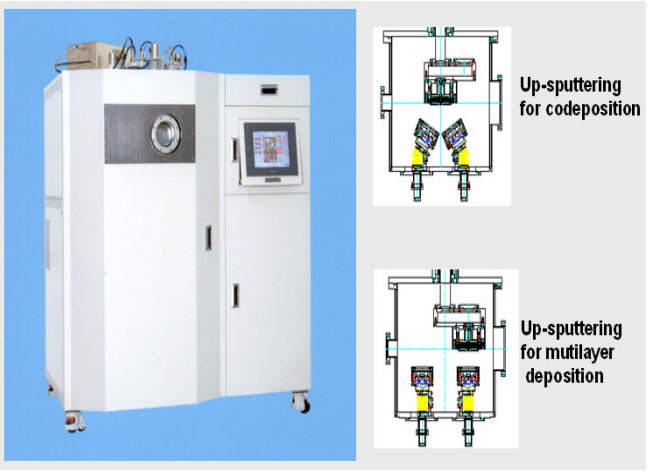
2. 실 험 방 법

2.1 투명전도막의 제작

ZnO는 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체로 hexagonal wurzite의 결정구조를 가지며, 비저항이 결정성장 조건에 따라 10^{25}~10^{-4} [Ω·㎝]까지 폭넓게 변하는 전형적인 n-type형 산화물 반도체이다. 일반적으로 ZnO 박막의 밴드갭 에너지는 3.35 [eV]로 자외선 영역에서의 발광특성을 나타낸다. 결함이 없는 화학양론적인 조성을 갖는 경우의 ZnO박막은 고저항체이나 실제로 박막화 될 경우 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 native donor에 의한 반도체 특성을 나타나게 된다. 또한 이러한 특성을 이용하여 Al, In, Ga등과 같은 Ⅲ족의 불순물을 첨가시킴에 따라 캐리어 수를 늘리고 캐리어 이동도 증가로 인한 낮은 비저항, 화학적 안정성 등 플라즈마 내에서 안정한 ZnO 투명전도막을 제작할 수 있다. 그에 따라서 금속 dopant를 사용하여 제조한 투명전극은 전기·광학적 특성이 우수하지만, 현재까지 안정된 투명전극은 개발되지 않고 연구단계에만 머물러 있다.

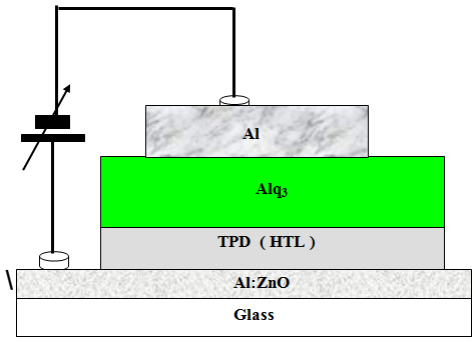
본 연구에서는 박막을 형성하기 위해 아텍시스템(A-Tech system Co. Ltd.)의 도움을 받아 신뢰성 있는 3″ DC-RF sputter를 이용하여 투명전극을 제조하였다. 또한 최적공정조건 수립과 더불어 재료 조성 설계를 통한 향후 투명전극의 활용성을 더욱더 크게 하기 위한 것을 목적으로 한다.

그림1은 본 실험에 활용될 예정이며, 실제 제품 생산이 가능한 4×3″ sputtering system을 나타낸 것이다.

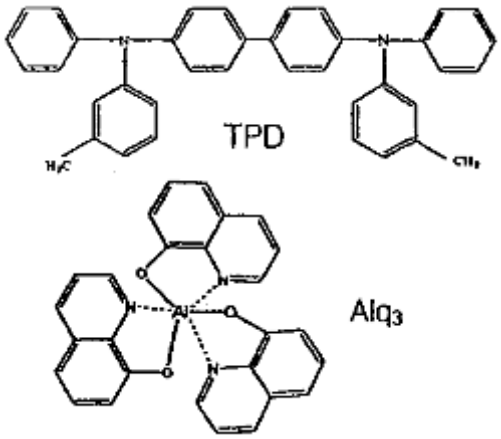


<그림 1> DC-RF 마그네트론 스퍼터
(3" Muti target : A-Tech system Co.)

2.2 저가격 투명전도막을 활용한 유기발광소자 제작



<그림 2> 소자의 구조



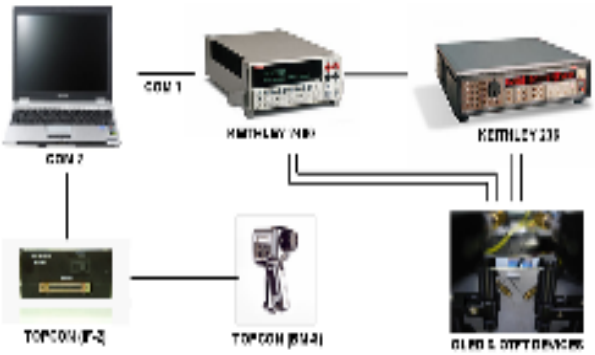
〈그림 3〉 사용되어진 유기물 분자구조

소자의 제작을 위해 사용되어진 Anode전극은 AZO 전극이다. 전극위의 유기물을 제거하기 위해 아세톤, 알콜 및 증류수를 이용하여 세척한 후 전극의 패터닝을 위해 2.0 [㎜]의 줄패턴으로 포토공정을 이용하여 wet etching법으로 패터닝하였다. ITO 대비 저가격전극의 전기적 특성 향상을 위해 전극표면을 플라즈마 표면처리를 하였다. 이 플라즈마 처리에 의한 효과는 이전논문[3]에 많은 효과를 보였기에 특성향상을 위한 좋은 방법이라 생각된다.

그림2와 그림3은 소자의 구조 및 소자에 사용한 유기물의 분자구조이다. 즉 본 실험에서는 양극으로 AZO전극을 사용하였고 특성향상을 위한 O_2 플라즈마처리를 한후 정공 전달층(Hole transport layer : HTL)으로 TPD를 사용하고 그 위에 발광물질인 Alq3를 입힌 이층 구조의 소자를 제작하였고, 음극으로는 전자들이 잘 유입되도록 Al을 전극을 이용하여 소자를 제작하였다. 각각의 유기물 증착과 Al증착은 thermal evaporation법을 이용하여 증착하였다. 각각의 두께 측정을 위해 thickness sensor를 사용하여 제어하였다. 최종의 발광면적은 2×2 [㎟]의 줄패턴형식의 대향방전형식이다.

2.3 I-V 측정

전류, 전압 및 휘도 측정은 SMU(Source Measurement Unit ; Keithly Model 2400) 과 휘도계(TOPCON, BM-8)을 사용하였고, 측정시스템 구성은 PC와 자체 제작한 Labview 프로그램을 이용하여 RS-232C 인터페이스를 통해 측정장비의 제어와 전류, 전압을 동시에 측정하였다. 이때 측정은 Probe 시스템을 이용하여 신뢰성 높은 contact상태에서 측정하였다

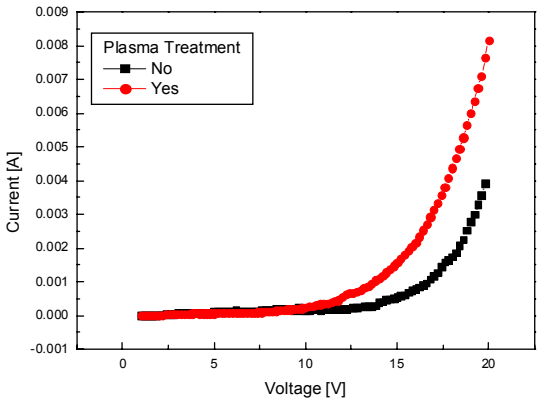


〈그림 4〉 OLED 소자 측정 시스템

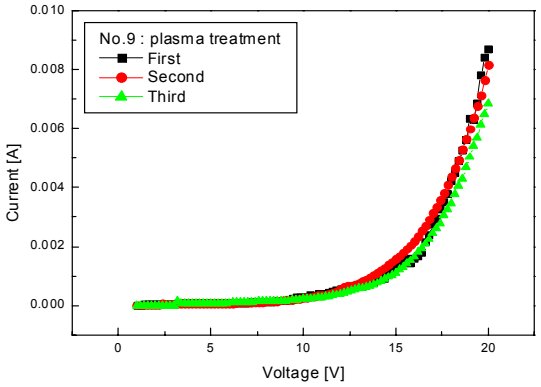
3. 실 험 결 과

3.1 유기EL소자 특성

AZO/TPD/Alq3/Al의 구조에서 AZO전극의 O_2 플라즈마 처리 유무에 따른 I-V특성을 그림 5에 나타내었다. 그림에서 볼수 있들이 AZO 전극을 활용한 유기발광소자의 발광특성을 볼수 있는 것을 알수 있다. 즉, 저가격전극을 이용한 유기발광소자의 발광특성을 얻을수 있었다. 또한, O_2플라즈마 처리에 따른 I-V특성은 플라즈마 처리를 함으로써 turn on voltage 및 동일전압에서의 전류(휘도)가 상승하는 것을 알수 있다. 일반적으로 유기발광소자의 경우 성능에 영향을 미치는 요인들은 대체로 일함수, 계면 안정화 및 형태구조등으로 알려져 있다. 먼저 O_2플라즈마로 ITO표면처리를 하면 일함수가 처리전보다 1[eV] 가량 높아져 발광층으로의 정공주입이 증가하게 된다.[4] 즉 이러한 현상이 AZO전극에서도 동일한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 따라서 AZO전극에 O_2플라즈마 처리를 통해 turn on voltage가 감소하게 되어 효율향상 특성을 얻을수 있었다. 그림 6은 발광특성을 확인하는데 있어서의 발광횟수에 따른 특성차이를 본것이다. 일반적인 디스플레이 소자에 있어서의 aging 측면에 대한 것을 파악한 것인데, 발광횟수에 따른 특성변화값은 큰 차이가 보이지 않았다. 즉, IV특성에 있어서의 측정결과값에는 측정횟수에 대한 변수를 무시해도 될 것으로 생각된다. 이러한 결과를 통해 모든 결과값은 2번째 측정한 결과 값을 기준할 예정이다.



〈그림 5〉 O_2플라즈마 처리 유무에 따른 IV특성



〈그림 6〉 측정횟수에 따른 IV특성

4. 결 론

이와 같은 결과들을 통해 저가격 투명전도막의 형성은 가능하며, 이를 이용한 유기발광소자(OLED)의 제작 및 발광특성을 확인하였다. 발광특성향상을 위한 플라즈마처리 효과는 이전 발표된 ITO전극을 이용한 유기발광소자와 동일한 결과값을 얻을수 있었다. 즉, 저가격전극을 활용한 유기발광소자의 개발은 가능함을 알았다. 이런점들을 고려하여 저가격투명전극에 대한 연구활동은 전극특성 최적화 작업 및 소자 발광효율특성향상을 위한 표면활성화 방안에 대한 연구활동이 지속적으로 진행되야 할 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

[1] S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stablility", Applied physics letters, Vol. 69, No. 15, p.2160, 1996

[2] MRS Bulletin, "Advanced Flat-panel Display and Materials", 7(11), 2000

[3] 이덕출외 4, " RF 플라즈마를 이용한 유기EL소자의 발광효율에 관한 연구", 대한전기학회, Vol.52C, No.9, 2003

[4] M. Ishii, T. Mori, H. fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, " Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface", J. Luminescence, Vol. 87-89, p. 1165, 2000