

유기물 광전소자 제작을 위한 박스 캐소드 스퍼터 기술

Box Cathode Sputtering Technologies for Organic-based Optoelectronics

김한기^{1,a}
(Han-Ki Kim^{1,a})

Abstract

We report on plasma damage free-sputtering technologies for organic light emitting diodes (OLEDs), organic thin film transistor (OTFT) and flexible displays by using a box cathode sputtering (BCS) method. Specially designed BCS system has two facing targets generating high magnetic fields ideally entering and leaving the targets, perpendicularly. This target geometry allows the formation of high-density plasma between targets and enables us to realize plasma damage free sputtering on organic layer without protection layer against plasma. The OLED with Al cathode prepared by BCS shows electrical and optical characteristics comparable to OLED with thermally evaporated Mg-Ag cathode. It was found that OLED with Al cathode layer prepared by BCS has much lower leakage current density (1×10^{-5} mA/cm² at -6 V) than that ($1 \times 10^{-2} \sim 10^0$ mA/cm²) of OLED prepared by conventional DC sputtering system. This indicates that BCS technique is a promising electrode deposition method for substituting conventional thermal evaporation and DC/RF sputtering in fabrication process of organic based optoelectronics.

Key Words : Plasma damage-free, OLED, Box cathode sputtering(BCS), Leakage current, High-density plasma

1. 서 론

고품위의 유기물 광소자나 유기물 전자소자를 제작하기 위해선 전자/정공 주입 특성이 우수한 전극의 형성이 중요하다[1]. 이러한 전극을 제작하기 위해선 일반적으로 열 증발법을 이용하여 Al, Mg-Ag, Ca, Al-Li과 같은 금속 양극 전극을 유기물 상에 증착하여 OLED를 제작하고 있다[1,2]. 그러나 대형 OLED 제작이나 다량의 OLED 제작에 있어 점 소스 타입의 열 증발법은 한계가 있으며, 특히 Al 양극 증착 시 Al과 세라믹 크루서블 간의 반응, Al 금속의 크리핑 현상, 이로 인한 증착 속도 조절의 어려움과 같은 단점을 가지고 있다. 또

한 고온의 크루서블을 장시간 사용함에 따른 장비 운영상의 어려움과 높은 크루서블 온도를 고려한 기판과 소스와의 거리에 따른 낮은 재료 효율 역시 점 소스 타입 열 증발법이 가진 문제이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 스퍼터를 이용한 양극 금속 박막 및 투명 전도막 증착에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[3,4]. 특히 전면 발광 OLED를 제작하기 위해선 투명 양극 박막을 유기물상에 증착하여 전극을 형성해야 하나 플라즈마의 노출에 민감한 유기물의 특성으로 인해 지금까지는 아주 낮은 파워를 이용하여 RF 스퍼터 방식으로 투명 전극을 증착 시켜 왔다. 프린스턴 대학의 Forrest 그룹은 TOLED를 제작하기 위해 얇고 투명한 Mg-Ag 양극층(5 ~ 40 nm) 위에 매우 낮은 RF 파워를(5 W) 인가해 RF 스퍼터링을 사용하여 ITO 박막을 성장시킴으로써 투명 양극 박막을 제작 하였다. 또한 CuPc, PTCDA, BCP와 같은 버퍼층 개념을 도입하여 ITO를 스퍼터 하는 동안에 plasma로 인한 손상을 막을 수 있다는 연구

1. 국립금속공과대학교 신소재시스템공학부
(경북 구미시 양호동 1)

a. Corresponding Author : hkkim@kumoh.ac.kr

접수일자 : 2006. 1. 25

1차 심사 : 2006. 2. 17

심사완료 : 2006. 2. 24

결과를 보고 하였다[5-7]. 그러나 버퍼층을 사용하더라도 RF 스퍼터 공정 시 매우 낮은 전력을 사용하기 때문에 ITO 박막의 성장 속도가 매우 느려 상용화에는 한계를 가지고 있었다. 일반적으로 유기물 박막은 플라즈마 내의 고에너지 입자의 충돌에 의해 쉽게 광학적 특성, 전기적 특성이 열화되기 때문에 스퍼터 방식은 OLED/OTFT 제작에 적합하지 않다고 알려져 왔으나, 최근 박스 캐소드 스퍼터라는 새로운 방식의 스퍼터가 개발되어 OLED 제작에 있어 스퍼터 공법의 가능성이 다시 부각 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 OLED/OTFT/Flexible Display용 전극 및 박막 봉지 층의 성막이 가능한 박스 캐소드 스퍼터를 개발하여 그 특성과 이를 이용하여 제작된 OLED 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에 의해 개발된 박스 캐소드 건의 단면을 그림 1에 나타내었다. 서로 마주보고 있는 타겟 사이에 고밀도의 플라즈마가 형성될 수 있도록 한쪽 타겟에서 다른 한쪽 타겟으로 이어지는 고밀도의 자기장을 형성하였으며 사각의 Glass에 적합하도록 이동식 rectangular type의 박스 캐소드 건을 제작하였다. 박스캐소드 스퍼터 시스템은 이전의 알려진 대향타겟 스퍼터보다 진보된 플라즈마 데미지 프리 스퍼터 시스템이다[8]. 두개의 Al 타겟들은 마주보고 놓여 있고 타겟과 타겟 사이의 거리는 50 mm ~ 100 mm 까지 조절될 수 있다. 마주보고 있는 Al 타겟들은 일방향의 높은 자계를 발생시키는데 높은 자계선 들은 이상적으로 타겟과 타겟 사이에 수직으로 존재하게 된다.

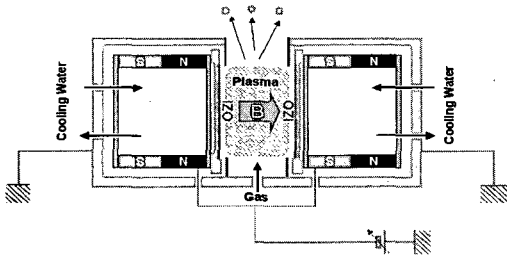


그림 1. OLED용 박스 캐소드 건의 개략도.
Fig. 1. Schematics of a box cathode gun for OLEDs.

이때 기판은 일반 타겟 축으로부터 100 mm 멀리 떨어져 있어 플라즈마에 의한 데미지를 최소화 할 수 있다. 일반적인 대향 타겟 스퍼터의 경우 건이 정지된 상태에서 성막을 하기 때문에 대형 디스플레이에 사용할 수 없는 단점을 가지고 있으나, 박스 캐소드 스퍼터건의 경우 수평으로 박스 캐소드 건을 왕복시켜, 상온의 온도에서 크기 370×400 mm의 유리 기판 상에 7 %이내의 두께 균일성을 가진 Al 박막을 얻을 수 있었다[8].

2.2 실험방법

OLED의 전류-전압 (I-V) 특성에 미치는 플라즈마 효과를 분석하기 위하여 양극/유기층/박막 Mg-Ag음극 구조의 test cell을 준비하였다. 정공 수송층(HTL), 발광층(EL), 전자 수송층(ETL)을 차례로 열증착을 이용해 ITO 음극으로 성막된 유리 기판 상에 성막하였다. 이때 NPB와 Alq₃는 각각 HTL과 EL/ETL층으로 사용하였다. 그 후, 0.5 nm 두께의 LiF를 열증착 법으로 Alq₃층 상에 성막시켰다. 아주 얇은 LiF를 증착한 후 10 nm 두께의 Mg-Ag 합금을 LiF상에 증착하여 test cell을 완성하였다. 이 때 Mg-Ag층은 test cell이 공기 중으로 노출 시 순간적으로 공기 와 수분에 의한 열화를 막아주는 역할을 해주기 위해 추가적으로 성막시켰다. Mg-Ag 증착 후 다시 80 nm 두께의 Al cathode를 1 kW DC 파워를 이용하여 상온에서 성막하였다.

표 1. 박스 캐소드 스퍼터와 DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 Al의 성장 조건 비교.

Table 1. Growth conditions of Al cathode prepared by box cathode sputtering and DC magnetron sputtering.

	Box Cathode Sputter	DC magnetron sputter
Base pressure	2×10^{-6} Torr	2×10^{-6} Torr
Working pressure	5 mTorr	5 mTorr
DC power	1 kW	200 W (4 inch target)
Substrate temperature	<40 °C	<180 °C
Process gas	Ar	Ar
Al thickness	80 nm	80 nm
Deposition rate	20 nm/min	20 nm/min

또한 일반적인 DC 스퍼터 방식을 이용하여 Al 전극 형성 시 OLED의 전류-전압 특성에 미치는 효과를 비교하기 위해 같은 두께 (80 nm)의 Al을 DC 스퍼터를 이용하여 test cell상에 성막하고 박스 캐소드 스퍼터를 이용해 제작된 OLED와 그 특성을 비교하였다. 자세한 성막 조건을 표 1에 나타내었다. Al 양극 박막 증착 후, test cell들은 공기 중의 습기와 산소의 침투를 막기 위해 Glass 봉지 처리하였다. 완성된 OLED test cell 들의 I-V 특성은 Photo Research PR-650 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 박스 캐소드 스퍼터와 일반적인 DC스퍼터로 성막시킨 Al 박막의 표면 구조는 SEM와 AFM을 이용하여 분석하였다. 또한 XRD를 이용하여 성막 방식이 다른 Al 박막의 구조적 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ar 가스를 이용하여 방전시킨 박스 캐소드 스퍼터의 파워 증가에 따른 전압 및 전류 특성을 나타내고 있다.

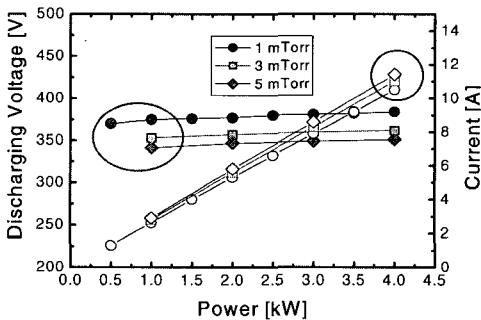


그림 2. 박스 캐소드 스퍼터에 인가되는 파워 및 작업 압력의 변화에 따른 방전 전압과 전류 변화.

Fig. 2. Discharge voltage and current in a box cathode sputtering as a function of power and working pressure.

박스 캐소드 스퍼터에서도 일반적인 스퍼터와 마찬가지로 파워를 증가함에 따라 방전 전류가 증가함을 알 수 있다. 그러나 방전 전압은 일정하게 유지되는데 일반적인 DC 스퍼터나 RF 스퍼터보다

낮은 방전 전압으로 플라즈마를 형성시킬 수 있다. 또한 그림 2에서 알 수 있듯이 방전 전압은 작업 압력이 증가할수록 낮아지는 것을 알 수 있는데 이는 방전에 필요한 하전된 입자의 밀도가 작업압력이 높아질수록 높아지기 때문이다. 뿐만 아니라 박스 캐소드 스퍼터는 일반적인 DC/RF 스퍼터보다 높은 밀도의 플라즈마를 타겟과 타겟 사이에 형성하게 된다. 이는 타겟과 타겟사이를 자이로 모션을 하며 왕복운동을 하는 전자에 의해 설명할 수 있는데 전자의 회전 왕복운동이 Ar 가스의 이온화율을 높여 고밀도의 플라즈마를 형성하게 된다. 이러한 고밀도 플라즈마가 타겟의 스퍼터율을 높여 리모트 플라즈마 방식에도 불구하고 표 1에서도 알 수 있듯이 일반적인 DC/RF 스퍼터와 유사한 혹은 보다 빠른 성막 속도를 구현할 수 있다. 이렇게 형성된 저전압 플라즈마를 이용하여 Al 전극을 OLED상에 증착시키고 그 특성을 그림 3에 나타내었다. 이때 플라즈마 데미지 효과를 비교하기 위해 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 동일한 테스트 셀 상에 Al을 성막하였다.

그림 3(a)는 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착시킨 Al 양극 전극을 가진 OLED의 전류-전압 특성을 나타내고 있다.

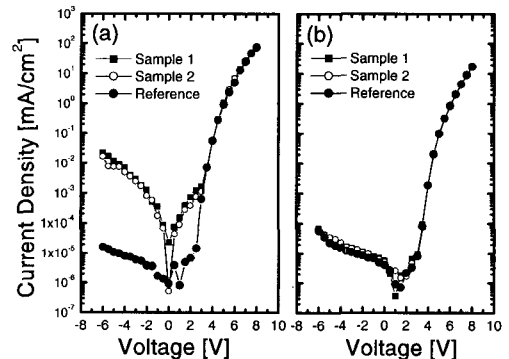


그림 3. (a) DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 Al 전극을 가진 OLED와 (b) 박스 캐소드 스퍼터로 제작된 Al전극을 가진 OLED의 전류-전압 특성.

Fig. 3. Current-voltage characteristics of OLED prepared by (a) DC magnetron sputtering and (b) box cathode sputtering.

DC 스퍼터를 이용해 제작한 전극을 가진 OLED는 역 바이어스 및 순 바이어스에서 높은 누

설 전류를 나타내었다. 특히 -6 V에서는 10^{-2} mA/cm²의 누설 전류 밀도를 나타내는데 이는 DC 마그네트론 스퍼터로 Al 전극 형성 시 플라즈마 내에 존재하는 높은 에너지의 입자의 충돌로 인해 유기물의 특성이 열화 되었기 때문이다[3,4]. 즉 높은 에너지를 가진 입자가 스퍼터 공정 시 유기물과 충돌하여 유기물의 전기적, 광학적 특성에 영향을 주게 된다. 그러나 박스 캐소드 스퍼터로 제작된 Al 양극 전극을 가진 OLED의 경우 그림 2(b)에 나타나듯이 기준 샘플과 거의 유사한 특성의 전압-전류 특성을 나타내며 역 바이어스에서도(-6 V) 누설전류를 나타내고 있지 않다. 이는 전극 형성 시 플라즈마에 의한 영향을 거의 받지 않고 Al 전극을 증착 시켰음을 나타내고 있다. 일반적으로 플라즈마 내의 높은 에너지를 가진 입자가 Al₂O₃로 대표되는 유기물과 충돌할 경우 충돌 시 발생하는 결합으로 인해 그림 4처럼 밴드갭 사이에 결합과 관련된 준위들을 형성하게 된다[9].

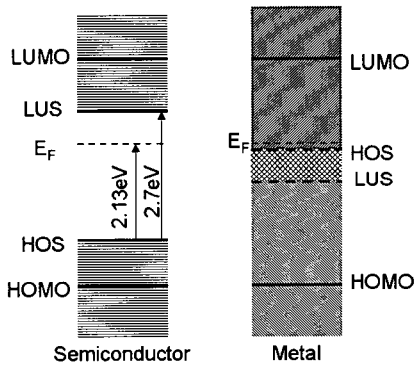


그림 4. 이온의 충돌에 의한 Alq₃의 밴드갭 변화.
Fig. 4. Band-gap change in Alq₃ by ion irradiation.

즉 플라즈마 내의 높은 에너지를 가진 Ar⁺이온, v전자, 타겟에 반사된 Ar 중성이온 입자들이 Alq₃와 충돌을 하게 되면 Alq₃를 이루고 있는 N-Al, C-O-Al등의 결합이 끊어지게 되면서 그림 4에서와 같이 밴드갭 사이에 결합 준위를 형성하여 반도체 특성을 가지던 Alq₃를 금속 특성을 가진 Alq₃로 열화 시키게 된다. 이렇게 금속 특성을 가진 부분은 OLED에서 누설 전류가 흐르는 길을 제공하게 되어 역 바이어스에서의 누설전류의 원인으로 작용하게 된다.

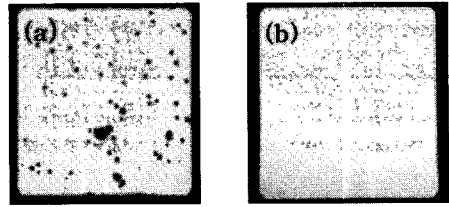


그림 5. (a) DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 Al 전극을 가진 OLED와 (b) 박스 캐소드 스퍼터로 제작된 Al전극을 가진 OLED의 EL 이미지.
Fig. 5. EL images of OLED prepared by (a) DC magnetron sputtering and (b) box cathode sputtering, respectively.

그림 5는 박스캐소드와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용해 각각 Al 전극을 성막시켜 제조한 OLED의 EL이미지이다.

DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Al 전극을 성막한 OLED의 경우 다수의 흑점을 나타내고 있다. 그림 3(a)에서 예상할 수 있듯이 스퍼터 공정 시 높은 에너지를 가진 입자의 충돌이 유기물의 광특성을 열화 시켜 다수의 흑점을 형성시키게 된다. 그러나 박스캐소드 스퍼터를 이용하여 Al을 성막시킨 OLED의 경우 흑점이 없는 아주 깨끗한 EL 이미지를 나타내고 있다. 이는 박스 캐소드 스퍼터가 가진 구조적 특성으로 인해 높은 에너지를 가진 입자가 타겟과 타겟 사이에 구속되기 때문이다.

그림 6은 박스캐소드 스퍼터와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판 상에 성막시킨 Al 박막의 XRD 분석 결과이다. DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 성막시킨 Al의 경우 (111), (200), (220)의 방향성을 가진 다결정 특성을 나타내는데 이는 Al 성막 공정 시 높은 에너지를 가진 입자의 충돌에 의한 기판 온도상승에 기인한다. 즉 높은 에너지를 가진 입자의 기판 충돌로 인해 기판의 온도가 200 ℃이상 상승하게 되어 성막되는 박막은 다결정 특성을 가지게 된다. 그러나 그림 6에 나타나듯이 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 성막한 Al 박막의 경우 완벽한 비정질 구조를 나타낸다. 이는 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 Al 성막 시 기판의 온도가 낮은 상태로 유지되고 있음을 말해주는데 이는 박스 캐소드 스퍼터를 이용한 공정 시 높은 에너지를 가진 입자가 효과적으로 구속되기 때문이다.

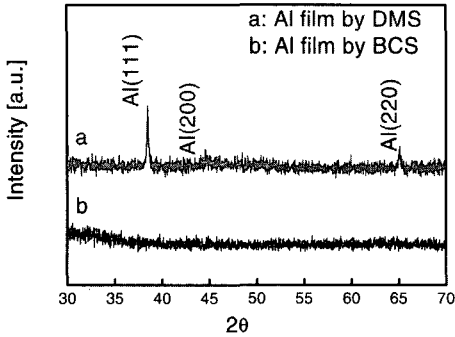


그림 6. DC 마그네트론 스퍼터와 박스 캐소드 스퍼터로 유리 기판 위에 제작된 Al 박막의 XRD 결과.

Fig. 6. XRD plots of the Al cathode layers on the glass substrates by the conventional DC magnetron sputtering and box cathode sputtering.

즉 대부분의 높은 에너지를 가진 입자는 강한 자기장에 의해 타겟과 타겟 사이에 구속되고 낮은 에너지를 가진 중성 입자들이 Al성막에 관여하기 때문에 낮은 기판 온도를 유지할 수 있어 비정질 구조의 Al 박막이 성장하는 것이다.

그림 7은 박스캐소드 스퍼터와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판 상에 성막시킨 Al 박막의 SEM 표면 분석 결과이다. 그림 7에서 알 수 있듯이 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Al 전극을 성막한 경우 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 성막한 Al 전극 보다 큰 입자 크기를 나타내고 있다. 이는 XRD결과에서와 마찬가지로 DC 마그네트론 스퍼터 공정 시 상승하는 기판 온도에 기인한다. 즉 높은 에너지를 가진 입자에 충돌에 의해 기판 온도가 상승하고 상승한 기판온도가 그레인의 사이즈를 증가시키게 된다. 그러나 낮은 기판 온도가 유지되는 박스 캐소드 스퍼터의 경우 낮은 기판온도로 인해 그레인의 성장이 어려워 그림 7(b)에 나타내듯이 아주 미세한 그레인을 나타내게 된다. 또한 박막의 표면 거칠기도 그림 7에서 알 수 있듯이 차이가 나는데, AFM을 이용한 거칠기 측정 결과 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 성장시킨 Al은 2.8 nm의 아주 낮은 Root mean square (RMS) 거칠기를 나타내고 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 성막한 Al은 7.8 nm의 RMS 거칠기를 나타내었다.

이상의 분석 결과로부터 박스 캐소드 스퍼터의 플라즈마 데미지 프리 스퍼터 기구는 다음과 같이 설명할 수 있다.

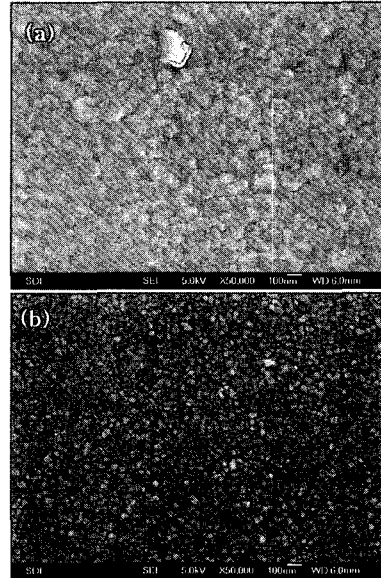


그림 7. (a) DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 Al 전극과 (b) 박스 캐소드 스퍼터로 제작된 Al전극의 표면 SEM 분석 결과.

Fig. 7. SEM surface images of Al cathode films prepared by (a) DC magnetron sputtering and (b) box cathode sputtering, respectively.

첫 번째 박스 캐소드 건 내부의 강한 일방향 자기장에 의한 플라즈마의 구속 효과를 들 수 있다 [3,4,8]. 그림 8에서 알 수 있듯이 일반적인 스퍼터와 달리 박스 캐소드 스퍼터는 타겟이 서로 마주 보고 있는 대향 타겟 구조를 가지면서 타겟과 타겟 사이에 강한 자계를 형성시키기 때문에 플라즈마 및 높은 에너지를 가진 입자를 효과적으로 구속시킬 수 있다. 이렇게 되면 대부분의 높은 에너지를 가진 입자는 타겟과 타겟 사이에 존재하며 충돌을 통해 에너지를 잃게 된다. 이렇게 되면 성막에 관여하는 입자는 낮은 에너지를 가진 중성입자이기 때문에 OLED 제작 시 충돌에 의한 유기물 박막의 열화를 막을 수 있다. 두 번째로는 박스 캐소드 스퍼터의 기판 위치로 설명할 수 있다. 그림 8에서 알 수 있듯이 박스 캐소드 스퍼터로 Al 전극 성막 시 기판은 플라즈마가 발생하는 영역의 밖에 존재하기 때문에 플라즈마 영향을 최소화시킬 수 있다[3,4,8]. 박스 캐소드 스퍼터에서는 기판이 타겟과 수직으로 외부에 존재하기 때문에 플라즈마의 직접적인 영향을 피할 수 있어 플라즈마 데미지를 피할 수 있는 유리한 구조이다.

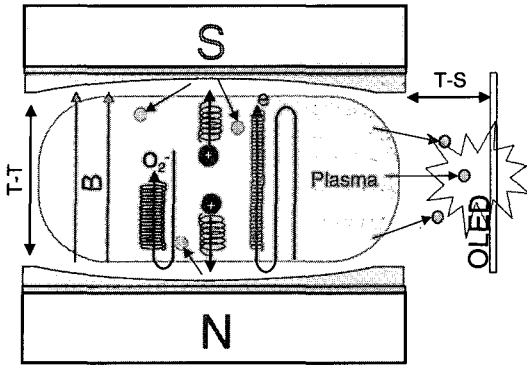


그림 8. 박스 캐소드 스퍼터의 플라즈마 데미지 프리 성막 기구.

Fig. 8. Plasma damage free sputtering mechanism of a box cathode sputtering.

이와 같이 효과적인 플라즈마의 구속이 가능한 캐소드 건의 설계와 플라즈마의 직접적인 영향을 피할 수 있는 기판위치가 OLED 제작 시 Al전극의 플라즈마 데미지 프리 스퍼터링을 가능케 한다.

4. 결론

본 연구에서는 차세대 디스플레이로 각광 받고 있는 OLED를 제작하기 위한 새로운 개념의 전극용 스퍼터인 박스 캐소드 스퍼터를 개발하여 그 특성을 설명하였다. 박스 캐소드 내부에 형성되는 구속된 플라즈마로 인해 유기물 층에 플라즈마 데미지 없이 금속 박막을 유기물 상에 스퍼터링 할 수 있었으며 이는 스퍼터 공법이 OLED 제작 공정에 응용될 수 있음을 말해 준다. 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Al전극을 OLED상에 성막할 경우 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌로 인해 유기물의 전기적, 광학적, 표면 특성이 열화되는데 비해 박스 캐소드 스퍼터는 박스 캐소드 건의 효과적인 플라즈마 구속으로 인해 플라즈마 데미지를 최소화 시킬 수 있었다.

참고 문헌

[1] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF

electrode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 152, 1997.

- [2] V. E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, "Effect of Al, Ag, and Ca on luminescence of organic materials", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, p. 1745, 1997.
- [3] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M. S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, H. Kim, D. W. Han, and J. H. Kwon, "Plasma damage free deposition of Al cathode on organic light emitting devices by using mirror shape target sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 4295, 2004.
- [4] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M. S. Huh, S. H. Jeong, and K. I. Kim, "Plasma damage free sputtering of indium tin oxide cathode layers for top emitting organic light emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p. 183503, 2005.
- [5] G. Gu, V. Khalfin, and S. R. Forrest, "High-efficiency, low-drive-voltage, semi-transparent stacked organic light-emitting device", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 2399, 1998.
- [6] G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest, "A metal free cathode for organic semiconductor devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p. 2138, 1998.
- [7] G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, "High transparent organic light emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 2128, 2000.
- [8] H.-K. Kim, K.-S. Lee, and H.-A. Kang, "Characteristics of indium zinc oxide cathode layer grown by box cathode sputtering for top emitting organic light emitting diodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 153, p. H29, 2006.
- [9] L. S. Liao, L. S. Hung, W. C. Chan, X. M. Ding, T. K. Sham, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Ion beam induced surface damages on Alq₃", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 1619, 1999.