

박스 캐소드 스퍼터로 성장시킨 고분자 유기발광소자용 비정질 IZO 애노드 박막의 특성

Characteristics of Amorphous IZO Anode Films for Polymer OLEDs Grown by Box Cathode Sputtering

문종민¹, 배정혁¹, 정순욱¹, 김한기^{1,a}

(Jong-Min Moon¹, Jung-Hyeok Bae¹, Soon-Wook Jung¹, and Han-Ki Kim^{1,a})

Abstract

Electrical, optical, surface, and structural properties of amorphous indium-zinc-oxide (a-IZO) grown by box cathode sputtering (BCS) were compared with crystalline indium-tin-oxide (c-ITO) anode films grown by conventional DC sputtering (DCS). Although x-ray diffraction plot of BCS-grown IZO film shows amorphous structure, the optical and electrical properties of a-IZO is comparable to those of c-ITO film. In particular, BCS-grown IZO films shows very smooth surface without defects such as pin hole and cracks because most of the energy of the sputtered atoms was confined in high density plasma region in box cathode gun. Furthermore polymer organic light emitting diodes (POLED) with the a-IZO anode film shows better electrical properties than that of POLED with the c-ITO anode film due to high work function and smooth surface of a-IZO. This suggested that BCS-grown a-IZO film is promising anode materials substituting conventional c-ITO anode in OLED and flexible displays.

Key Words : Amorphous IZO, Box cathode sputtering (BCS), ITO, POLED, Anode, Flexible displays

1. 서론

유기발광소자 (OLED: Organic Light Emitting Diode)는 별도의 외부광원이 필요 없어 더 얇고 가볍게 만들 수 있으며 휘도와 대조비, 시야각, 우수한 내구성, 빠른 응답속도, 대화면의 Full-color display를 구현할 수 있는 등의 장점들로 차세대 평판 디스플레이로서 주목받고 있다[1]. 더욱이 플라스틱 기판을 사용할 수 있어 휘어지거나 접을 수 있는 특징을 가지고 있어 차세대 플렉시블 디스플레이의 응용으로 가능성을 높이고 있다[2]. 현재까지 유기발광소자의 애노드(anode) 전극으로써 투명하면서 전도성을 가지는 ITO 박막이 가장 많

이 사용되고 있으며 상업화된 제품에도 대부분 온에서 성장시킨 결정질 ITO 애노드를 적용하고 있다. 그러나 ITO 전극은 타겟의 품질이 쉽게 저하되고, 화학적으로 불안정하며 In성분의 결핍에 따른 재료의 가격 상승과 같은 단점을 가진다[3]. 이 때문에 최근 InZnO, AlZnO, GaZnO, ZnSnO와 같은 Zn에 근거한 다양한 산화물 박막이 ITO 애노드를 대체할 수 있는 새로운 물질로 주목받고 있다[4]. 이들 중 InZnO (IZO) 박막은 In₂O₃에 ZnO가 도핑된 물질로 평탄한 표면특성, 구조적 안정성, 비정질 상태에서의 높은 투과성과 전도성, 그리고 저온공정의 가능성으로 인해 ITO를 대체할 수 있는 가장 유망한 재료로 많은 연구가 진행되고 있다[5]. 특히 IZO 박막은 증착 후 별도의 어닐링 처리 없이 상온에서도 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있어 차세대 플렉시블 디스플레이용 전극 재료로 가능성이 알려져 있으나 아직까지 비정질 IZO의 구조적, 광학적, 표면 특성에 대한

1. 국립금오공과대학교 신소재시스템공학부

(경북 구미시 양호동 1)

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

접수일자 : 2006. 3. 16

1차 심사 : 2006. 5. 6

심사완료 : 2006. 5. 12

연구나 이를 이용한 폴리머 OLED의 특성에 대한 연구는 미진한 상황이다.

본 연구에서는 플라즈마 데미지 프리 스퍼터로 알려진 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 성막시킨 비정질 IZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성과 표면 특성을 일반적인 DC 스퍼터를 이용하여 고온에서 성장시킨 결정질 ITO 박막과 비교하였다. 또한 PEDOT:PSS와 MEH-PPV 고분자 재료를 이용하여 PLED(Polymer based Light Emitting Diodes) 소자를 제작하여 홀주입 특성을 비교했다. 비록 DC 스퍼터로 고온에서 성장시킨 ITO 박막의 전기적 특성이 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 상온에서 성막한 비정질 IZO 박막보다 낮은 저항을 나타내었으나 비정질 IZO의 우수한 표면 특성과 구조적 안정성으로 인해 POLED의 전류-전압 특성이 결정질 ITO 애노드를 이용해 제작한 POLED와 대등하거나 우수한 특성을 나타내었다.

2. 실험

박스캐소드 스퍼터(Box Cathode Sputtering) 장치를 이용하여 상온에서 유리 기판 위에 100 nm 두께의 비정질 IZO 애노드를 성막시켰다. 그림 1에서 알 수 있듯이 박스 캐소드 스퍼터는 타겟 스퍼터 방식을 이용한 플라즈마 데미지 프리 스퍼터 장치로 강한 일방향의 자계와 타겟에 걸린 음극에 의해 전자의 회전-왕복 운동이 가능해 고밀도 플라즈마를 타겟과 타겟 사이에 구속시킬 수 있는 특징을 가진 스퍼터 장치이다. 이 때문에 전면 발광 OLED용 투명 전극이나 Al 전극을 플라즈마 데미지 없이 성막할 수 있는 장치로 알려져 있다[6-9].

이러한 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 작업압력 5 mTorr, 타겟간 거리 60 mm, 타겟과 기판과의 거리 100 mm, 800 W DC 파워, Ar/O₂=30/1.5 sccm에서 유리 기판 상에 비정질 IZO 박막을 성막시켰다. 또한 비정질 IZO와의 특성 비교를 위해 결정질 ITO 애노드 박막을 유리 기판 상에 DC 스퍼터를 이용하여 250 °C의 기판 온도에서 성장시켰다. 10 mTorr의 작업 압력과 Ar/O₂ (30/1.5 sccm) 분위기에서 1 kW의 DC 파워를 이용해서 100 nm 두께의 결정질 ITO를 성막시켰다. FESEM을 이용하여 유리 기판상에 성장된 결정질 ITO 애노드와 비정질 IZO 박막의 표면 상태를 관찰, 비교 하였으며 UV/VIS spectrometry를 이용하여 각 샘플의 투과도를 측정하였다.

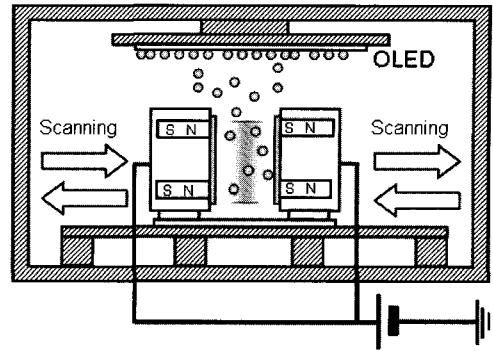


그림 1. OLED용 박스 캐소드 스퍼터 시스템의 모형도.

Fig. 1. Schematics of a Box Cathode Sputtering system for OLED.

또한 구조적 특성을 분석하기 위하여 XRD를 이용하여 박막의 구조적 특성을 관찰하였으며 마지막으로 Hall measurement를 이용하여 결정질 ITO와 비정질 IZO 애노드의 전기적 특성을 분석하였다. 이렇게 준비된 비정질 IZO와 결정질 ITO 애노드 박막을 이용한 POLED를 제작하기 위하여 각각의 시료를 20 mm × 20 mm 사이즈로 잘라 기판을 준비하였다. 소자 제작에 앞서 Acetone, Isopropyl Alcohol, D.I Water의 순서대로 60 °C에서 5분간 샘플을 각각 초음파세척을 했다. 세척이 끝난 샘플들을 RIE (Reactive Ion Etching) 장비를 이용하여 O₂ 플라즈마 처리를 진행하였다. 애노드 박막의 산소 플라즈마 처리 이후 애노드상에 PEDOT:PSS와 MEH-PPV를 각각 홀주입층과 발광층으로 사용하기 위하여 스핀 코터를 이용해 성막하였다. PEDOT는 화학적으로 안정하며 전기 전도성이 높아 홀주입층(Hole Injection Layer)로 주로 쓰이고 있으며 ITO와 고분자재료의 직접적인 접촉을 피하여 계면을 고르게 하며 그것으로 계면의 물리적 특성을 개선시킨다[10]. 가수용성인 PEDOT:PSS의 수분을 없애기 위해 200 °C의 Hot plate에서 5분간 건조시켰다. PPV 유도체 고분자는 제작상의 쉬운 이점과 우수한 열적 안정성 때문에 많이 사용되는 폴리머 발광 재료 중 하나이다[11]. MEH-PPV는 유기용매에 잘 녹아 박막상으로서의 제작이 용이하며, 저전압구동의 장점으로 많이 쓰이고 있다. 그림 2에 PEDOT:PSS와 MEH-PPV의 분자구조를 나타내었다.

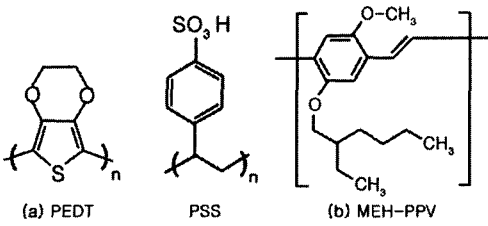


그림 2. (a) PEDOT:PSS의 분자구조와 (b) MEH-PPV의 분자구조.

Fig. 2. Molecular structure of (a) PEDOT:PSS and (b) MEH-PPV.

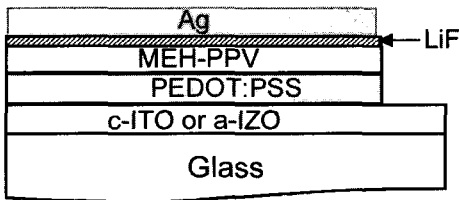


그림 3. 결정질 ITO와 비정질 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 POLED의 단면도.

Fig. 3. Cross section of POLEDs(Polymer based Light Emitting Diodes) with crystalline ITO anode and amorphous IZO anode films, respectively.

PEDOT:PSS와 MEH-PPV를 차례로 입힌 샘플들 위에 전자주입층으로 LiF와 캐소드 전극으로 Ag를 열증발법으로 성장시켰다. 그림 3은 본 실험에서 제작한 소자의 단면도이다. 이렇게 제작된 POLED 소자의 전류-전압 특성을 parameter analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 DC 스퍼터로 250 °C에서 유리 기판 상에 성장시킨 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 상온에서 유리 기판 상에 성장시킨 IZO 애노드 박막의 XRD 측정 결과를 나타낸다. 고온에서 성장시킨 ITO 애노드의 경우 (222)면의 우월 성장 특성을 가지는 다결정 특성을 나타낸다. 일반적으로 높은 전도성과 투과성을 갖는 ITO 박막을 성장

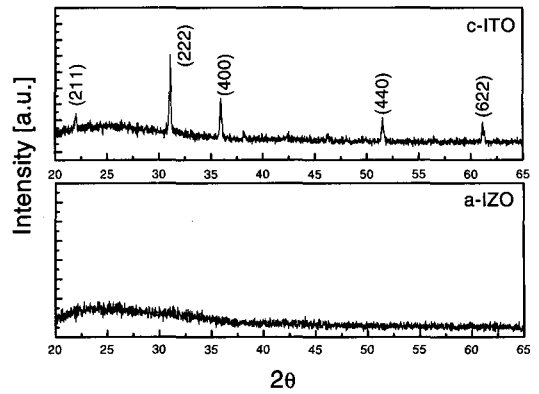


그림 4. DC 스퍼터로 유리기판 위에 고온에서 증착한 ITO 박막과 박스 캐소드 스퍼터로 유리기판 위에 제작된 비정질 IZO 박막의 XRD plot.

Fig. 4. XRD plots of DC sputter grown-ITO and BCS grown-IZO anode films on glass substrate.

시키기 위해선 고온에서 박막을 성장시키거나 후처리를 통해서 결정질 박막을 형성시켜야 하는데 이는 결정화된 그래인을 통해 캐리어의 전도가 일어나기 때문이다. 그러나 고분자계 기판을 사용하는 플렉시블 디스플레이에는 고온 공정을 사용할 수 없기 때문에 결정성을 가지는 ITO 애노드의 사용은 어렵게 된다. 상온에서 박스 캐소드로 성장시킨 IZO 애노드의 경우 비정질 특성을 나타내는데 산소의 첨가에도 불구하고 비정질 구조를 나타내고 있다. 투명 전도막을 스퍼터로 성장시킬 경우 산소 첨가에 의해 상온에서도 결정화가 일어나거나 마이크로 사이즈의 결정립을 가진 박막이 성장하는데 IZO의 경우 열정 안정성과 In₂O₃내의 ZnO의 고용도가 낮기 때문에 산소 분위기에서도 균일한 비정질 특성을 나타낸다.

표 1은 DC 스퍼터로 250 °C에서 유리 기판 상에 성장시킨 결정질 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 상온에서 유리 기판 상에 성장시킨 비정질 IZO 박막의 홀 측정 결과를 나타낸다. 고온에서 성장시킨 결정질 ITO의 경우 비정질 IZO에 비해 낮은 Sheet 저항과 높은 이동도를 나타낸다. 이는 결정질 박막의 경우 비정질에 비해 캐리어의 이동이 용이하기 때문이다. 그러나 상온에서 성장한 IZO의 경우도 OLED에 적용할 수 있는 수준의 Sheet 저항과 이동도를 나타낸다. 비록 결정질

표 1. DC 스퍼터로 제작된 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 제작된 IZO 애노드 박막의 Hall measurement 결과.

Table 1. Hall measurement of DC sputter grown-ITO and BCS grown-IZO anode films on glass substrate.

	Crystalline ITO	Amorphous IZO
Sheet Resistivity (Ω/\square)	6.72	34.1
Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	27.2	21.5
Carrier concentration ($/\text{cm}^3$)	3.42×10^{21}	8.49×10^{20}

ITO 애노드 보다는 높은 특성을 나타내지만 일반적으로 상온에서 성장되는 투명전도막의 sheet 저항을 고려할 때 비교적 작은 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 특히 IZO의 이동도는 결정질 ITO와 대등한 값을 나타내는데 이는 IZO 박막의 비정질 특성을 고려할 때 매우 높은 값을 나타낸다.

그림 5는 DC 스퍼터로 250 °C에서 유리 기판 상에 성장시킨 결정질 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 상온에서 유리 기판 상에 성장시킨 비정질 IZO 애노드 박막의 SEM 표면 이미지를 나타낸다. XRD 결과에서 예상할 수 있듯이 고온에서 성장된 ITO는 결정화된 표면 특성을 나타낸다. 이러한 결정질 표면 특성으로 인해 일반적으로 OLED에 적용하는 ITO의 경우 평탄화 공정을 거친 후 사용해야 한다. 그러나 비정질 IZO 박막의 경우 결정질 ITO에 비해 매우 평탄한 표면 특성을 나타내는데 이는 비정질 구조의 전형적인 표면 이미지이다. 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 상온에서 성장시킨 IZO는 일반적인 DC/RF 스퍼터로 성장시킨 IZO보다 더 우수한 표면 특성을 나타내는데 이는 성막에 관여하는 스퍼터된 입자가 아주 낮은 에너지 (0.5~1.7 eV)를 갖기 때문이다. 일반적인 스퍼터를 이용할 경우 스퍼터된 입자가 기판으로 향하게 되어 높은 에너지를 가진 입자에 의해 박막이 성장하지만 박스 캐소드 스퍼터의 경우 고밀도의 플라즈마를 타겟과 타겟 사이에 구속하여 스퍼터된 입자가 플라즈마 내에서 충돌하여 에너지를 잃기 때문에 낮은 에너지를 가진 중성입자에 의해 박막이 성장한다[12]. 따라서 아주 균일하고도 평탄한 박막을 성막시킬 수 있어 OLED용 애

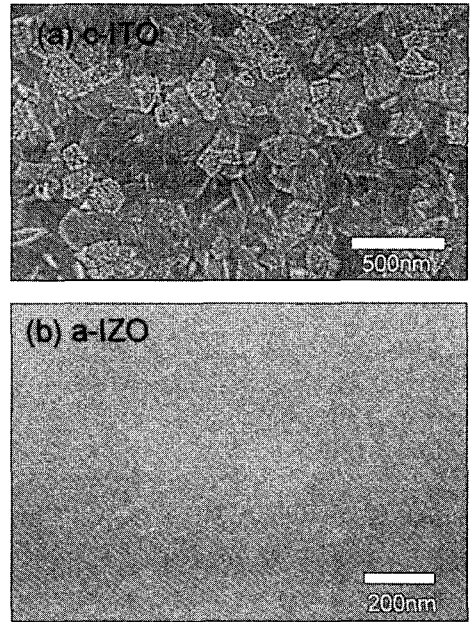


그림 5. (a) DC 스퍼터로 성장시킨 결정질 ITO의 표면 이미지와 (b) 박스 캐소드 스퍼터로 성장시킨 비정질 IZO의 SEM 표면 이미지.

Fig. 5. SEM surface image of (a) DC sputter grown-ITO film and (b) BCS grown-IZO film on glass substrate.

노드 박막을 성장시키는데 매우 유리한 시스템이다. 특히 전류 주입에 의해 구동하는 OLED는 애노드 박막의 평탄한 표면 상태가 중요한데 이는 박막의 표면이 morphology가 클 경우 계면이 불균일해져 전류 집중 현상이 일어나 소자의 특성에 악영향을 줄 수 있기 때문이다.

그림 6은 DC 스퍼터로 250 °C에서 유리 기판 상에 성장시킨 결정질 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 상온에서 유리 기판 상에 성장시킨 비정질 IZO 애노드 박막의 UV/VIS spectrophotometer 측정 결과이다. IZO 애노드 박막의 경우 비정질 구조를 가짐에도 불구하고 550 nm에서 결정질 ITO보다 높은 투과도를 나타내었다(94 %). 특히 최적화된 산소/아르곤 분위기에서 성장됨에 따라 IZO 박막내의 In/Zn/O간의 조성비가 최적화되어 상온에서 성장했음에도 불구하고 높은 투과율을 나타내는 것으로 사료된다. 애노드 박막의 투과도는 OLED 소자의 특성에 있어 매우 중요한 특성이다. 특히 양자 효율과 발광효율에 영향을 미치기

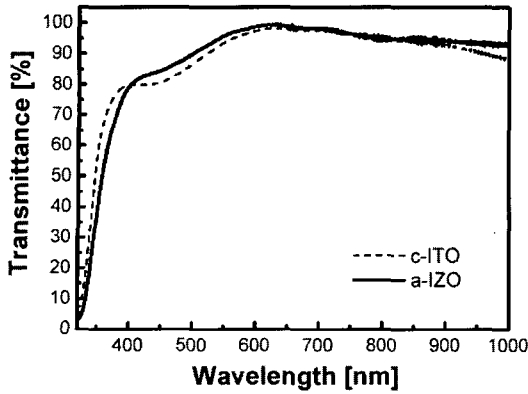


그림 6. DC 스퍼터로 유리기관 위에 증착한 결정질 ITO와 박스 캐소드 스퍼터로 유리기관 위에 증착한 비정질 IZO 필름의 광투과도.
Fig. 6. Optical transmittance of DC sputter grown-ITO and BCS grown-IZO anode films on glass substrate.

때문에 높은 투과도를 가지는 애노드 박막의 제작은 OLED나 플렉시블 디스플레이의 제작에 있어 중요한 이슈가 된다. 따라서 상온에서 성장한 비정질 IZO의 높은 투과도는 IZO 박막의 플렉시블용 애노드 박막으로써의 응용 가능성과 결정질 ITO를 대체할 수 있는 가능성을 동시에 나타내주고 있다.

그림 7은 DC 스퍼터로 250 °C에서 유리 기판 상에 성장시킨 결정질 ITO 애노드와 박스 캐소드 스퍼터로 상온에서 유리 기판 상에 성장시킨 비정질 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 POLED 소자의 전류-전압 특성을 나타낸다. 애노드 박막을 제외하고 모든 박막의 조건이 동일한 조건에서 POLED를 제작하여 그 특성을 비교하였다. 비록 비정질 IZO가 결정질 ITO에 비해 높은 저항을 나타내지만 비정질 IZO를 이용하여 제작한 POLED가 더 낮은 구동 전압(Turn on voltage)을 나타내고 있다. 유기발광소자의 전기적 특성에 있어 캐리어(전자나 홀)들의 효율적인 주입은 중요한 요소 중 하나이다. 캐리어들의 효율적인 주입은 발광층 내에서의 더 많은 전자와 정공의 결합을 이끌어 내고 결국 소자의 효율을 높일 수 있기 때문이다. 애노드의 경우 일함수가 클수록 발광층으로 홀의 주입이 쉽게 이루어지며 평탄한 박막을 가지는 애노드 일수록 거친 표면에 따른 전류집중 현상을 피할 수 있어 효율적인 홀의 주입이 이루어진다. 본 연구에 사용된 IZO 애노드 박막은 표면 거칠기

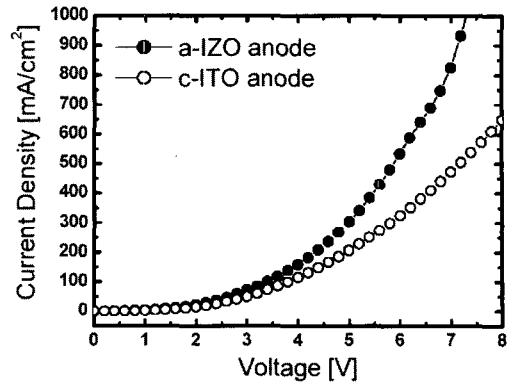


그림 7. 비정질 IZO 애노드와 결정질 ITO 애노드를 이용하여 제작한 POLED의 전류-전압 특성.
Fig. 7. Current-voltage characteristics of POLED with amorphous IZO and crystalline ITO anodes, respectively.

가 낮을 뿐만 아니라 결정질 ITO가 가지는 일함수(4.7 eV)보다 큰 일함수를(5.2 eV) 가지고 있어 유기물층 내로 홀 주입이 유리하기 때문에 그림 7에서처럼 더 같은 전압에서 더 높은 전류 밀도를 나타낸다[13]. 뿐만 아니라 고분자 물질을 스핀 코팅을 이용해 제작하는 POLED의 제작 공정을 고려할 때 평탄한 IZO의 표면 특성이 균일한 계면 특성을 유도하여 ITO 애노드를 가진 POLED보다 우수한 특성의 전류-전압을 보이는 것으로 사료된다. 이러한 비정질 IZO를 가진 POLED의 특성은 비정질 IZO의 애노드로의 가능성과 ITO 애노드의 대체 가능성을 나타내고 있다.

4. 결론

본 연구에서 일반적인 DC 스퍼터를 사용하여 고온에서 성장한 결정질 ITO 애노드 박막과 박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 상온에서 성장한 비정질 IZO 박막의 전기적, 구조적, 광학적, 표면적 특성을 비교하였다. 비록 전기적 저항은 결정질 ITO 애노드가 낮지만, 투과도나 표면적 특성은 비정질 IZO 애노드 박막이 우수한 것으로 나타났다. 특히 비정질 IZO는 상온에서 성장하였음에도 불구하고 고온에서 성장한 결정질 ITO와 유사하거나 우수한 특성을 보인다는 것은 IZO 애노드 박막이 결정질

ITO 애노드가 가진 단점을 보완하고 이를 대체할 수 있는 물질임을 말해 준다. 또한 폴리머 재료를 이용하여 비정질 IZO 애노드 박막 상에 제작한 POLED도 결정질 ITO를 가진 POLED보다 우수한 전류-전압 특성을 보여 IZO가 차세대 플렉시블 디스플레이용 애노드 재료로의 가능성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] 김한기, "유기 EL 디스플레이", 한국소성가공학회지, 14권, 9호, p. 731, 2005.
- [2] 키도 준지, "유기EL", 광문객, p. 30, 2004.
- [3] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, "Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 1875, 2003.
- [4] Tadatsugu Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", *MRS bulletin/August*, p. 38, 2000.
- [5] J.-J. Ho and C.-Y. Chen, "Power effects in indium-zinc oxide thin films for OLEDs on flexible applications", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, p. 57, 2005.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] H.-K. Kim, K. -S. Lee, and J. H. Kwon, "Transparent indium zinc oxide top cathode prepared by plasma-damage free sputtering for top emitting organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 012103, 2006.
- [10] M. B. Khalifa, D. Vaufrey, A. Bouazizi, J. Tardy, and H. Maaref, "Hole injection and transport in ITO/PEDOT/PVK/Al diodes", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 21, p. 277, 2002.
- [11] B. S. Chuah, D. H. Hwang, S. T. Kim, S. C. Moratti, A. B. Holmes, J. C. D Mello, and R. H. Friend, "New luminescent polymers for LEDs", *Synthetic Metals*, Vol. 91, p. 279, 1997.
- [12] H.-K. Kim, "Box cathode sputtering technologies for organic-based optoelectronics", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 19, No. 4, p. 373, 2006.
- [13] T. J. Marks, J. G. C. Veinot, J. cui, H. Yan, A. Wang, N. L. Edeman, J. Ni, Q. Huang, P. Lee, and N. R. Armstrong, "Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation", *Synthetic Metals*, Vol. 127, p. 29, 2002.