

AZO Anode 전극을 적용한 OLED 소자의 제작과 전기적 · 광학적 특성 분석

Analysis on the Electrical · optical Properties and Fabrication of OLED with AZO Anode Electrode

진은미¹, 신은철², 김태완², 박춘배^{1,a}
(Eun-Mi Jin¹, Eun-Chul Shin², Tae-Wan Kim², and Choon-Bae Park^{1,a})

Abstract

AZO(Aluminum-doped Zinc Oxide) films are attractive materials as transparent conductive electrode because they are inexpensive, nontoxic and abundant element compared with ITO(Indium Tin Oxide). AZO films have been deposited on glass (corning 1737) substrates by RF magnetron sputtering. The AZO film was post-annealed at 600 °C for 2 hr with N₂ atmosphere. The AZO films were used as an anode contact to fabricate OLEDs(Organic Light Emitting Diodes). OLEDs with AZO/TPD/Alq₃/Al configuration were fabricated by thermal evaporation. We investigated that the electric, structural and optical properties of AZO thin films, which measured using the methods of XRD, SEM, Hall measurement and Spectrophotometer. The current density-voltage and luminescence-voltage properties of devices were studied and compared with ITO devices fabricated under the same conditions.

Key Words : AZO, Transparent conductive electrode, OLED, RF magnetron sputtering, Post-annealing

1. 서 론

최근 IT 산업의 급속한 발전과 함께 OLED (Organic Light Emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel), LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode) 등 FPD(Flat Panel Display)의 개발에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 OLED는 외부 광원이 필요 없는 자발광원으로써 두께가 매우 얇고, 고효율, 넓은 시야각, 고속 응답성 그리고 저전압 구동 등의 장점을 가지고 있어 차세대 FPD로서 매우 주목받고 있으며, OLED 효율과 안정성의 향상을 위한 연구가 유기 발광재료와 투명전극 등의 분야에서 활발히 진행되고 있다[1-6].

일반적으로 투명전극에는 In₂O₃에 Sn을 dopant로 첨가한 ITO(In₂O₃:Sn)가 가장 널리 사용되고 있다. ITO는 낮은 비저항과 가시광 영역에서의 높은 투과율 그리고 높은 일함수 등 OLED anode 전극으로 매우 적합한 특성을 가지고 있다[7]. 그러나 ITO는 주재료인 In이 희유금속으로서 지구상에 가채 매장량이 향후 10년 밖에 남지 않은 시급한 문제점을 안고 있으며, OLED 구동 시에 In이 유기재료로 확산되어 소자를 열화시키는 문제점 등을 가지고 있다[8-10]. 또한, In의 독성, 수소 플라즈마 노출 시에 금속으로의 환원성 그리고 높은 가격 등으로 인하여 새로운 투명 전극 재료 개발에 대한 필요성이 증대되고 있다[11].

이러한 ITO 전극 대체 재료로서 AZO에 주목하게 되었는데, AZO(ZnO:Al)는 주재료인 ZnO 자원이 풍부한 가채매장량을 가지고 있을 뿐 아니라 낮은 비저항 그리고 가시광 영역에서 높은 투과율 등을 가지고 있다. 또한, Zn-O의 강한 결합력으로 열적 · 기계적 안정성은 물론 가격이 저렴한 특성

1. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 344-2)
2. 홍익대학교 정보디스플레이공학과
a. Corresponding Author : cbpark@wonkwang.ac.kr
접수일자 : 2007. 1. 3
1차 심사 : 2007. 3. 8
심사완료 : 2007. 3. 21

을 갖는다. 이러한 AZO의 특성은 현재 상용화되고 있는 ITO를 대체 할 수 있는 차세대 투명 전극 재료로 그 적용 가능성이 한층 높아지고 있다 [12-14]. 현재 투명 전극 AZO의 박막 제조 기술에는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법과 스퍼터링법 그리고 PLD(Pulse-Laser Deposition)법 등의 증착 기술을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재 상용화되고 있는 OLED의 anode 전극 ITO의 대체 재료로서 AZO 전극의 적용 가능성을 확인하기 위하여, RF magnetron sputtering법으로 AZO 박막을 제조하고, 후열처리 공정을 실시하여 AZO 박막의 미세구조와 전기적·광학적 특성을 ITO와 비교, 분석하였다. 그리고 AZO anode 전극을 갖는 OLED 소자를 제작하였고, AZO와 ITO anode 전극을 적용한 OLED 소자의 전기적·광학적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1 AZO 박막의 제조와 특성 분석

본 연구에서는 2 wt% Al₂O₃가 첨가된 ZnO target을 이용하여 RF magnetron sputtering법으로 AZO 박막을 제조하였다. 증착에 사용된 기판은 유리 기판(corning 1737)을 사용하였으며, 기판의 불순물 제거를 위해 아세톤, 메탄올, 증류수를 사용하여 초음파 세척을 각각 10분간 실시하였다. AZO 박막 제조를 위한 RF magnetron sputtering법의 증착 조건은 초기 진공도는 8.0×10⁻⁶ Torr, 작업진공도는 15 mTorr, RF power는 150 W로 하였다. 기판온도는 500 °C로 설정하였으며, 분위기가스는 Ar 40 sccm로 4시간 동안 증착을 실시하였다. 표 1에 AZO 박막 증착을 위한 RF magnetron sputtering법의 조건이 정리되었다.

이렇게 증착된 AZO 박막의 구조적·전기적 특성 향상을 위해 챔버 내에서 in-situ 후열처리를 실시하였다. 후열처리는 질소분위기에서 Zn가 활성화하기 시작하는 430 °C보다 높은 600 °C로 2시간 동안 진행하였고, 열처리 후에는 자연냉각을 실시하였다.

RF magnetron sputtering법에 의해 제조된 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리를 실시한 AZO 박막의 결정구조 분석은 XRD(D/MAXIII A)를 이용하였고, 표면특성 분석은 SEM(JSM-6400)을 사용하여 분석하였다. 또한 전기 전도도 특성과 캐리어의 거동 분석을 위한 Hall effect 분석은 vander

표 1. AZO 박막 증착을 위한 RF 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF sputtering to deposit AZO thin films.

파라미터	공정조건
기판	glass(corning 1737)
스퍼터 타겟	AZO 5N
초기 압력	8.0×10 ⁻⁶ Torr
작업 압력	15 mTorr
RF power	150 W
Pre-스퍼터링 시간	5 min
증착시간	4 hr
기판온도	500 °C
타겟과 기판 거리	178 mm

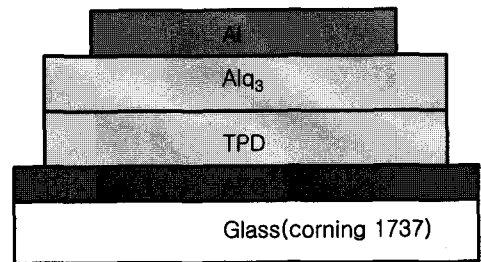


그림 1. OLED 소자의 구조 모식도.

Fig. 1. Structural drawing of OLED devices.

paw 방법(HL5500PC 시스템)을 이용하여 상온에서 측정하였고, 투과율 분석은 spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2401PC)를 사용하였다.

2.2 OLED 소자의 제조와 특성 분석

OLED 소자의 anode 전극으로는 상용화된 ITO 기판과 RF magnetron sputtering법으로 제조된 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리를 실시한 AZO 박막을 사용하였다. ITO와 AZO 박막 위에 정공수송층(HTL)인 TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]와 발광층(EML)인 Alq₃[tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum] 그리고 cathode 전극인 Al을 thermal evaporator를 이용하여 증착하였다[15]. 그림 1에 glass/AZO/TPD(40 nm)/Alq₃(60 nm)/Al의 구조를 갖는 OLED 소자의 모식도를 나타내었다.

OLED 소자의 전류-전압 특성과 휘도-전압 특성은 source-measure unit(Keithley, 236)와 electro meter(Keithley, 617) 시스템을 사용하여 상온에서 분석하였다.

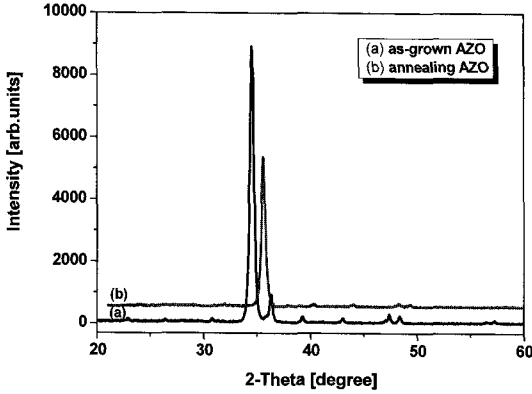


그림 2. AZO 박막의 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns of AZO thin films.

3. 결과 및 고찰

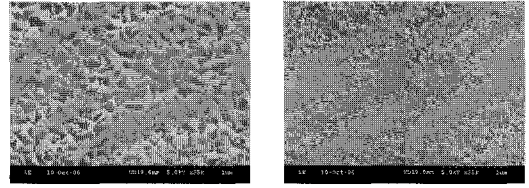
3.1 구조적 특성 분석

그림 2는 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리 후 AZO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 열처리 전·후 AZO 박막의 XRD 피크는 약 34.4°의 (0002) ZnO 주피크와 작은 피크들로 이루어져 있는데 이는 열처리 전·후 AZO 박막이 (0002) 우선 배향의 다결정질 구조임을 나타낸다. XRD 후열처리 전·후 AZO 박막 XRD의 피크의 강도와 FWHM(Full Width at Half Maximum)의 큰 차이를 확인하였다. 후열처리 전 AZO 박막의 XRD 피크는 약 9,000이었고, FWHM은 0.46°로 측정되었다. 그리고 후열처리 후 AZO 박막 XRD 피크는 후열처리 전 AZO 박막보다 2배 정도 감소한 약 5,500의 피크를 나타내었으며, FWHM은 0.56°으로 증가함을 확인하였다.

그림 3은 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리를 실시한 AZO 박막 표면을 SEM으로 분석한 것이다. 후열처리 전 AZO 박막의 표면은 결정질 구조로 성장됨을 확인하였으나, 후열처리를 실시한 AZO 박막의 표면구조에서는 높은 열처리 온도로 인해 표면의 원자들이 탈착현상을 일으켜 표면의 거칠기가 감소하였으며 비정질화 되었음을 확인하였다. 이는 그림 2의 XRD 실험 결과인 후열처리 후 XRD peak의 intensity의 감소와 FWHM의 증가로 인해 결정성이 감소한 것과 일치하며, 선행연구의 결과에서도 입증되었다[16].

3.2 전기적 특성 분석

본 연구에서 사용된 상용 ITO의 면저항은 10 Ω/sq 이고, 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리 후 AZO



(a) 후열처리 전 AZO (b) 후열처리 후 AZO

그림 3. 후열처리 전·후 AZO 박막의 SEM사진.
Fig. 3. SEM photographs of AZO thin films before·after post annealing process.

표 2. 후열처리 전·후 AZO 박막의 홀효과 측정 결과.

Table 2. Result of Hall effect measurement for AZO thin films before·after post annealing process.

	비저항 [Ωcm]	캐리어 농도[cm ⁻³]	이동도 [cm ² /Vs]
후열처리 전 AZO	1.05×10 ⁻²	1.81×10 ²⁰	3.29
후열처리 후 AZO	7.54×10 ⁻³	2.07×10 ²⁰	3.99

박막의 면저항은 각각 105 Ω/sq, 90 Ω/sq를 나타내었다. 보다 정량적인 전기전도도와 캐리어 거동 분석을 위해 Hall효과 분석을 실시하였는데, 표 2에 후열처리 전·후 AZO 박막의 Hall효과 측정 결과를 나타내었다. 후열처리 전 AZO 박막의 비저항은 1.05×10⁻² Ωcm이고, 후열처리 후 AZO 박막의 비저항은 7.54×10⁻³ Ωcm로 후열처리 후 비저항이 감소됨을 확인하였다. 또한, 후열처리 전 AZO 박막의 캐리어 농도와 이동도는 각각 1.81×10²⁰ cm⁻³, 3.29 cm²/Vs로 측정되었고, 후열처리 후 AZO 박막의 캐리어 농도와 이동도는 각각 2.07×10²⁰ cm⁻³, 3.99 cm²/Vs로 다소 증가하였다. 따라서 후열처리 전 AZO 박막보다 후열처리 후 AZO 박막의 비저항 감소는 주로 캐리어 농도 증가에 따른 결과로 판단된다.

3.3 광학적 특성 분석

그림 4는 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리 후 AZO 박막의 투과율을 spectro photometer로 분석한 것이다. 선행 연구에 의하면 ITO의 투과율은

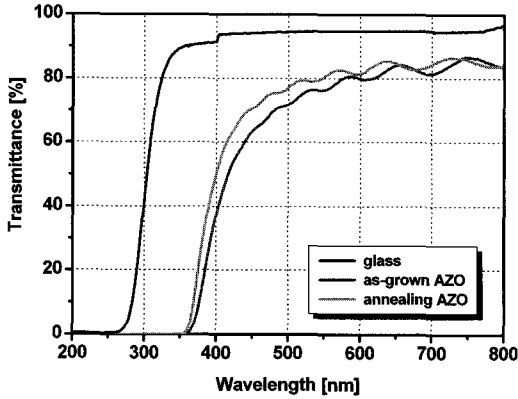


그림 4. 후열처리 전·후 AZO 박막의 투과율.
 Fig. 4. Transmittance of AZO thin films before
 · after post annealing process.

가시광 영역(400~800 nm)에서 약 80 %이다[4]. 제조된 후열처리 전 AZO 박막의 가시광 영역에서 평균 투과율은 ITO보다 약 4 % 작은 76 %로 측정되었다. 그러나 후열처리 후 AZO 박막의 평균 투과율은 후열처리 전 AZO 박막의 투과율보다 3 % 증가한 79 %로서 이는 OLED 소자에 충분히 적용할 수 있는 수치로 판단된다.

3.4 OLED 적용 평가

그림 5는 AZO와 ITO anode를 적용한 OLED 소자의 전류-전압 특성을 보여준다. 후열처리 전·후 AZO와 ITO anode를 갖는 OLED 소자 모두 정류특성을 보이는 것을 확인하였다. 특히, ITO의 전류 밀도가 AZO보다 급격하게 증가하는 경향을 보였는데, 이는 ITO의 면저항이 AZO보다 더 작기 때문으로 판단된다. 후열처리 전·후 AZO anode를 갖는 OLED 소자에 12 V 이상의 bias를 인가하였을 때 후열처리 전 AZO anode보다 후열처리 후 AZO anode를 갖는 OLED 소자의 전류 증가량이 감소하였다. turn on 전압 이상에서의 전류증가량은 내부 저항과 계면저항으로 결정되는데, 표 2의 Hall효과 측정 분석 결과에서 AZO 박막을 후열처리를 실시하면 비저항이 감소되어 전기 전도도가 향상되는 것을 고려하면, 후열처리를 실시한 AZO anode를 갖는 OLED의 turn on 전압 이상에서의 전류증가량은 계면 저항으로 판단된다. 이는 그림 3의 후열처리 전·후 AZO 박막의 표면 특성분석을 통해서도 확인하였다.

그림 6은 AZO와 ITO anode를 적용한 OLED 소자의 휘도-전압 특성을 나타내며 그림 7은 AZO anode를 적용한 OLED 소자에 10 V 전압을 인가하였을 때의 발광 사진을 나타낸 것이다. 휘도-전

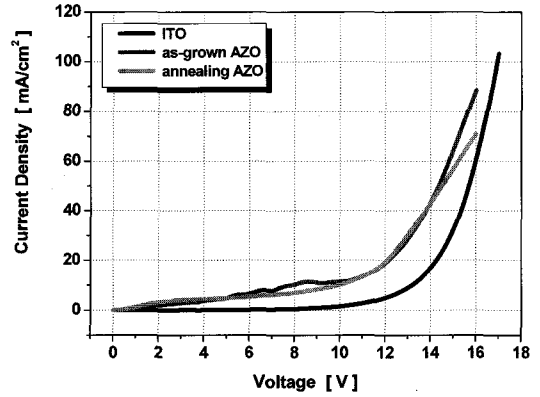


그림 5. AZO와 ITO anode 전극이 적용된 OLED의 전류-전압 특성.

Fig. 5. The current density-voltage characteristics of OLED with AZO and ITO anode electrodes.

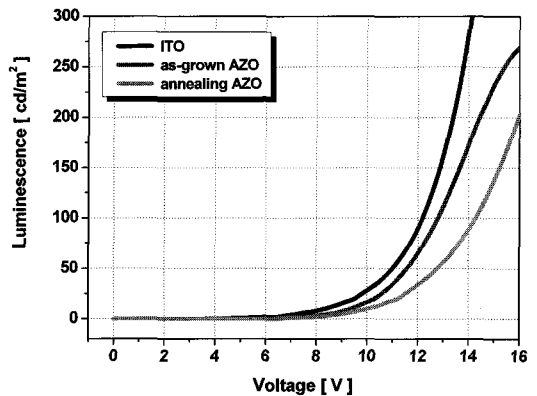


그림 6. AZO와 ITO anode를 적용한 OLED 소자의 휘도-전압 특성.

Fig. 6. The luminescence-voltage characteristics of OLED with AZO and ITO anode electrodes.

압 특성은 후열처리 전 AZO anode와 후열처리 후 AZO anode가 적용된 OLED 소자가 ITO anode가 적용된 OLED 소자보다 다소 낮은 휘도 특성을 나타내고 있다. 이는 후열처리 공정에서 AZO 박막의 표면 거칠기가 감소하여 전류분산 효과의 저하를 가져와 OLED 소자의 발광에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그러나 그림 7의 AZO anode를 적용한 OLED 소자의 발광을 통해 ITO 대체 전극 재료로 AZO 박막의 가능성을 확인하였다는 것은 매우 의의가 있다고 판단된다.

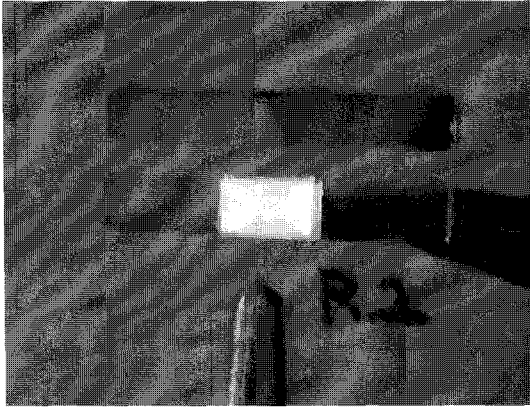


그림 7. AZO anode를 적용한 OLED의 발광사진.
Fig. 7. Electroluminescence photographs of OLED with AZO anode electrode.

4. 결론

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering법을 이용하여 AZO 박막을 제조하고, 후열처리 공정을 실시하여 구조적·전기적·광학적 특성을 확인하였으며, 제조된 AZO 박막을 OLED 소자에 적용하여 전기적·광학적 특성을 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) XRD 분석을 통해, 제조된 AZO 박막은 34.4° 주 피크를 보여 (0002) ZnO 우선 배양 특성을 나타냈으며, 후열처리 후 AZO 박막의 XRD 피크는 후열처리 전 AZO 박막보다 2배 정도 감소한 약 5,500을 나타냈으며, FWHM도 0.56으로 증가하였다. 이는 SEM을 통해 후열처리 공정에서 AZO 박막의 표면의 원자 탈착 현상으로 표면 거칠기가 작아진 것으로 확인되었다.
- 2) Hall효과 분석을 통해, 후열처리 전 AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 그리고 이동도는 각각 $1.05 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $1.81 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $3.29 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었으며, 후열처리 후 AZO 박막은 각각 $7.54 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $2.07 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $3.99 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다.
- 3) 광학적 특성 분석을 통해, 가시광 영역(400~800 nm)에서 ITO의 투과율은 약 80 %이고, 후열처리 전 AZO 박막과 후열처리 후 AZO 박막의 평균 투과율은 각각 76 %, 79 %로 측정되었다.
- 4) OLED 소자의 전류-전압 특성 분석을 실시한

결과, AZO와 ITO anode를 갖는 OLED 소자 모두 정류특성을 보이는 것을 확인하였다. 특히 후열처리 전 AZO 박막보다 후열처리 후 AZO 박막의 전류-전압 특성이 저하되었는데, 이러한 원인은 후열처리 공정에서 AZO 박막의 표면구조와 전류분산 효과에 기인한 것으로 판단된다.

- 5) 휘도-전압 특성 분석에서 후열처리 전 AZO와 후열처리 후 AZO anode가 적용된 OLED 소자가 ITO anode가 적용된 OLED 소자보다 다소 낮은 특성을 나타내었으나, AZO anode가 적용된 OLED 소자의 발광을 확인하였다.
- 6) 본 연구결과를 이용하여 ITO 대체 재료로 AZO 전극의 적용 가능성을 확인하였을 뿐만 아니라, 추가로 열처리 공정의 최적화, AZO anode의 일함수 증가 등의 연구가 계속되면 AZO 박막은 상용 ITO를 대체할 차세대 OLED anode 전극 재료로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, and R. Martel, "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 18, p. 183104, 2006.
- [2] X. Buwen, S. Yafeng, M. Meng, and L. Chuannan, "Enhancement of hole injection with an ultra-thin Ag_2O modified anode in organic light-emitting diodes", *Microelectronics Journal*, Vol. 36, No. 2, p. 105, 2005.
- [3] H. W. Choi, S. Y. Kim, K. B. Kim, Y. H. Tak, and J. L. Lee, "Enhancement of hole injection using O_2 plasma-treated Ag anode for top-emitting organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 1, p. 012104, 2005.
- [4] H. Aziz and Z. D. Popovic, "Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices", *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, p. 4522, 2004.

- [5] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, "Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 5, p. 874, 2002.
- [6] 한진우, 강희진, 김종연, 서대식, "고분자 기판 위에 유기 용매를 사용하지 않은 다층 박막 Encapsulation 기술 개발", *전기전자재료학회 논문지*, 19권, 8호, p. 754, 2006.
- [7] J. Li, M. Yahiro, K. Ishida, H. Yamada, and K. Matsushige, "Enhanced performance of organic light emitting device by insertion of conducting/insulating WO_3 anodic buffer layer", *Synth. Met.*, Vol. 151, No. 2, p. 141, 2005.
- [8] 김경민, 진은미, 박춘배, "LED 효율 향상을 위한 Texture구조 AZO 박막의 제조와 광학적 특성분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 10호, p. 901, 2006.
- [9] T. W. Kim, D. C. Choo, Y. S. No, W. K. Choi, and E. H. Choi, "High work function of Al-doped zinc-oxide thin films as transparent conductive anodes in organic light-emitting devices", *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 4, p. 1917, 2006.
- [10] H. Jiang, Y. Zhou, B. S. Ooi, Y. Chen, T. Wee, Y. L. Lam, J. Huang, and S. Liu, "Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si_3N_4 layer", *Thin Solid Films*, Vol. 363, No. 1, p. 25, 2000.
- [11] K. Tamano, D. C. Cho, T. Mori, T. Mizutani, and M. Sugiyama, "Enhancement of hole injection by metal anode in organic light-emitting diodes", *Thin Solid Films*, Vol. 438, No. 2, p. 182, 2003.
- [12] D. Xu, Z. Deng, Y. Xu, J. Xiao, C. Liang, Z. Pei, and C. Sun, "An anode with aluminum doped on zinc oxide thin films for organic light emitting devices", *Phys. Lett. A*, Vol. 346, No. 1, p. 148, 2005.
- [13] 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, No. 9, p. 1875, 2003.
- [14] T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata, "Transparent conducting impurity-co-doped $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 398, p. 53, 2001.
- [15] 이영환, 김원중, 양재훈, 신종열, 김태완, 홍진웅, "유기발광 소자에서 유기층의 두께 및 증착속도 변화에 따른 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 4호, p. 362, 2006.
- [16] 왕민성, 유인성, 박춘배, "In-situ 분위기 Annealing에 따른 $\text{ZnO}/\text{Sapphire}(0001)$ 박막의 구조적 특성 분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 8호, p. 769, 2006.