

Transparent Anodic Properties of In-doped ZnO thin Films for Organic Light Emitting Devices

Young Ran Park and Young Sung Kim*[†]

Department of Physics, Institute of Basic Science and Center for nanotubes and nanocomposites,
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University Suwon 440-746, Korea

(Received April 24, 2007; Accepted June 18, 2007)

In 도핑된 ZnO 박막의 투명 전극과 유기 발광 다이오드 특성

박영란 · 김용성*[†]

성균관대학교 물리학과 기능성나노신소재연구소

*성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터

(2007년 4월 24일 접수; 2007년 6월 18일 승인)

ABSTRACT

Transparent In-doped zinc oxide (IZO) thin films are deposited with variation of pulsed DC power at Ar atmosphere on corning 7059 glass substrate by pulsed DC magnetron sputtering. A c-axis oriented IZO thin films were grown in perpendicular to the substrate. The optical transmittance spectra showed high transmittance of over 80% in the UV-visible region and exhibited the absorption edge of about 350 nm. Also, the IZO films exhibited the resistivity of $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and the mobility of $\sim 6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Organic Light-emitting diodes (OLEDs) with IZO/N,N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)/tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)/LiF/Al configuration were fabricated. LiF layer inserted is used as an interfacial layer to increase the electron injection. Under a current density of $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, the OLEDs show an excellent efficiency (9.4 V turn-on voltage) and a good brightness ($12000 \text{ cd}/\text{m}^2$) of the emission light from the devices. These results indicate that IZO films hold promise for anode electrodes in the OLEDs application.

Key words : ZnO, Thin film, Anode, Organic light emitting devices, OLED

1. 서 론

최근 정보화 사회에 들어서면서 언제 어디서든지 많은 정보를 신속하고 정확하게 얻고자 하는 요구가 증가되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위하여 새로운 기술과 개념이 속속 들어서고 있으며 특히 정보를 우리에게 직접 보여주는 디스플레이는 얇고, 가볍고, 크고, 우수한 화질을 요구하고 있다. 요구의 증가에 비해 CRT는 물론이고 Flat panel displays(FPDs)의 대표적 주자인 liquid crystal display(LCD)도 이러한 요구에 충분하지 못하게 되면서 새로운 장치가 요구되고 있다. OLED(Organic Light Emitting Devices)는 전기를 빛으로 바꾸는 전계발광(electroluminescence) 이라고 하는 현상을 이용하는 소자이다. 발광의 기본 원리를 보면 음극(cathode)을 통하여 주입된 전자와 양극(anode)을 통하여 주입된 정공이 유기

박막 사이에서 재결합되고 이때 생성되는 exciton이 바닥 상태 (ground state)로 되돌아가면서 특정파장의 빛이 발광하게 된다. OLED는 이러한 메커니즘으로 인해 LCD와 비교하여 응답속도가 빠르고 소비전력이 낮으며 백라이트가 없어 더 얇게 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 다른 디스플레이에 비해서도 두께, 무게, 가격 등에 있어서 우월한 특성을 보이고 있어 차세대 디스플레이로서의 높은 잠재력을 가지고 있다.

Indium tin oxide(ITO)는 양극 전극으로 사용하는데 그 이유는 일함수가 커서 정공 주입을 용이하게 하며, 가시광선범위에서 투명하기 때문이다. LCD, plasma display panel(PDP) 그리고 OLEDs 등과 같은 FPDs에 넓게 사용되고 있다. 최근 flat screen TV 등의 생산 등으로 ITO 물질의 수요는 더욱 급증해 가고 있는 실정이지만 In 자원의 부족과 고가격으로 인해¹⁻³⁾ 빠르게 성장하고 있는 디스플레이 산업은 대체물질을 개발에 관심을 기울이고 있다. 최근 ZnO와 같은 산화물 반도체 박막은 가격면에서 저렴하고 독성이 없을 뿐만 아니라 높은 광학적 투명성과

[†]Corresponding author : Young Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

전기 전도성을 지니고 있고 때문에 태양전지와 FPD등과 같은 다양한 광전소자에 광범위하게 연구되고 있다.^{4,7)} Indium doped ZnO(IZO)는 ITO와 비교하여 가격이 저렴하고 비슷한 광 특성과 전기 전도성을 지니고 있기 때문에 ITO를 대체할 가능성을 보이고 있다.

본 연구에서는 산업적으로 박막특성을 우수하게 제어할 수 있다고 알려진 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링을²⁾ 이용하여 소자제작공정에 용이한 저온에서 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 전기 및 광학적 특성과 ITO 박막의 대체 물질로의 가능성을 검토하기 위하여 IZO 박막을 양극으로 OLED 소자를 제작한 후 전계 발광 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

In이 소량 도핑된 ZnO 박막(IZO)을 증착하기 위해 사용한 펄스 DC 마그네트론스퍼터링장치는 진공 챔버, 로터리 펌프, 터보 펌프, 진공 게이지등으로 구성되어 있으며 실험에 사용된 마그네트론 건(gun)의 방향은 수평면에서 약 15도 비스듬한 방향으로 설치되었다. 양극제작을 위해 사용한 타겟은 99.99%의 ZnO 분말에 99.99%의 In₂O₃ 분말의 인듐이 4 at.%이 되도록 각각 원하는 물분을 만큼 섞어 고상 반응법으로 제작되었다. 이와 같이 제작된 타겟을 이용한 스퍼터링 챔버의 초기 진공도는 5×10^{-7} torr 이고 박막 증착 전 약 20분간 예비 스퍼터링을 행하였다. 박막에 대해서 증착 압력 및 증착 온도는 각각 7 mtorr와 100°C로 고정하였고 펄스 전원은 50 W(30 kHz)와 150 W(30 kHz)로 변화시켰다. 반응성 가스로는 99.999%의 Ar을 사용하였으며 본 실험에 사용 되어진 기판은 비알칼리성 Corning 7059 제질의 유리기판으로 이소프로판알콜, 아세톤 및 탈이온수를 이용하여 표면을 cleaning하여 사용하였다. 제조된 IZO 박막을 양극으로 한 OLEDs 제작을 위해 Evaporation을 이용하여 hole 수송층으로 TPD과 cathode interfacial layer로 LiF, 발광층으로는 Alq₃, 음극으로 Al을 각각 증착 시켰다.

본 실험에서는 저온에서 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링으로 제조된 IZO박막의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 표면 형상과 박막의 표면형상, 거칠기 및 박막의 두께를 확인하기 위하여 AFM 및 SEM 분석을 수행하였다. Van der Pauw 방법을 이용한 hall 측정과 직류 2전극 4단자 방식의 측정을 사용하여 박막의 carrier concentration과 resistivity을 알아보았으며 특히 직류 2전극 방식의 측정을 위해 박막 표면에 전자빔 증착법으로 Cu 전극을 약 300 nm두께로 증착시키고 In으로 와이어를 냉접하여 4개의 리드선을 뽑아 I-V 측정을 하였다. 비저항 측정은 박막의 두께, 길이, 폭의 형상인자로 부터 계산하였다. 광학적 특성을 조사하기 위하여 200~

1100 nm의 파장 영역에서 uv-visible 분광 분석기를 이용하여 투과도를 측정하고, 광학적 밴드갭을 계산하였다. 또한, IZO 박막을 양극으로 OLED 소자를 제작하여 electro-luminescence 성능에 대해서 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 유리기판 위에 성장한 IZO박막의 XRD 결과이다. 50 W에서 성장된 박막에서 (100), (002), 그리고 (110) 피크가 관찰되었고, 150 W에서 성장된 박막에서는 (002) 피크가 관찰되었다. XRD 결과는 증착 파워가 증가함에 따라 c 축으로 우선 성장하는 경향이 나타남을 볼 수 있다. 또한 (002) 피크로부터 c-축 격자 상수를 계산하였다. 0.521 nm의 순수한 ZnO과 비교하여 볼 때 50 W와 150 W에서 성장한 IZO 박막은 각각 0.528과 0.527 nm의 격자 상수를 지니므로 나타났다. ZnO의 구조에서 Zn²⁺ 이온은 사면체에 중심에 위치해 있고 이때 Zn²⁺ 이온의 이온 반경은 0.74 Å이다.⁸⁾ 반면 In³⁺ 이온이 사면체 중심에 존재 할 때 이온 반경은 0.76 Å으로 Zn²⁺ 이온보다 크다. 따라서 순수한 ZnO에 대해서 Zn²⁺ 자리에 In³⁺이온이 치

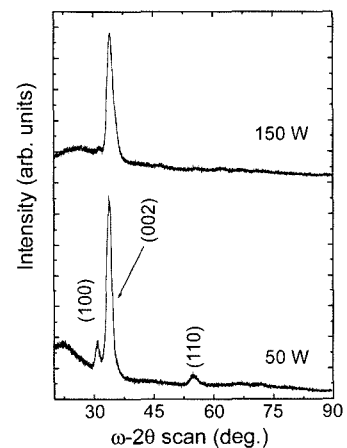


Fig. 1. XRD spectra of IZO films grown on glass substrates.

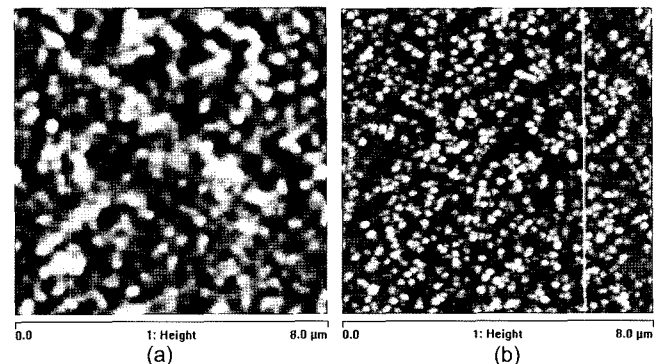


Fig. 2. AFM images of IZO films deposited on glass substrate, 150 W(a) and 50 W(b).

환함으로 인해 c축 격자 상수가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 In₂O₃와 같은 어떤 다른 상의 존재도 관찰되지 않았다. 이것은 격자 내에서 In이 Zn 자리에 잘 치환되었음을 나타내어준다.

Fig. 2(a)와 (b)는 유리기판 위에 증착된 IZO 표면형상 및 거칠기에 대한 AFM 결과이다. 증착 조건이 150 W와 50 W로 변화함에 따라 표면 형상과 거칠기의 변화가 나타남을 볼 수 있다. 50 W로 성장된 박막은 150 W로 성장된 박막에 비해서 표면 거칠기가 다소 증가된 경향을 보여주고 있다. 박막에서 측정된 표면거칠기의 RMS값은 150 W에서 12.8 nm 그리고 50 W에서는 18.1 nm로 높은 파워를 인가한 박막에서 좋은 표면 평활도가 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 3 (a)와 (b)는 SEM 측정으로 박막의 단면을 측정 한 결과이다. 박막의 성장은 기판에 수직한 방향의 주상 정구조로 균일하게 성장됨을 보였다. 박막의 두께는 150 W로 성장된 박막에서는 220 nm, 50 W의 박막은 200 nm로 관찰되었으며 이는 유기발광소자의 양극물질로 사용하기 위한 두께에 적합하게 제조 되었음을 나타내고 있다.

Hall 측정과 직류 2전극 4단자 방식을 통해 IZO 박막

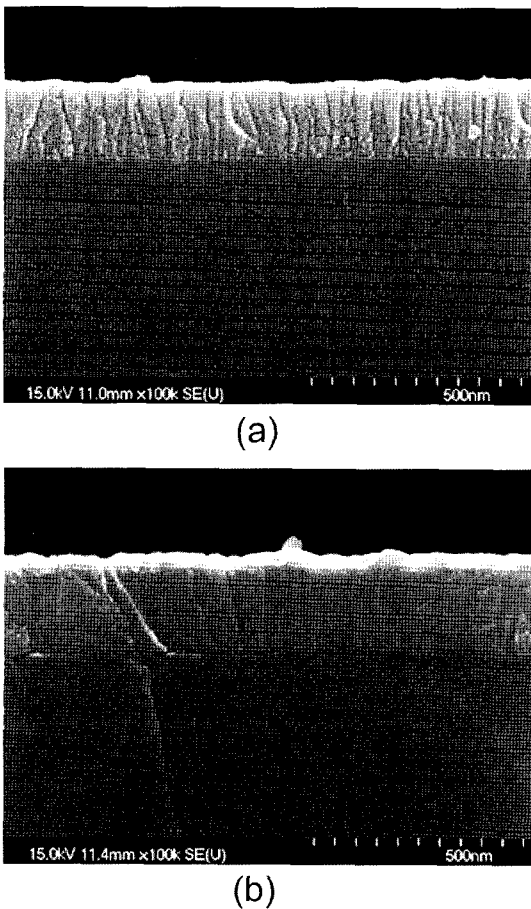


Fig. 3. Cross section images of IZO films deposited on glass substrate, 150 W(a) and 50 W(b).

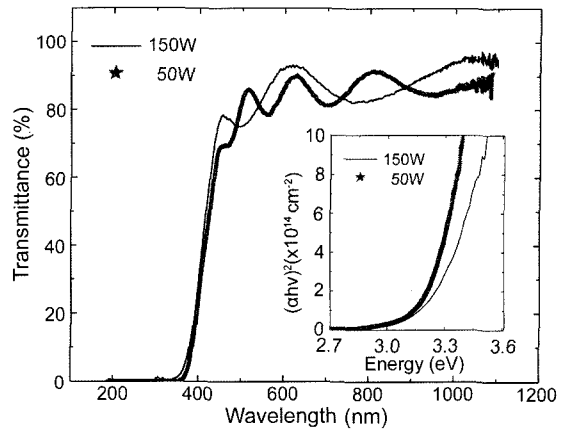


Fig. 4. Optical transmittance spectra of IZO films prepared with the variation of deposition power. And the insert is the evolution of E₀ energy shift of IZO films.

의 carrier concentration, mobility, 그리고 resistivity를 알아보았다. 두 IZO 박막 모두 n-type 전기전도도 특성을 나타냈다. 증착 조건이 50 W에서 150 W로 증가 함에 따라 resistivity가 $1.1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 에서 $9.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 감소하고, 또한 $0.52 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 에서 $1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 로 carrier concentration 증가하고 mobility는 $5.0 \text{cm}^2/\text{vs}$ 에서 $6.1 \text{cm}^2/\text{vs}$ 로 증가하였다. 이는 박막 성장시 파워가 증가함에 따라 산소결핍(oxygen vacancy)을 증대 시키고 또한 Zn²⁺ 혹은 In³⁺ 이온이 격자 내에서 interstitial로 존재하는 것을 증가 시킴으로 인해 결과적으로 n-type carrier를 증대 시키는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 증착 파워에 따른 IZO 박막의 상온에서 200~1100 nm 파장 영역에서의 광투과도를 측정 한 결과를 보여준다. 약 350 nm 흡수 스펙트럼이 관찰되었으며, IZO 박막의 가시광선 영역에서의 투과율은 80~90%이다. IZO 박막의 광 밴드갭 에너지를 구하기 위하여 그림 4에서 보여진 uv-visible 스펙트럼으로부터 광흡수계수 (α)를 계산하여 α² vs. hu의 관계를 구하였고,⁹⁾ 이를 Fig. 4에 삽입한 그래프에 나타내었으며 이때 h는 플랑크 상수이고 ν는 주파수이다. Fig. 4의 삽입된 그래프는 데이터 곡선의 변곡점에서 에너지축의 교점까지 직선을 그어 외삽하여 광 밴드갭 에너지를 계산한 결과이다. 150 W와 50 W에서 각각 증착한 박막의 밴드갭 에너지는 3.27과 3.23 eV로 증착 파워가 증가함에 따라 밴드갭이 증가함을 볼 수 있다. Hall 측정 결과와 비교하여 볼 때 n-type carrier의 증가함에 따라 밴드갭 에너지의 증가가 나타남을 볼 수 있다. 이는 n-type carrier가 donor의 역할을 하여 ZnO의 뾰족한 전도도를 쉽게 채워나가는 Burstein-moss effect를 만족함을 알 수 있다.¹⁰⁾

Fig. 5(a) IZO를 anode로 제작한 OLEDs의 구조와 전류 밀도 (J) 대 전압 (V)을 나타낸 그래프이다. coring glass / IZO/N,N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4,

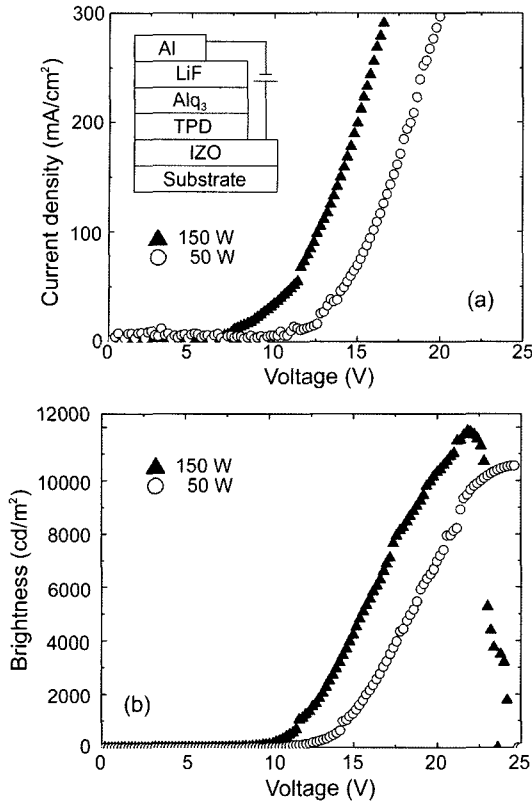


Fig. 5. (a). Current density (J) versus voltage (V) characteristics of the OLED represented in the insert. (b). Brightness (B) versus voltage (V) characteristics of the OLEDs.

4'-diamine(TPD)/tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq_3)/LiF/Al을 단계적으로 증착 시켰다. 50 W의 조건에서 증착된 IZO박막을 양극으로 구성한 OLEDs의 turn-on voltage는 100 mA/cm^2 이하에서 12.5 V이고, 150 W에서 증착된 IZO 박막을 양극으로 구성한 OLEDs에 대해서 9.4 V로 turn-on voltage가 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 5(b)는 device로부터 발광된 brightness를 brightness (B) 대 전압 (V)으로 나타낸 그래프이다. 두 device 모두 약 12000 cd/m^2 의 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 10 cd/m^2 의 brightness에서 각각 50 W와 150 W에서 성장된 IZO박막을 양극으로 제작된 OLEDs turn-on voltage는 와 8 V, 그리고 5 V의 값을 보였다. 이 결과는 IZO 박막이 ITO(4.6 V) 박막 보다 낮은 일함수와 carrier concentration을 지니고 있는 것으로 판단된다. 그러나 IZO와 organic의 interface에서의 carrier injection특성을 향상 시키는 표면처리의 테크닉에 의해서 일함수를 증대 시킨다면 ITO anode를 능가하는 효율을 보이는 것이 가능하리라 판단된다.

Fig. 6는 전계발광 효율(EL efficiency) 대 전류밀도(J)로 나타낸 그래프이다. 각각 50 W와 150 W에서 성장된 IZO 박막을 양극으로 제작된 OLEDs의 전계 발광 효율은 2.1와 2.4 cd/A 으로 나타남을 볼 수 있다. Device에서 양극과 음극에서 전자와 정공의 균형과 재결합의 증대가 전계발

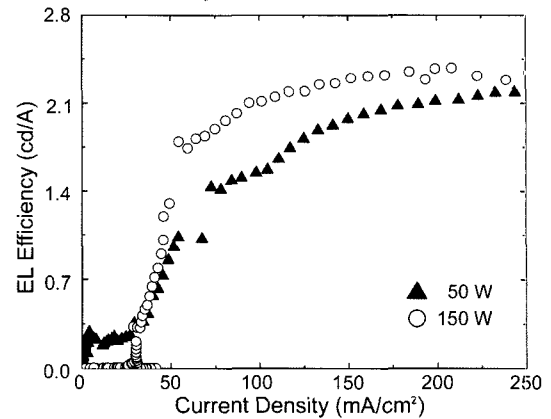


Fig. 6. The current efficiency versus current density characteristics of the OLEDs.

광 효율의 증대를 가져온다. Jiang *et al.*은 표면 일함수의 변화가 전계발광 효율의 변화를 가져온다고 보고하였다.³⁾ 본 연구에서 양극으로 사용된 IZO 박막의 성장 조건은 박막 표면의 일함수를 증가 시키고 따라서 정공의 주입을 보다 용이하도록 기여하는 것으로 판단된다. OLEDs를 구성하는 층간의 일함수는 에너지 장벽의 높이에 의해 설명 될 수 있다. 이는 양극과 음극 사이에서 발광층으로 주입 되는 전자와 정공의 균형에 기여하고 결과적으로 발광층에서 재결합의 효율을 향상 시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

펄스 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 투명 전도성을 지닌 In이 도핑된 ZnO 양극 박막을 저온 성장시켰다. 이들 박막은 c-축으로 우선 성장하였고 모두 n-type 전기전도특성과 85~90%의 투과율을 지니고 있음을 보여주었다. 이 IZO 박막을 anode로 하여 Alq_3 를 발광층으로 하는 OLEDs를 제작하였다. IZO 박막의 성장시 파워를 증가함으로 100 mA/cm^2 이하의 전류 밀도에서 turn-on voltage가 10 V, brightness는 12000 cd/m^2 이고 device 부터의 발광 빛으로부터 2.4 cd/A 의 전계 발광 효율을 지니고 있음이 관찰 되었다. 이상의 결과들로부터 기존의 상업용 투명 전도성 양극으로 사용되는 ITO 박막을 저온에서 증착된 IZO 박막으로 대체 가능성을 제시하고자 한다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지역혁신센터 사업 및 지방기술 혁신사업 (RTI 04-03-04) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Transparent Conducting Aluminum-doped Zinc Oxide thin Films for Organic Light-emitting Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **76** 259-61 (2000).
2. H. Ko, C. S. Lee, W. P. Tai, S. J. Suh, and Y. S. kim, "Effect of Pulsed Frequency on the Properties of ZnO:Al Thin Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering(in korean)," *J. kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 476-80 (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.*, **83** 1875-77 (2003).
4. S.-M. Park, T. Ikegami, and K. Ebilhara, "Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** 8027-31 (2005).
5. S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, and T. Minami, "Transparent Conducting V-co-doped AZO thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **434** 14-9 (2003).
6. R. F. Service, "Will UV Lasers Beat the Blues?," *Sci.*, **276** 895 (1997).
7. K. J. Kim and Y. R. Park, "Large and Abrupt Optical Band Gap Variation in In-doped ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, **78** 475-77 (2001).
8. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr., Sect., A* **32** 751-67 (1976).
9. R. A. Smith, "Semiconductors," Cambridge University, Cambridge, p. 189, 1968.
10. E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys. Rev.*, **93** 632-633 (1954).