

스퍼터링법을 이용한 OLED용 Al 음전극 제작

Preparation of Al Cathode for OLED by Sputtering Method

금민종¹, 김경환^{1,a}

(Min-Jong Keum¹ and Kyung-Hwan Kim^{1,a})

Abstract

Al electrode for OLED was deposited by FTS (Facing Targets Sputtering) system which can deposit thin films with low substrate damage. The Al thin films were deposited on the cell (LiF/EML/HTL/Bottom electrode) as a function of working gas such as Ar or Ar+Kr mixed gas. Also Al thin films were prepared with working gas pressure (1, 6 mTorr). The film thickness and I-V curve of Al/cell were measured and evaluated. In the results, when Al thin films were deposited using pure Ar gas, the turn-on voltage of Al/cell was about 11 V. And using the Ar:Kr(75 % : 25 %) mixed gas, the turn-on voltage of Al/cell decreased to about 7 V.

Key Words : OLED, Al cathode, FTS

1. 서 론

유기물에서의 전계발광(electroluminescence : EL) 현상은 이미 1963년 Pope[1]등에 의하여 발견되었으나 낮은 효율과 높은 발광전압으로 인해 주목받지 못하였지만 유기물의 증착방법이 개발되면서 1987년 Eastmann Kodak의 Tang[2]에 의해 정공 수송층(Hole Transport Layer : HTL)과 발광층(Emitting Layer : EML)구조의 OLED소자가 본격적으로 개발되기 시작하였다. 그 이후 유기발광소자에 대한 연구는 주로 소자의 효율(efficiency) 및 수명(lifetime)의 향상 등에 집중되었다[3,4]. 그러나 최근에는 소자의 대형화 및 대량 생산에 관한 연구에도 관심이 집중되고 있다. 음전극(상부)/유기물/양전극(하부)의 구조를 갖는 OLED 소자의 대형화 및 대량생산에 위해서는 스퍼터링법을 이용하여 상부 및 하부 전극을 제작하는 것이 가장 적합한 방법이다. 하부 전극의 경우 ITO 박막을

가장 많이 사용하고 있으며 6세대 급의 ITO glass 생산에 큰 문제가 없을 정도의 기술 진보가 이뤄지고 있다. 현재까지는 중·소형 OLED용 음전극(상부)의 경우 진공증착법이 널리 사용되고 있지만 진공증착법의 증발원으로 많이 사용되는 점 또는 면 증발원의 경우 증착되는 박막의 두께분포가 증발원으로 부터 수직한 곳으로부터 멀어질수록 증착되는 박막의 두께가 일정치 못하여 대면적 기판에는 적합하지 못한 단점이 있다[5]. 이러한 진공증착법의 제한적인 특성 때문에 대면적 기판에 적합한 스퍼터링법을 이용한 상부 전극 제작법이 활발히 연구되고 있다[6]. 그러나 스퍼터링법은 높은 에너지를 갖는 입자가 타겟에 충돌하여 타겟을 구성하고 있는 입자를 방출하고 이 방출된 입자가 기판상으로 이동하여 증착되는 방법이다. 따라서 타겟에 인가되는 전압에 상응하는 에너지를 갖는 스퍼터된 입자들이 기판상에 충돌하게 된다. 통상의 스퍼터링 법은 기판과 타겟이 마주보고 있는 형태이기 때문에 OLED의 상부 전극을 통상의 스퍼터링법으로 증착시 유기물상에 고에너지를 갖는 입자들의 충돌에 의해 하부 기능성 유기물층의 손상을 피할 수 없는 문제점을 가지고 있기 때문에 OLED의 상부 전극 제작은 진공 증착법을 이용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 생성 영

1. 경원대학교 전기공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : khkim@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2005. 5. 30

1차 심사 : 2005. 6. 21

심사완료 : 2005. 7. 1

역과 박막 증착 영역이 완전히 분리된 상태에서 박막을 증착하며, 기판은 플라즈마에 노출되지 않고 유기층이나 그 위에 증착되는 막이 높은 에너지 입자에 의해 손상을 받는 확률이 적은 상태에서 박막 증착이 가능한 대향 타겟식 스퍼터링법을 사용하여 OLED용 상부 전극을 증착하였으며 방전 가스에 따른 OLED의 구동 전압 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험

그림 1에 나타난 구조를 갖는 OLED용 알루미늄 전극을 그림 2의 FTS 장치[7] 사용하여 증착하였다.

그림 2에 나타난 대향타겟식 스퍼터링장치는 타겟 뒷면에 장착된 영구자석으로 인해 스퍼터링시 발생하는 2차 전자를 플라즈마 내에 구속한 상태

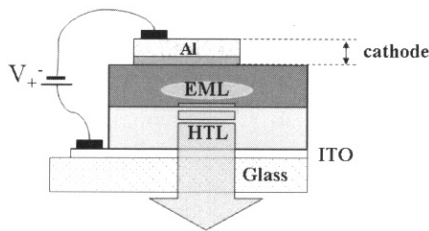


그림 1. 배면 발광용 OLED의 구조.
Fig. 1. Structure of OLED for bottom emission.

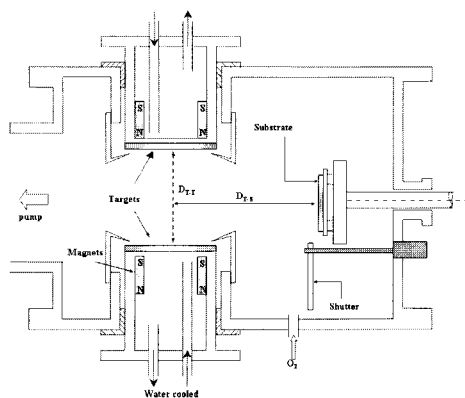


그림 2. 대향타겟식 스퍼터링 장치 개요도.
Fig. 2. Schematic diagram of FTS(Facing Target Sputtering) apparatus.

표 1. 알루미늄 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition conditions of Al thin film.

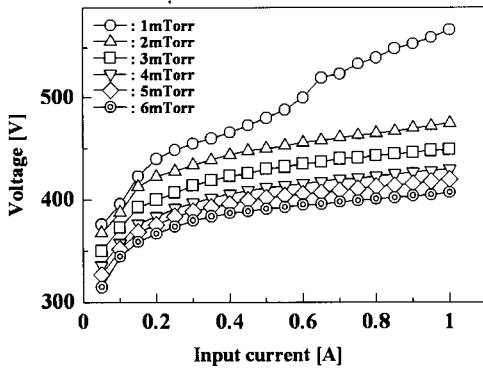
Targets	Al(99.99 %)
Substrate	slide glass, Cell
Working gas	Ar, Kr
Target-Target distance	100 mm
Targets-Substrate distance	100 mm
Background pressure	2×10^{-6} Torr
Working pressure	1~6 mTorr
Input current	0.05~1 A
Substrate temperature	R.T.

에서 박막 증착을 하는 장치이다. 기판은 두 타겟의 중간에 놓여 있어 plasma-free 상태에서 알루미늄 박막을 증착할 수가 있다. 따라서 스퍼터링시 발생하는 고에너지 입자들(γ -전자, 반발 Ar등)의 기판 충돌에 의한 증착되는 박막의 손상을 최소화시킬 수 있다. 또한 음전위를 갖는 두 타겟은 반사전극 역할을 하기 때문에 두 타겟 사이의 공간에 구속된 γ -전자는 두 타겟 사이를 왕복 싸이클로트론 운동을 하여 낮은 가스 압력 하에서도 고밀도 플라즈마를 형성할 수 있다. 본 연구에서는 알루미늄 음전극을 표 1과 같은 조건으로 S社에서 제작한 cell(LiF/EML/HTL/ITO-Glass) 상에 증착하여 그 특성을 살펴보았다.

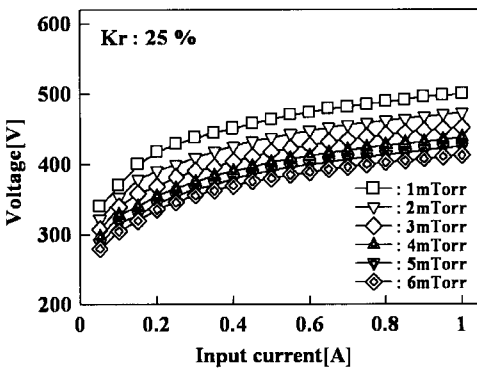
제작된 박막의 두께와 OLED소자의 구동전압은 각각 α -step(Tencor) 과 semiconductor parameter (HP4156A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 투입 전류 및 방전 가스 종류에 따른 방전 전압을 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 투입전류 증가에 따라 방전 전압이 증가하였으며 가스 압력 증가에 따라 방전 전압의 감소함을 알 수 있다. 또한 Kr 가스를 25 %를 혼합하여 사용할 경우에는 Ar 가스만을 사용한 경우보다 방전 전압이 감소함을 알 수 있었다. OLED의 유기물상에 상부 전극을 스퍼터링법을 이용하여 증착할 경우 타겟에 인가하는 전압에 상응하는 에너지를 갖는 채로 유기물상에 충돌하기 때문에 유기물의 충돌로 인한 손상을 억제하기 위해서 방전전압을 가급적 낮은 상태에서 상부전극을 제작하여야 한다. 그림 4는 챔버 가스압력에 따른 알루미늄



(a)



(b)

그림 3. FTS 장치의 방전 특성 (a) Ar 가스 (100 %) (b) Ar:Kr 혼합 가스(75 % : 25 %).

Fig. 3. Discharge characteristics of FTS apparatus (a) Ar gas (100 %) (b) Ar:Kr mixed gas(75 % : 25 %).

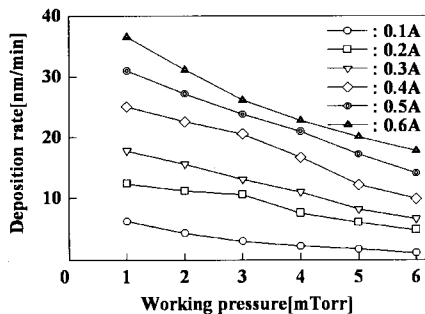


그림 4. 가스압력 및 투입전류에 따른 알루미늄 박막의 증착율 변화.

Fig. 4. Deposition rate of Al thin film with working gas pressure and input current.

표 2. Al/cell 음전극 증착 조건.

Table 2. Deposition condition of Al/cell cathode electrode.

	[mTorr]	Gas	[A]	[V]	[W]	[nm]
A	1	Ar	0.6	496	297.6	200
B	1	Ar	0.6	492	295.2	100
C	6	Ar	0.6	409	245.4	
D	6	25 % (Kr) 75 % (Ar)	0.4	389	155.6	
E	6	25 % (Kr) 75 % (Ar)	0.2	346	69.2	

박막의 증착율을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 가스압력이 증가할수록 증착율은 감소하며 투입전류가 증가할수록 증착율이 증가하는 것을 알 수 있다.

이상의 FTS 장치의 방전 특성을 이용하여 알루미늄 음전극을 cell 상에 증착조건에 따라 증착하였다. 또한 방전 가스 압력 및 투입 전력의 증착 조건에 따라 제작된 Al/cell의 I-V 특성인 구동 전압 변화를 알아보았다. 각각의 증착 조건은 표 2에 나타내었다. OLED 소자의 상부 음전극 제작시 스퍼터링법을 사용하는 경우, 증착 시 발생하는 고에너지 입자들의 기관 충돌이 유기막에 손상을 주게 된다[9].

이러한 기관에 충돌하는 고에너지 입자들 중에는 중성의 반발 Ar 입자들이 기관에 충돌하게 되는 것도 있다. 즉, 타겟을 구성하고 있는 입자의 질량이 크고 스퍼터링을 발생시키는 입자(Ar 입자)의 충돌시의 에너지가 작을 경우, 상대적으로 가벼운 Ar이 타겟과의 탄성 충돌이 일어나 스퍼터링을 발생시키지 못하고 중성의 반발 Ar 입자가 될 수 있다. 또한 이 반발 Ar은 주위의 전자와의 결합력이 크기 때문에 전기적으로 중성을 띠게 되어 양 타겟 사이에 형성되는 자계와 전계에 구속되지 않게 된다. 이렇게 형성된 중성 Ar 입자는 기관방향으로 이동할 가능성이 크게 되며, 성장되고 있는 박막에 인가전압에 비례하는 에너지를 가지고 충돌하여 유기물층에 손상을 일으킬 수 있게 된다. 따라서 타겟으로부터 반발되어 발생하는 중성 Ar 입자에 의한 손상을 줄이기 위해 Ar 입자의 에너지를 줄일 수 있는 방전 가스압력 및 전력을 변화시켜 알루미늄 음전극을 cell 상에 제작하였다.

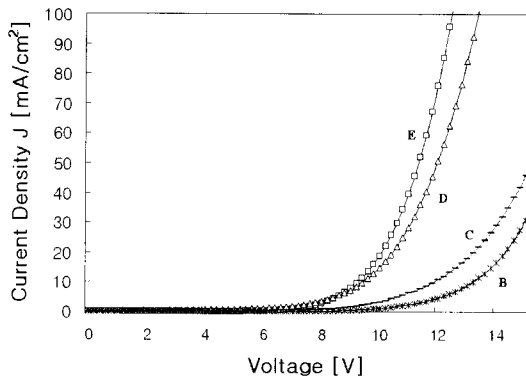


그림 5. 음전극 증착 조건에 따른 OLED 소자의 구동 전압 변화.

Fig. 5. Turn-on Voltage of OLED with deposition condition of cathode electrode.

표 2의 증착조건 A에서 제작된 Al/cell소자의 경우 발광하지 않았지만 막 두께를 200 nm에서 100 nm로 감소시킨 경우 B 샘플의 경우에는 발광을 하였으며 그림 5에 나타난 바와 같이 10 V 정도의 구동전압을 나타내었다. 또한 동일 조건에서 방전 가스압력을 6 mTorr로 증가한 경우 약간의 구동 전압 감소와 소자의 전류 밀도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 가스 압력 증가에 따라 유기물에 충돌하는 입자들의 에너지가 감소하였기 때문으로 생각된다. 반발 Ar 입자의 효과를 더욱 감소시키기 위해 Ar 가스와 Kr 가스를 혼합하여 사용했다(D, E). Ar(atomic mass : 39.93) 가스에 비해 약 2배 이상의 질량을 갖는 Kr(atomic mass : 83.80) 가스를 혼합함으로써 타겟에 충분한 운동에너지를 전달시켜 높은 효율로 스퍼터링을 일으킬 수 있을 뿐 아니라, 스퍼터 가스의 반발 Ar 입자 형성을 크게 억제시켜[10] OLED 소자의 구동 전압을 그림 5에 나타난 바와 같이 7 V 까지 낮출 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 대향타겟식 스퍼터링 장치를 사용하여 OLED용 알루미늄 음전극을 증착하였다. 제작된 Al/cell 소자의 구동전압은 순수 Ar 가스를 사용하여 알루미늄 음전극을 증착하였을 경우 약 11 V였으며 가스 압력을 증가시켜 방전 전압이 감소된 경우에는 약 9 V를 나타내었다. 또한 Ar과

Kr 가스를 혼합하여 증착한 경우에는 약 7 V로 개선되었다. 이는 낮은 방전 전압으로 인해 증착에 관여하는 입자들의 에너지 또한 낮은 상태로 기판 상에 도달하여 알루미늄 박막이 성장되기 때문으로 생각되며 Kr 가스를 혼합한 경우에는 타겟으로부터 반발되어 기판(유기물)에 충돌하는 Ar 중성 입자의 기판 충돌 감소로 인한 유기물층의 열화 감소 때문인 것으로 사료된다. 따라서 방전 전압을 감소시키고, 스퍼터링 가스를 Ar과 Kr의 혼합 가스를 사용함으로써 하부 유기물층의 손상을 감소시킬 수 있었다. 따라서 기판의 위치가 타겟과 마주보고 있지 않은 상태에서 알루미늄 전극을 증착할 수 있는 FTS 장치를 이용하여 OLED 소자의 상부 전극 제작에는 낮은 방전 전압과 타겟으로부터 반발되는 중성의 Ar 입자수의 감소 또는 에너지를 감소시킨 조건인 경우가 OLED의 I-V 특성 향상에 적합한 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnate, "Electroluminescence in organic crystals", J. Chem. Phys. 38, Vol 38, Iss. 8, p. 2042, 1963.
- [2] C. W. Tang and S. Al. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. Vol. 51, Iss. 12, p. 913, 1987.
- [3] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode", Synth. Metals, Vol. 87, Iss. 2, p. 171, 1997.
- [4] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, and J. C. Scott, "Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance", Appl. Phys. Lett. 70, Vol. 70, No. 16, p. 2067, 1997.
- [5] R. Glang, "Vacuum Evaporation", in L. I. Maissel and R. Glang(eds) Handbook of Thin Film Technology, Chap. 1, p. 1, 1970.
- [6] K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, A. Katkoka, and I. Mori, "ITO films prepared by facing target sputtering system", Thin Solid Films, Vol. 281-282, Iss. 1-2, p. 194, 1996.
- [7] 금민중, 김경환, "대향타겟스퍼터링법에 의한 FBAR용 AZO(ZnO:Al) 박막의 제작", 전기전

- 자재료학회논문지, 17권, 4호, p. 442, 2004.
- [8] 금민중, 손인환, 최명규, 추순남, 최형욱, 신영화, 김경환, "FBAR용 ZnO/SiO₂/Si 박막의 결정학적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, 16권, 8호, p. 711, 2003.
- [9] P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei, and I. Yasui, "Electrical and structural properties of tin-doped oxide films deposited by DC sputtering at room temperature", Appl. Phys., Vol. 38, p. 2921, 1999.
- [10] N. Matsushita, K. Noma, S. Nakagawa, and M. Naoe, "Plasma diagnosis and low-substrate-temperature deposition of Ba ferrite films in a damage-free sputtering apparatus with mixed gases", Vacuum. 51, 4, p. 543, 1998.