

## 비정질 IZO 애노드를 이용한 형광 유기발광소자의 특성

### Characteristics of Fluorescent Organic Light Emitting Diodes using Amorphous IZO Anode Film

문종민<sup>1</sup>, 배정혁<sup>1</sup>, 정순욱<sup>1</sup>, 강재욱<sup>2</sup>, 김한기<sup>1,a</sup>

(Jong-Min Moon<sup>1</sup>, Jung-Hyeok Bae<sup>1</sup>, Soon-Wook Jeong<sup>1</sup>, Jae-Wook Kang<sup>2</sup>, and Han-Ki Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We reported on characteristics of the fluorescent OLED fabricated on commercial ITO/glass and BCS grown IZO/glass substrate, respectively. The amorphous IZO anode film grown by box cathode sputtering(BCS) exhibited similar electrical and optical characteristics to commercial ITO anode even though it was deposited at room temperature. In addition, the amorphous IZO anode showed higher workfunction (5.2 eV) than that of the commercial ITO anode (5.0 eV) after ozone treatment for 10 min. Furthermore, fluorescent OLED fabricated on amorphous IZO anode film showed improved current-voltage-luminance characteristics, external quantum efficiency and power efficiency in contrast with fluorescent OLED fabricated on commercial ITO anode film. It was thought that smooth surface and high workfunction of amorphous IZO anode lead to more efficient hole injection by reduction of interface barrier height between anode and organic layers.

**Key Words** : Amorphous IZO, Box cathode sputter, Anode, Fluorescent OLED

#### 1. 서론

전도성 유기재료에 관한 연구가 시작된 이래 그 활용에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며 이에 따라 유기발광 디스플레이, 유기물 박막 트랜지스터, 태양전지, 플렉시블 디스플레이 등의 다양한 분야로의 그 응용범위가 넓어지고 있다[1,2]. 특히, 유기발광 디스플레이는 자발광형 소자로서 경량, 박형이면서 저전압 구동, 빠른 응답속도, 우수한 휘도 및 대조비, 그리고 대화면의 full-color를 구현할 수 있는 장점 때문에 차세대 평판 디스플레이로 큰 기대를 모으고 있으며 능동형 유기발광소자 (AMOLED)의 양산화를 눈앞에 두고 있다[3]. 유기발광소자는 전자 및 정공을 주입하는 캐소드

와 애노드 사이에 캐리어의 주입과 수송을 돕는 기능을 하는 여러 유기물층과 빛을 발생시키는 발광층으로 구성되어있다. 이중 유기발광소자의 애노드 재료로서 투명하면서 전도성을 가지는 다양한 산화물이(Transparent Conducting Oxide) 사용되고 있으며 그 중 ITO (Indium Tin Oxide)박막은 우수한 투과도와 낮은 표면저항을 가지는 특성으로 가장 널리 쓰이고 있는 투명전도막 중 하나이다[4]. 그러나 ITO 애노드가 가지는 여러 가지 단점과 유기물과의 계면 부적합성으로 인해 최근 ITO를 대체할 수 있는 새로운 재료의 애노드 개발이 관심을 모으고 있다[5]. 그 중 IZO (Indium Zinc Oxide) 박막은 상온 공정에서도 우수한 전기적, 광학적, 표면 특성을 나타냄으로 ITO를 대체할 수 있는 새로운 애노드 재료로 기대를 모으고 있다[6]. 뿐만 아니라 애노드 재료로서 높은 일함수를 가지고 있어 고효율의 유기 발광소자를 구현하는데 유리한 재료로 알려져 있다[7]. 최근 본 연구 그룹은 폴리머 기판 상에 성막한 IZO 박막의 특성과 그를 이용한 인광 유기발광소자의 특성을 발표

1. 국립금오공과대학교 정보나노소재공학과 (경북 구미시 양호동 1)  
2. 서울대학교 OLED센터  
a. Corresponding Author : hkkim@kumoh.ac.kr  
접수일자 : 2006. 9. 13  
1차 심사 : 2006. 10. 2  
심사완료 : 2006. 10. 18

하였다[8]. 하지만 IZO 애노드를 이용한 형광 유기 발광소자의 특성 관한 연구는 아직 부족한 상황이다.

본 연구에서는 BCS를 이용하여 상온에서 유리 기판 상에 성막한 비정질 IZO 애노드의 전기적, 광학적, 표면 특성을 분석하여 상용화된 ITO 애노드 박막의 특성과 비교하였다. 또한 이를 이용하여 형광 유기발광소자를 제작하여 상용화된 ITO/Glass 애노드상에 제작된 유기발광소자와 그 특성을 비교하였다. 비록 상용화된 ITO 애노드 박막의 전기적 특성이 비정질 IZO 애노드 박막에 비해 우수함을 나타내었지만 비정질 IZO의 높은 일함수와 평탄한 표면 특성으로 인해 비정질 IZO를 이용하여 제작한 형광 유기발광소자의 특성이 ITO 애노드 박막을 이용하여 제작한 형광 유기발광소자의 특성보다 우수하였다.

## 2. 실험

박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 Glass 기판 위에 140 nm 두께의 IZO 애노드 박막을 성막하였다. 박스 캐소드 스퍼터는 마주보는 타겟 사이에 강한 일방향의 자계를 형성시켜 타겟과 타겟 사이에 강한 밀도의 플라즈마를 생성시켜 구속함으로써 플라즈마 데미지 없이 박막을 증착시킬 수 있는 새로운 개념의 스퍼터 장치이다[9-12]. IZO 애노드 박막의 성막을 위해 직접 제작한  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$  (90:10 wt%) 타겟을 사용하였으며  $2 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 진공도에서 기판과 타겟의 거리를 100 mm로 고정하였다. IZO 애노드와의 비교를 위해 현재 유기발광소자의 양산에 사용되는 ITO/glass (Asahiglass Fine Techno co., LTD.) 기판을 기준 기판으로 선택하였다. IZO 애노드와 ITO 애노드의 오존처리 전후의 일함수를 측정하기 위하여 UV source가 장착된 광전자분광기를 (PKI Model AC-2) 사용하였다. IZO 애노드를 이용하여 형광 유기발광 소자를 제작하기 위해 IZO 애노드가 성막된 유리기판을  $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 의 크기로 준비하여 isopropyl alcohol, acetone, methanol, DI water의 순서대로 각각 2분간 초음파세척을 진행하였다. 세척을 마친 샘플들을 자외선 오존처리기(Nippon Laser & Electronics Lab., NL-UV253)를 이용하여 10분간 오존처리 하였으며  $1 \times 10^{-7}$  Torr 압력하에서 유기물 증착기를 이용하여 60 nm 두께의 4,4'-tris [N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]triphenylamine (2-TNATA:정공주입층), 20 nm 두께의 naphthyl-phenylbiphenyl (NPB:정공수송층), 60 nm 두께의

Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ :발광 및 전자수송층)의 순서대로 유기물 박막을 증착하였다. 이어서 금속마스크를 이용하여 LiF/Al (1 nm/100 nm)의 캐소드를 형성하였다. 마지막으로 소자의 보호를 위해 Glass를 이용하여 봉지처리 하였다. 정확한 특성 비교를 위해 IZO 와 ITO 애노드를 이용하여 동시에 같은 구조와 조건에서 형광 유기발광소자를 제작하였다. IZO 애노드와 ITO 애노드를 사용하여 제작한 각각의 유기발광소자를 Keithley 2400와 Si 포토다이오드를 이용하여 전류-전압-휘도 특성을 측정하여 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1은 상용화된 ITO 애노드(178 nm)와 박스 캐소드 스퍼터를 이용해 성막한 IZO 애노드의 특성을 비교하고 있다. 상용화된 ITO 애노드의 표면 저항이  $6.72 \Omega/\square$ 의 낮은 값을 나타내는 반면 박스 캐소드 스퍼터로 성장시킨 IZO 애노드는  $15.0 \Omega/\square$ 의 상대적으로 높은 표면 저항을 나타내었다. 일반적으로 상용화된 ITO 애노드는 고온 공정을 통해 성막이 일어나기 때문에 결정형의 특성을 가지며 이로 인해 낮은 표면 저항을 나타낸다. 비록 IZO 애노드가 ITO 애노드의 표면 저항에 비해 높은 값을 나타내고 있지만 IZO 애노드의 공정이 상온에서 이루어졌음을 고려할 때 상당히 낮은 표면 저항을 나타내고 있음을 알 수 있다. 하지만 IZO 애노드 박막으로써 요구되는 표면 저항을 가지기 위해서는 타겟의 조성과 여러 공정변수들의 최적화 작업에 관한 연구가 더 필요하다. 광전자 분광기를 통해 오존 처리 전의 ITO 애노드와 IZO 애노드는 각각  $4.82 \pm 0.02 \text{ eV}$ 와  $4.98 \pm 0.02 \text{ eV}$ 의 일함수를 나타내고 있음을 확인하였다. 오존처리 전의 결과 에서도 예상할 수 있듯이 오존처리 후의 ITO 애노드와 IZO 애노드의 일함수는 각각  $4.96 \pm 0.02 \text{ eV}$ 와  $5.20 \pm 0.02 \text{ eV}$ 으로 IZO 애노드가 더 큰 일함수를 가지고 있음을 확인하였다. 유기발광소자의 전극 재료 선택에 있어 일함수의 크기는 아주 중요한 요소 중 하나이다. 애노드 전극의 경우 높은 일함수를 가지는 재료를 사용함으로써 애노드와 접촉하는 유기물 층과의 정공 주입장벽을 감소시켜 애노드 물질로부터의 효과적인 정공 주입을 이끌어야 한다. 이러한 관점에서 IZO 애노드의 높은 일함수는 ITO 애노드 보다 좀 더 이상적인 애노드 물질임을 보여준다.

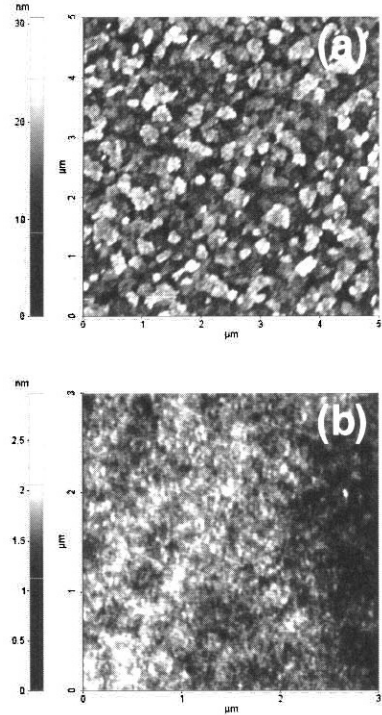
**표 1.** 상용화된 ITO 애노드와 상온에서 성장한 IZO 애노드의 홀 측정 결과와 오존 처리 전과 후의 일함수 측정 결과.

**Table 1.** Hall measurement and workfunction measurement result of commercial ITO anode and the amorphous IZO anode film grown on Glass substrate.

Anode materials	Commercial ITO anode	Amorphous IZO anode
Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	6.72	15.0
Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.42 \times 10^{21}$	$8.49 \times 10^{20}$
Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	27.2	21.2
Workfunction (before ozone treatment)	$4.82 \pm 0.02 \text{ eV}$	$4.98 \pm 0.02 \text{ eV}$
Workfunction (after ozone treatment)	$4.96 \pm 0.02 \text{ eV}$	$5.20 \pm 0.02 \text{ eV}$

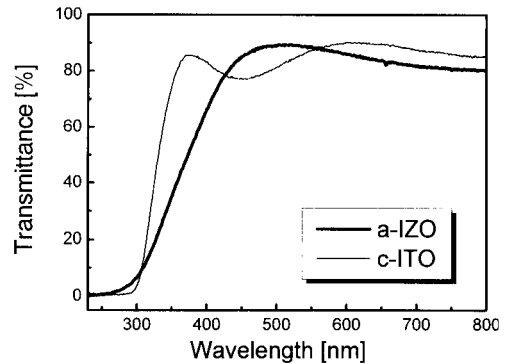
그림 1은 상용화된 ITO 애노드와 (b) BCS를 이용하여 상온에서 유리기판상에 성장한 비정질 IZO 애노드의 AFM 분석 결과이다. ITO 애노드는 그림 1(a)에서 나타나듯 높은 공정 온도로 인해 상대적으로 큰 결정 입자들을 가지고 있으며 3.964 nm의 RMS 조도를 나타내고 있다. 그러나 IZO 애노드의 경우 0.375 nm의 매우 낮은 RMS 조도를 가지는 매우 평탄한 표면특성을 나타내고 있다 (그림 1(b)). 상온에서 성장시켜 결정화가 이루어지지 않은 비정질 IZO 애노드는 고온 공정에 의한 결정화가 일어난 ITO 애노드보다 훨씬 낮은 RMS 조도를 가지는 표면 특성을 나타냄으로써 기계적 폴리싱과 같은 후 공정이 필요하지 않음을 말해준다.

그림 2는 BCS를 이용하여 유리기판상에 성장시킨 비정질 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드의 UV/Vis spectrophotometer 측정결과이다. ITO 애노드가 청색 파장영역에서 비정질 IZO 애노드 보다 높은 투과율을 나타내는데 반해 IZO 애노드는 500 nm에서 550 nm사이에서 평균 88.9 %의 투과율을 나타내며 평균 84.4 %의 투과율을 보이는 ITO 애노드에 비해 녹색 파장영역에서 높은 투과율을 나타내고 있다. 높은 투과율을 확보하기 위해 산소 분위기에서 고온 성장 공정이 필요한 ITO 애노드와 달리 비정질 IZO 애노드는 상온에서 어떠한 열처리 없이 높은 투과율을 얻을 수 있어 차세대 플렉시블 디스플레이용 애노드로의 응용 역시 기대되고 있다.



**그림 1.** (a) 상용화된 ITO 애노드 박막과 (b) IZO 애노드 박막의 AFM 표면 이미지.

**Fig. 1.** Surface AFM image of (a) commercial ITO anode film and (b) amorphous IZO anode film grown on the glass substrate.



**그림 2.** 상용화된 ITO 애노드와 BCS를 이용하여 상온에서 성장시킨 IZO 애노드 박막의 투과도.

**Fig. 2.** Transmittance of commercial ITO anode film and BCS grown amorphous IZO anode film.

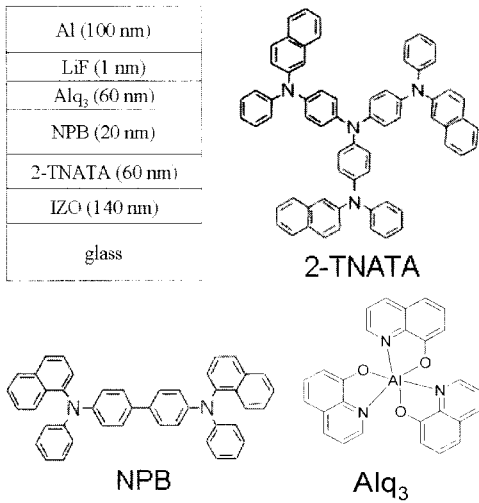


그림 3. IZO 애노드 상에 제작된 형광 유기발광소자의 구조와 유기물 구조.

Fig. 3. Schematic structure of fluorescent OLED fabricated by using amorphous IZO anode film and organic materials.

그림 3은 비정질 IZO 애노드를 이용하여 제작한 형광유기발광소자의 구조와 사용된 유기물 재료의 분자 구조이다. 상온에서 유리기판상에 성막한 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드 상에 2-TNATA, NPB, Alq<sub>3</sub>, LiF 그리고 Al 캐소드 전극 순으로 소자를 제작하였으며 각 물질은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층(전자수송층), 전자주입층 그리고 캐소드 층으로 사용되었다.

그림 4는 박스캐소드 스퍼터를 이용하여 유리기판상에 성장시킨 비정질 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드를 이용하여 제작한 형광유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸다. ITO 애노드를 사용하여 제작한 형광유기발광소자의 경우 2.5 V의 인가전압 부근에서 급격히 전류밀도가 증가하다가 10 V 인가전압 시 25.6 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내는 반면 비정질 IZO 애노드를 사용하여 제작한 형광유기발광소자의 경우 2.3 V의 인가전압 부근에서 전류밀도가 급격하게 증가하였으며 10 V의 인가전압 시 135.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었다. 각 애노드를 사용하여 제작한 유기발광소자의 전압-휘도 특성에서 ITO 애노드를 사용하여 제작한 소자는 10 V 인가전압 시 1608 cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 나타내었으며 비정질 IZO 애노드를 사용하여 제작한 소자는 10 V 인가전압 시 7358 cd/m<sup>2</sup>의 훨씬 높은 휘도를 나타내었다.

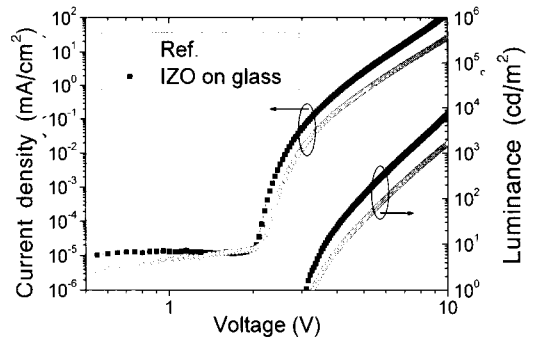


그림 4. 비정질 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드를 이용하여 제작한 형광 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성.

Fig. 4. Current-voltage-luminance characteristics of fluorescent OLED fabricated on amorphous IZO and commercial ITO anode, respectively.

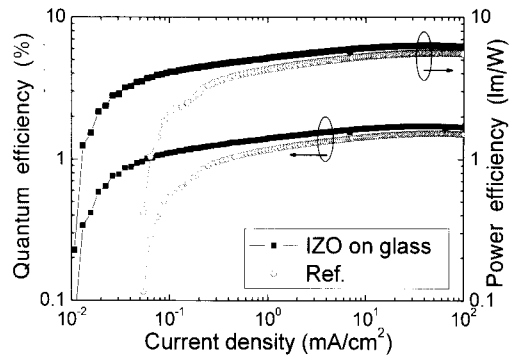


그림 5. 비정질 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드를 이용하여 제작한 형광 유기발광소자의 양자효율 및 전력효율.

Fig. 5. Quantum and power efficiency of fluorescent OLED fabricated on amorphous IZO and commercial ITO anode, respectively.

그림 5는 박스캐소드 스퍼터로 성장시킨 비정질 IZO 애노드와 상용화된 ITO 애노드를 이용하여 제작한 형광 유기발광 소자의 전력효율 및 양자효율을 나타낸다. 상용화된 ITO 애노드를 사용하여 제작한 소자의 경우 최대 1.5 %의 양자효율과 5.6 lm/W의 전력효율을 나타내었으며 비정질 IZO 애노드를 사용하여 제작한 형광유기발광소자의 경우 최대 1.7 %의 양자효율과 6.3 lm/W의 전력효율을 나타내었다.

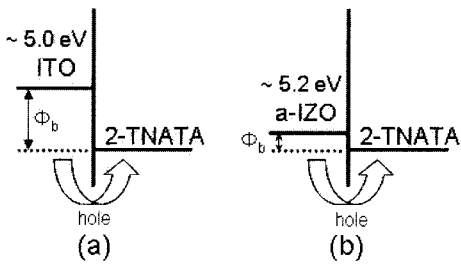


그림 6. (a) 상용화된 ITO 애노드/2-TNATA (b) 비정질 IZO 애노드/2-TNATA 사이의 계면 장벽의 높이.

Fig. 6. Schematic interfacial barrier height of (a) commercial ITO/2-TNATA and (b) a-IZO/2-TNATA.

비정질 IZO를 사용한 형광 유기발광소자의 우수한 전류-전압-휘도 특성과 양자효율 및 전력효율은 비정질 IZO 애노드가 가지는 더욱 평탄한 표면 조도와 높은 일함수로 설명할 수 있다. 평탄한 표면을 가지는 IZO 애노드 상에 유기물을 성막할 경우 IZO/유기물 박막 간의 균일한 계면 형성으로 계면 상태 (interface states) 밀도가 낮아져 정공의 트랩 현상을 줄일 수 있다. 이로 인해 정공의 주입 효율이 증가하게 되어 우수한 특성의 유기 발광소자를 제작할 수 있게 된다. 뿐만 아니라, 그림 6에서 알 수 있듯이 IZO의 높은 일함수에 의해 형성되는 낮은 에너지 장벽이 홀의 주입을 원활하게 할 수 있다. 그림 6(b)에 나타난 IZO/2-TNATA의 계면 장벽 에너지는 높은 IZO의 일함수로 인해 ITO/2-TNATA의 계면 장벽에너지 보다 낮아져 효율적인 정공의 주입이 일어나게 된다. 이로 인해 IZO 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자의 전류 밀도 및 휘도가 향상되게 된다. 따라서 상온에서 제작한 IZO 애노드 상에 제작한 형광 유기발광소자의 우수한 전류-전압-휘도 및 효율 특성은 IZO 애노드의 우수한 표면 상태와 높은 일함수에 기인한다고 설명할 수 있다.

#### 4. 결론

박스 캐소드 스퍼터를 이용하여 상온에서 성막한 비정질 IZO 애노드의 전기적, 광학적, 표면특성을 상용화된 ITO 애노드의 특성과 비교하였다. 또한 IZO 애노드를 사용하여 형광 유기발광소자를 제작하여 ITO 애노드를 이용하여 제작한 형광 유기발광소자의 특성과 비교하였다. 상온에서 제작한

비정질 IZO 애노드의 표면저항이 상용화된 ITO 애노드의 표면저항 보다 높은 값을 나타내었음에도 불구하고 더욱 평탄한 표면특성과 가시광 영역에서의 뛰어난 투과율을 나타내었다. 또한, IZO 애노드는 ITO 애노드보다 높은 일함수를 가짐으로써 애노드와 유기물 사이의 계면 장벽을 낮추어 더욱 효과적인 정공의 주입이 이루어지게 함으로써 비정질 IZO 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성과 효율 특성이 ITO 애노드를 사용하여 제작한 유기발광소자의 특성보다 우수함을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [2] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", Appl. Phys. Lett., Vol. 48, p. 183, 1986.
- [3] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers", Nature, Vol. 397, p. 121, 1999.
- [4] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, p. 3444, 1999.
- [5] T. Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", MRS bulletin, p. 38, 2000.
- [6] 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.
- [7] G. Hu, B. Kumar, H. Gong, E. F. Chor, and P. Wu, "Transparent indium zinc oxide ohmic contact to phosphor-doped n-type zinc oxide", Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 101901, 2006.
- [8] J.-M. Moon, J.-H. Bae, S.-W. Jeong, N.-J. Park, J.-W. Kang, and H.-K. Kim, "Room temperature fabrication of organic flexible displays using amorphous IZO anode film",

- J. of KIEEME(in Korean). Vol. 19, No. 7, p. 687, 2006.
- [9] 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.
- [10] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, and T.-Y. Seong, "Plasma damage-free sputtering of indium tin oxide cathode layers for top-emitting organic light-emitting diodes", Appl. Phys. Letts., Vol. 86, p. 183503, 2005.
- [11] 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.
- [12] 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.