

논문 19-12-11

아르곤 가스만을 이용하여 PES 기판 상에 성장시킨 플렉시블 유기발광소자용 비정질 IZO 애노드 박막의 특성

Characteristics of Amorphous IZO Anode Films Grown on Passivated PES Substrates in Oxygen Free Ambient for Flexible OLEDs

배정혁¹, 문종민¹, 정순욱¹, 강재욱², 김한기^{1,a}

(Jung-Hyeok Bae¹, Jong-Min Moon¹, Soon-Wook Jung¹, Jae-Wook Kang², and Han-Ki Kim^{1,a})

Abstract

Electrical, optical, and structural properties of indium zinc oxide (IZO) anode films grown by a RF magnetron sputtering were investigated as functions of RF power and working pressure in pure Ar ambient. To investigate electrical, optical and structural properties of IZO anode films, 4-point probe and UV/VIS spectrometry, and X-ray diffraction (XRD) were performed, respectively. A sheet resistance of 15.2 Ω/\square , average transmittance above 80 % in visible range, especially above 85 % in 550 nm, and root mean square roughness of 1.13 nm were obtained from optimized IZO anode films grown in oxygen free ambient. All samples show amorphous structure regardless of RF power and working pressure due to low substrate temperature. In addition, XPS depth profile obtained from IZO/PES exhibits that there is no obvious evidence of interfacial reaction between IZO and PES substrate. Furthermore, current-voltage-luminance of the flexible phosphorescent flexible OLEDs fabricated on IZO anode shows dependence on sheet resistance of the IZO anode. These results indicate that the IZO anode is a promising candidate to substitute conventional ITO anode for high-quality flexible displays.

Key Words : Indium zinc oxide (IZO), RF magnetron sputtering, Flexible substrate, Phosphorescent OLEDs

1. 서 론

최근 정보 통신 기기의 급격한 발전과, 전자 종이, 금속과 유사한 전도성을 띄는 고분자 물질의 발견으로 인하여 가볍고, 휘어지면서도 소자의 특성을 그대로 유지할 수 있는 플렉시블 디스플레이에 대한 관심이 날로 증대되고 있다. 이러한 요구에 부합하는 소자로써 차세대 디스플레이로 각광 받고 있는 유기발광소자를 (Organic Light Emitting

Diode) 응용하기 위해선 낮은 저항, 높은 투과율, 낮은 표면 거칠기, 외부 변형에 대한 안정된 기계적 특성, 그리고 높은 일함수를 갖는 애노드 박막의 개발이 필요하다. 일반적으로 유기발광소자의 애노드로 많이 사용되는 ITO의 경우 낮은 저항과 높은 투과도를 확보하기 위해선 고온 공정을(200~300 $^{\circ}\text{C}$) 통한 다결정질의 박막을 성장시켜야하기 때문에 폴리머 기판을 사용하는 플렉시블 디스플레이에 적용이 어렵게 된다[1]. 그러나 IZO(ZnO or Zn doped In_2O_3) 애노드 박막의 경우, 비정질 구조에서도 매우 우수한 전기적, 광학적, 표면 특성을 가지고 있어 플렉시블 디스플레이용 애노드로 매우 적합한 재료로 보고되고 있다[2-4]. 또한 반응성 산소가스 없이 아르곤 가스만으로도 우수한 특성의 IZO 박막을 상온에서 얻을 수 있는 장점

1. 국립금속공과대학교 신소재시스템공학부

(경북 구미시 양호동 1)

2. 서울대학교 OLED 센터

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

접수일자 : 2006. 7. 28

1차 심사 : 2006. 10. 10

심사완료 : 2006. 10. 17

가지고 있어 이를 플렉시블 디스플레이에 적용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이에 본 연구 그룹은 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 고분자 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 아르곤 가스만을 이용하여 IZO 애노드 박막을 성막하고, 아르곤 가스만을 이용하여 제작된 IZO 박막의 전기적, 구조적, 광학적, 그리고 표면 특성을 연구하였다. 또한 비정질 IZO 애노드 상에 저분자 유기물을 이용한 인광 유기발광 다이오드를 제작하여 IZO 애노드 박막의 전기적 특성이 플렉시블 유기발광소자의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 양면에 고분자 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판(*i*-component) 상에 IZO 애노드 박막을 특수 제작된 IZO 세라믹 타겟을(DNT K.orea) 이용하여 성막시켰다. RF 파워(30~60 W)와 작업 압력(5~10 mTorr)을 변수로 하여 IZO 박막의 특성을 최적화하였으며 이에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성들을 분석하였다. IZO 애노드 박막 성막 시 아르곤 가스는 20 sccm, 타겟과 기판간의 거리는 100 mm로 고정하였으며, 일반적인 투명전극 성막 공정과 달리 반응 산소를 사용하지 않고 IZO 박막을 성막하였다. SEM과 AFM 분석을 통하여 IZO 박막의 표면 특성을 분석하였다. 또한 XRD 분석을 통하여 RF 파워 증가에 따른 IZO 박막의 구조적 특성을 분석하였다. PES 기판 상에 성막된 IZO 박막의 투과도는 UV/Vis spectrometry를 이용하여 분석하였다. XPS 분석을 통하여 RF power 증가에 따른 In, Zn, O의 결합력 변화를 관찰하고, depth profile을 통하여 IZO와 PES 기판간의 계면 반응을 분석하였다. 이렇게 제작된 IZO 애노드 상에 인광물질인 Ir(ppy)₃ (발광층)/BCP (정공방지막)/Alq₃ (전자수송층)/LiF (전자주입층)/Al (캐소드) 구조를 가지는 플렉시블 인광 유기발광소자를 열 증착법을 이용하여 제작 하여 그 특성을 분석하였다. 플렉시블 인광 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성은 Keithley 2400과 Si 포토다이오드를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고분자 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 위에 아르곤 가스만을 사용하여 성막한

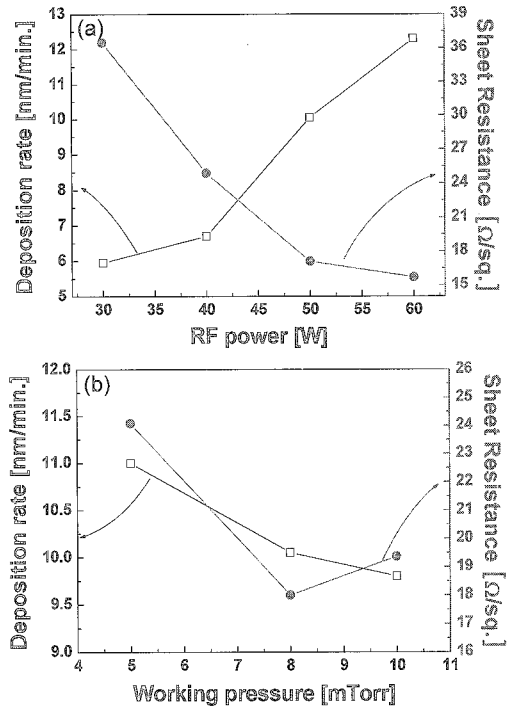


그림 1. 보호막이 코팅된 PES 기판상에 아르곤 가스만을 이용하여 성막한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 (a)RF 파워, (b)작업압력 변화에 따른 성막 속도와 면 저항.

Fig. 1. Deposition rate and sheet resistance of IZO anode films grown on passivated PES flexible substrates in oxygen free ambient at RT as functions of (a)RF power and (b)working pressure.

IZO 애노드 박막의 RF 파워와 작업 압력의 증가에 따른 성막 속도와 면 저항을 나타낸다. 그림 1(a)에서 알 수 있듯이 RF 파워가 증가함에 따라 성막 속도는 증가하고 면 저항은 감소하게 된다. RF 파워가 증가함에 따라 Ar 플라즈마 밀도가 증가하게 되고, 이에 따라 스퍼터 되는 IZO 원자의 운동에너지와 성막속도가 증가하게 된다. 즉 스퍼터 되는 IZO 원자의 에너지 증가로 성막된 IZO 박막의 밀도가 증가하고 phonon scattering과 이온화된 불순물의 scattering이 감소하게 되어 저항이 감소하게 된다. 또한, 그림 1(b)에서 알 수 있듯이 작업 압력이 증가함에 따라 성막 속도는 감소하고 면 저항은 8 mTorr의 작업 압력에서 최소의 값을 나타낸다. 성막 속도의 이러한 감소는 작업 압력이 증가함에 따라 진공 챔버 내부에 아르곤 입자들의

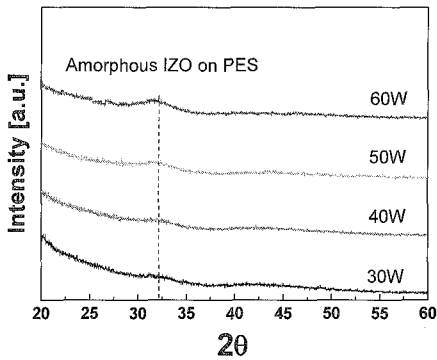


그림 2. 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 RF 파워 변화에 따라 아르곤 가스만 이용하여 성장한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 XRD 결과.

Fig. 2. XRD results for IZO anode films grown on passivated flexible PES substrates in oxygen free ambient.

증가로 인하여 스퍼터링된 입자들의 평균자유행정 경로 (mean free path:MFP)가 짧아지기 때문이다. 또한, 작업압력이 증가함에 따라 스퍼터링된 원자들과 이온들의 random scattering 의 증가도 성장 속도의 감소에 기여 한다[3,5].

그림 2는 RF 파워 변화에 따라 고분자 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 성장된 IZO 애노드 박막의 XRD 결과이다. 일반적으로 고온에서 성장한 ITO의 경우 (222), (440)면의 우월 성장 특성을 가지는 다결정 특성을 나타내고 이러한 결정질 ITO를 얻기 위해선 고온공정과 아르곤과 산소가스를 이용한 반응 스퍼터링 공정이 필수적이다[6,7]. 그러나 IZO 애노드의 경우 RF 파워의 증가에도 불구하고 상온에서 공정을 진행하였기 때문에 모두 비정질 특성을 나타내고 있다. 뿐만 아니라 In_2O_3 와 ZnO 의 Solubility가 낮아 IZO는 500 °C 이상의 온도에서 결정화가 일어나기 때문에 비교적 고온에서도 안정된 비정질 특성을 유지하게 된다. ITO의 경우 비정질/결정질 전이 온도가 150 °C 정도로 매우 낮아 저온 공정 시에도 결정질과 비정질이 섞여있는 특성을 나타내어 박막의 휨 테스트 시 쉽게 크랙 현상이 일어나지만, IZO는 비정질/결정질 전이 온도가 높아 기판의 휨 테스트에서도 안정된 기계적 특성을 나타내게 된다. 이와 같은 안정된 구조적 특성은 IZO 애노드 박막이 플렉시블 디스플레이에 적용되기 위한 장점으로 작용하게 된다.

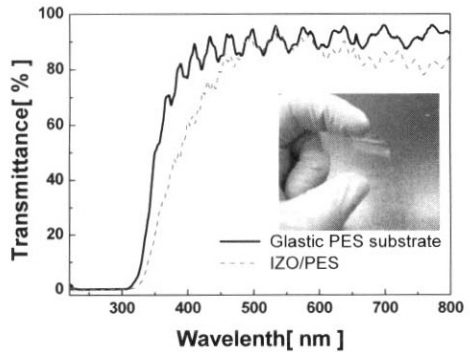


그림 3. RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 반응 산소 없이 성장한 IZO 애노드 박막의 투과도와 IZO/PES 기판 사진.

Fig. 3. Transmittance of IZO anode films grown on passivated flexible PES substrate in oxygen free ambient with inset of picture of flexed IZO/PES substrate.

그림 3은 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 아르곤 가스만 이용하여 성장한 최적 조건의 IZO 애노드 박막의 투과도와 본 실험을 통해 제작된 IZO/PES 기판의 사진을 나타낸다. 일반적으로 디스플레이 소자의 애노드용 투명 전극으로 사용하기 위해선 가시광선 영역에서 85 % 이상의 높은 투과도가 필요하며 높은 투과도와 우수한 전기적 특성을 동시에 얻기 위해선 박막 성장 공정 동안 미량의 산소 주입 공정이 필수적이다[8]. 그러나 본 그룹은 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 반응 산소 없이 성장한 IZO 애노드 박막으로 부터 가시광선 영역에서 80 % 이상의 높은 투과도를 얻었으며, 특히, 550 nm 파장대 예선 90 % 에 가까운 높은 투과도를 얻을 수 있었다. 그림 3에서 보이는 오실레이션 현상은 PES 기판에 다층으로 코팅되어있는 고분자와 SiO_2 박막의 굴절률 차이 때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 상온에서 50 W 의 RF 전력, 100 mm 의 일정한 타겟과 기판간거리, 아르곤 20 sccm 하에서 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 아르곤 가스만 이용하여 성장한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 주사전자현미경 (SEM) 표면 사진이다. 상온에서 성장 하였기 때문에 매우 평탄한 표면을 나타내며 핀홀, 크랙과 같은 Defect가 없는 표면 특성을 보이고 있다. AFM 측정결과 1.13 nm

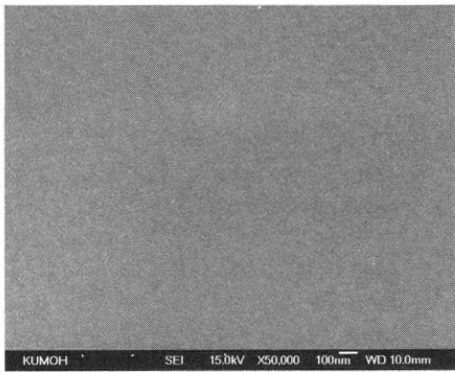


그림 4. 고분자 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 반응 산소 없이 성막한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM image of flexible IZO anode film grown on passivated PES substrate in oxygen free ambient.

의 낮은 표면 조도를 나타내었다. 일반적인 ITO 애노드 박막의 경우 고온 공정으로 인한 결정 성장 때문에 표면 조도가 나빠져 소자 제작 시 애노드와 유기물 사이의 접합성이 나빠지게 되며 이로 인하여 전류집중 현상을 초래해 소자의 효율 및 특성을 저하시킨다[9]. 따라서 일반적인 ITO 애노드 박막의 경우 소자 제작 전에 기계적 평탄화 공정을 거쳐야 하는데 IZO 애노드 박막의 경우 상에서도 매우 평탄한 표면 조도를 가지기 때문에 기계적 평탄화 공정 없이 플렉시블 디스플레이로의 적용을 가능하게 한다.

그림 5는 각기 다른 RF 파워 (30 W, 60 W)에서 100 mm의 일정한 타겟과 기판간 거리, 아르곤 20 sccm 하에서 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에서 성막한 플렉시블 IZO 박막의 XPS 분석 결과이다. 그림 5(a),(b),(c)로부터 알 수 있듯이, RF 파워의 증가는 O, In, Zn의 결합 에너지 변화에 큰 영향을 미치지 않았다. 이는 박막 증착 공정시 RF 파워의 증가에 따른 박막의 밀도는 증가 하지만 반응 스퍼터 방식이 아닌 아르곤만 이용해 성막 공정을 진행하였기 때문에 O, In, Zn의 결합 에너지가 변화하지 않은 것으로 사료된다. 그러나, 그림 5(a)로부터 60 W의 RF 파워에서 성막한 IZO 애노드 박막에서의 더 높은 결합 에너지 peak 이 30 W에서 성막한 IZO 애노드 박막의 더 높은 결합 에너지 peak 보다 밀도가 더 낮음을 알 수 있다. O 1s peak에서 RF 파워의 증가에 따른 더

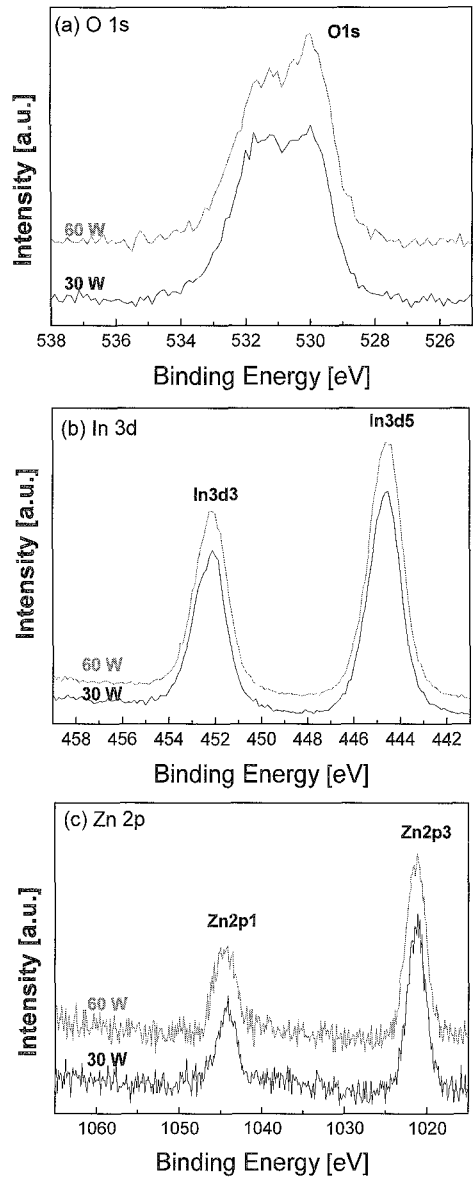


그림 5. 각기 다른 RF 파워에서 성장시킨 IZO 애노드 박막의 XPS 분석 결과.

Fig. 5. XPS results for IZO anode films as a function of RF power.

높은 결합에너지 peak의 이러한 감소는 RF 파워가 증가함에 따라 IZO 애노드 박막의 밀도가 증가해 산소 공공이 감소했기 때문인 것으로 사료된다 [10].

그림 6은 상온에서 50 W의 RF 파워, 100 mm의 일정한 타겟과 기판간 거리, 아르곤 20 sccm 하에서 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에

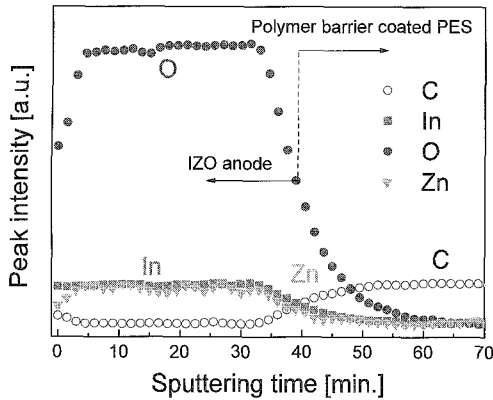


그림 6. 상온에서 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 아르곤 가스만 이용하여 성막한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 depth profile 결과.

Fig. 6. Depth profile result for IZO anode films grown on passivated flexible substrate in oxygen free ambient at RT.

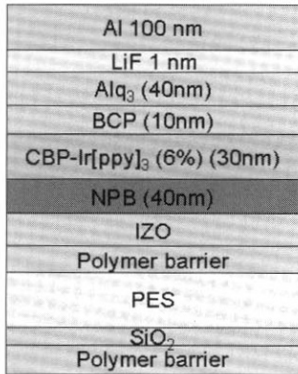


그림 7. 플렉시블 PES 기판위에 성막한 a-IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 인광 유기발광소자의 소자구조.

Fig. 7. Schematic structures of phosphorescent OLED fabricated on amorphous IZO/passivated PES substrate.

아르곤 가스만을 이용해 성막한 플렉시블 IZO 애노드 박막의 XPS depth profile 결과이다. 그림 6 으로부터 알 수 있듯이 IZO 와 보호막이 코팅된 PES 기판 사이의 계면 반응은 거의 일어나지 않았음을 확인 할 수 있다, 하지만, 보호막을 코팅했음에도 불구하고 IZO 박막으로부터 산소원자가 기판으로 확산하는 것을 알 수 있었다.

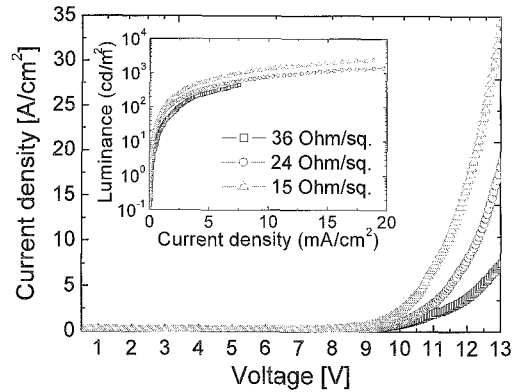


그림 8. 표면 저항이 다른 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 플렉시블 인광 전면발광 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성

Fig. 8. I-V-L properties for phosphorescent OLEDs using flexible IZO anode films as a function of sheet resistance.

플렉시블 PES 기판 위에 성막한 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 플렉시블 인광 유기발광소자의 구조를 그림 7에 나타내었다. 유기발광소자의 경우 형광 물질과 인광 물질을 사용하여 100 % 양자효율을 달성할 수 있는 특징이 있어 양자효율 향상을 위해 인광물질인 Ir[ppy]₃ 를 사용하였으며, 정공이 전자보다 이동도가 더 빠른 것을 고려하여 발광층 에서 전자와 정공의 결합 효율이 증가될 수 있도록 정공 방지층으로 BCP를 이용하였다[11].

그림 8은 면저항이 다른 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 플렉시블 인광 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸다. 소자가 휘어진 상태에서도 동일한 전기적, 광학적 특성을 나타내었으며, IZO 애노드 박막의 면저항 증가에 따라 전류밀도와 휘도는 감소하고 Turn on 전압은 증가하였다. 이는 IZO 애노드 박막의 면저항 증가에 따른 홀주입 효율의 감소에 기인한다. 따라서 고품위 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해선 낮은 저항을 가지는 애노드 박막의 제작이 매우 중요하다.

4. 결 론

상온에서 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 보호막이 코팅된 플렉시블 PES 기판 상에 아르곤 가스만을 사용하여 RF 파워와 작업압력을 변화 시키면서 IZO 애노드 박막을 성막 하였으며 이렇게 성막된 IZO 애노드 박막의 전기적, 구조적, 광학적,

표면적 특성을 조사하였다. 직접 제작한 IZO 타겟을 이용하여 반응 산소 없이 IZO 애노드 박막을 성장 했음에도 불구하고 가시광선 영역에서 높은 투과도를 나타내었으며 상온 공정으로 인하여 비정질 구조를 가짐에도 불구하고 다결정질의 ITO와 유사한 전기적 특성을 얻을 수 있었다[1,6,7]. 또한, 조건에 따라 각기 다른 저항을 가진 IZO 애노드 박막을 이용하여 제작한 플렉시블 인광 유기발광 소자의 전류-전압-휘도 특성은 IZO 애노드 박막의 표면 저항에 영향을 받을 수 있었다. 이러한 IZO 애노드 박막의 특성은 유기발광 다이오드용 애노드 박막으로 사용되던 기존의 ITO 박막을 대체 할 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] G. Franz, B. Lange, and S. Sotier, "Characteristics of sputtered indium tin oxide layers as transparent contact materials", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 19, p. 2514, 2001.
- [2] 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. Letts.*, Vol. 88, p. 012103, 2006.
- [3] H.-K. Kim, K.-S. Lee, and H.-A. Kang, "Characteristics of indium zinc oxide top cathode layer grown by box cathode sputtering for top-emitting organic light-emitting diodes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, p. 29, 2006
- [4] J.-J. Ho and C.-Y. Chen, "Power effects in indium-zinc oxide thin films for OLEDs on flexible applications", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 1152, p. 57, 2005.
- [5] 배정혁, 문종민, 김한기, "박스캐소드 스퍼터로 성장시킨 전면 발광 OLED용 상부 InZnO 캐소드 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 5호, p. 442, 2006.
- [6] L.-J. Meng and M. P. dos Santos, "Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 332, p. 56, 1998.
- [7] T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, and J. E. A. M. vanden Meerakker, "On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure", *Thin Solid Films*, Vol. 266, p. 145, 1995.
- [8] Y.-S. Jung, J.-Y. Seo, D.-W. Lee, and D.-Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, Vol. 445, p. 63, 2003.
- [9] Y. Yu, Q. Huang, A. W. Metz, J. Ni, S. Jin, T. J. Marks, M. E. Madsen, A. Divenere, and S.-T. Ho, "High-performance organic light-emitting diodes using ITO anodes grown on plastic by room-temperature ion-assisted deposition", *Adv. Mat.*, Vol. 16, p. 321, 2004.
- [10] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, "X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium oxidized films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 3524, 1977.
- [11] Z. T. Liu, C. Y. Kwong, C. H. Cheung, A. B. Kjurisic, Y. Chan, and P. C. Chui, "The characterization of the optical functions of BCP and CBP thin films by spectroscopic ellipsometry", *Synthetic Metals*, Vol. 150, p. 159, 2005.