

## Ar-Kr 혼합가스를 이용한 OLED용 Al 전극 제작

김상모\* · 장경욱\* · 이원재\*\* · 김경환†\*

†\*경원대학교 전기공학과, \*\*경원대학교 전자공학과

### Preparation of Al electrode with Ar-Kr gas mixture for OLED application

Sang Mo Kim\*, Won Jae Lee\*\*, Kyung Wook Jang\* and Kyung Hwan Kim†\*

†\*Department of Electrical Engineering, Kyungwon University

\*\*Department of Electronics Engineering, Kyungwon University

#### ABSTRACT

As preparing electrode for the OLED with the sputtering process, in order to be lower damage of the bottom organic layer and increase the life-time of the OLED, we prepared Al electrode for that by using Facing Targets Sputtering (FTS) system. Al electrode directly deposited on the cell (LiF/EML/HTL/Bottom electrode). Deposition condition was the working gas (Ar, Kr and Ar+Kr) and working gas pressure (1 and 6 mTorr). The film thickness and I-V curve of Al/cell were evaluated by a 4-step profiler and a semiconductor parameter (HP4156A) measurement. The thin film surface image was observed by a Atomic Force Microscope (AFM). In result, in comparison with about 11 [V] of the turn-on voltage of Al/cell with using the pure Ar gas, when Al thin film was deposited using the Ar-Kr mixture gas, the surface morphology was improved in some region and the turn-on voltage of Al/cell could be decreased to about 7 [V].

**Key Words :** OLED, FTS, Kr, I-V curve

### 1. 서 론

현재 반도체 기술을 기반으로 한 디스플레이의 중요성과 수요가 크게 증가하고 있으며, 정보화 시대의 사회 기반이 변화함에 따라 디스플레이 응용분야는 기존의 텔레비전과 컴퓨터 모니터뿐만 아니라 이동통신 분야로까지 넓게 확산되고 있다. 과거 CRT(Cathode Ray Tube)에서 이제는 평판 디스플레이(Flat Panel Display, FPD)인 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) 등의 42인치 이상의 대형 디스플레이가 주류를 이루고 있으며 이를 중심으로 고부가치의 디스플레이의 분야에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 중소형 디스플레이 분야에서는 고선명, 고화질, 넓은 광시야각 및 자발광 소자이기 때문에 LCD와는 달리 Backlight를 필요로 하지 않으면서 고속 응답성(TFT-AMLCD)에 비해 약 1,000배 이상과, 제조 공정이 경량 박형이

가능하고 소비전력이 작은 장점으로 인해 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)가 차세대 디스플레이로서 주목을 받고 있다[1].

OLED의 발광원리는 전자와 정공이 반도체 내에서 쌍을 만들거나, 고에너지 준위로 여기 된 후에 다시 바닥 상태로(Ground state)로 전이될 때 빛이 발하는 현상인 발광(Luminescence)을 이용한다. 특히 외부에서 발생된 자기장에 의한 전기적 여기에 의해 빛이 발광하는 것을 유기물 전계발광(Electroluminescence, EL)이라고 한다. 이러한 현상은 이미 1963년 Pope[2] 등에 의하여 Anthracene의 단결정으로부터 발견되었지만, 단결정의 두께가  $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ 에 이르러 100 [V] 이상의 높은 발광전압이 요구되었고, 유기물 전계발광의 낮은 효율로 인해 크게 주목 받지 못했다. 그러나 유기물 증착 기술로 진공 증착법 및 새로운 물질들이 개발되면서 높은 발광전압을 감소시키고 소자의 효율을 증가시켰다[3]. 이러한 OLED용 소자의 본격적인 개발은 1987년 Eastmann Kodak의 Tang[4]에 의해 정공 수송층

†E-mail : khkim@kyungwon.ac.kr

(Hole Transport Layer, HTL)과 발광층(Emitting Layer, EML)의 이층 구조를 제안하면서 본격적으로 시작되었다. Tang은 정공 수송층으로 Aromatic diamine 계열의 물질을 사용하고, 발광층으로 8Å]hydrocyquinoline aluminium(Alq3)를 사용 10[V] 이하의 전압에서 높은 전계 발광 효과를 얻었다[4-5]. 현재 OLED용 전극 증착 방법으로서 진공증착법이 많이 사용되고 있으나 소자의 대량 생산 및 대형화를 위해 OLED의 전극 증착을 스퍼터링 방법을 사용하는 것이 주목받고 있다. 하지만 OLED용 전극을 스퍼터링으로 증착시, 고에너지 입자들의 충돌로 인한 정공수송층 및 발광층의 유기막 손상 및 금속 전극의 확산 현상이 발생함으로써, OLED의 발광 효율을 감소시키고, 수명을 단축시키는 문제점이 발생할 수 있다[6-8].

따라서 본 연구에서는 후면 발광(bottom emitting) 용 Al 전극 증착시 발생하는 문제점을 해결하기 위해서 제안한 대향 타겟식 스퍼터링 (Facing Target Sputtering, FTS) 장치[9-10]와 Ar-Kr 혼합가스를 사용하여 OLED용 전극을 제작하여 소자의 I-V 특성을 살펴보았다.

### 2. 실험 방법

Al 전극을 사용하는 후면 발광 OLED의 구조는 Fig. 1과 같다. Fig. 2는 대향 타겟식 스퍼터링(Facing Target Sputtering, FTS) 장치의 구조를 나타낸 것이다. FTS 장치는 타겟과 기판이 마주보고 있는 일반적인 스퍼터링법과 달리 두 타겟을 마주보게 하고, 기판은 두 타겟간 중앙에서 수직된 위치인 plasma-free 위치에 있는 구조를 하고 있다. 두 타겟은 음극, Shielding과 Chamber는 접지 전위로 하고, 두 타겟의 뒷면에는 영구자석을 장착하여, 스퍼터링시 발생하는 λ-전자를 두 타겟 사이에 플라스마 내에 수직 자계에 의해 왕복운

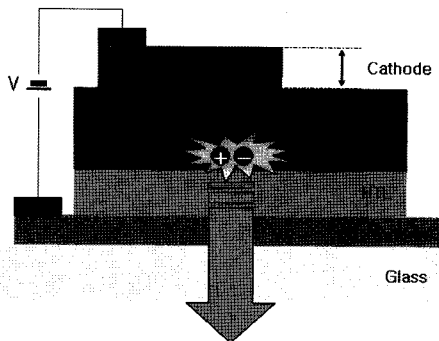


Fig. 1. Structure of Bottom Emitting OLED application.

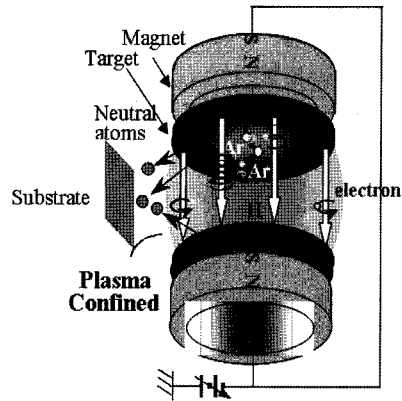


Fig. 2. Diagram of Facing Target Sputtering (FTS) apparatus.

Table 1. Sputtering Conditions.

Targets	Al (99.99%)
Substrate	Slide glass cell (LiF/EML/HTL/Anode)
Back Pressure	$2 \times 10^{-6}$ [Torr]
Working Pressure	1~6 [mTorr]
Working Gas	Ar, Kr
Input Current	0.2 ~ 0.6 [A]
Substrate Temperature	R.T.

동을 하게하여 구속함으로써 고에너지 입자인 λ-전자에 의한 박막손상을 억제할 수 있다. 즉 타겟 사이의 공간에 고속 λ-전자를 구속하여 고밀도 플라스마를 생성하고 고에너지 입자들의 기관 충돌로 인한 박막의 손상을 최대한 억제하여 고품위 박막을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 Al 전극을 Table 1과 같은 조건으로 cell상에 증착하여, 소자의 특성을 살펴보았다. 제작된 박막의 두께와 OLED소자의 구동전압은 각각 α-step profiler (Tencor)과 Semiconductor parameter (HP)를 사용하여 측정하였다. 표면 거칠기를 Atomic Force Microscopy (AFM, PSIA)을 이용해 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Sputtering 장치 내부의 가스 압력에 따른 Al 박막의 증착율을 나타낸 것이다.

가스압력이 증가할수록 증착율은 감소하며 투입전류가 증가할수록 증착율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 낮은 압력에서 증착 입자는 평균자유 행정로

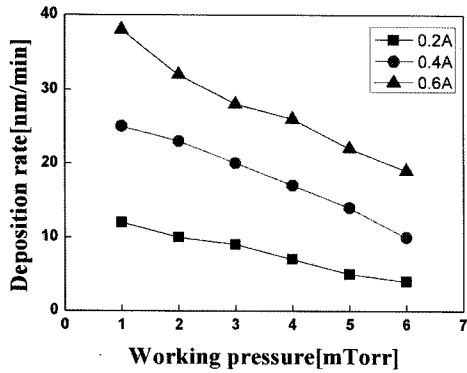


Fig. 3. Al thin film deposition rates with input current and working pressure on the substrate.

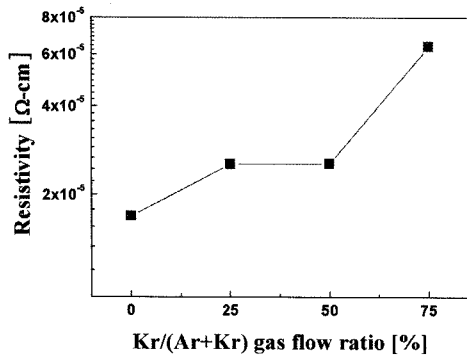


Fig. 4. Resistivity of Al thin film with Kr/(Ar+Kr) gas flow ratio.

(Mean free path)가 증가하고, 스퍼터된 입자의 에너지 증가로 인하여 증착률이 증가하고 균일한 막을 형성할 수 있다. 하지만 압력의 증가는 입자의 평균자유행정로의 증가와 증착 에너지의 감소로 인하여, 입자의 이동도와 확산율이 감소하여 증착률이 감소된 것으로 사료된다.

또한 투입 전류의 증가는 증착 입자의 에너지를 높여줌으로서 증착율이 증가하지만, 동시에 고에너지 입자의 증가로 인하여 Al 전극 증착시 유기물층의 손상을 가져올 수 있다.

Fig. 4는 유리 기판상에 증착된 Al 박막의 비저항값을 나타낸 것이다. Kr/(Ar+Kr)의 가스 혼합비율이 50% 이상이 되면 비저항값이 급격히 증가함을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Kr/(Ar+Kr) 가스 혼합 비율에 따른 표면형상을 나타낸 것이다. Table 2는 가스 혼합 비율에 따른 Rrms (roughness root root mean square)와 Rpv (peak to valley) 값을 나타낸 것이다.

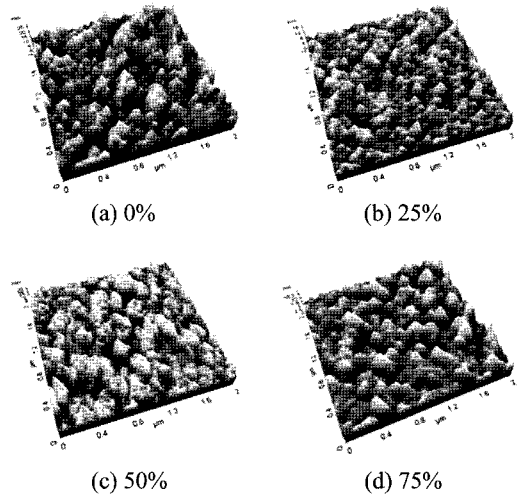


Fig. 5. Surface morphology of Al thin film with Kr/(Ar+Kr) gas flow ratio.

Table 2. Rrms and Rpv value.

	Kr/(Ar+Kr)	Rrms [nm]	Rpv [nm]
(a)	0 %	2.976	29.510
(b)	25 %	1.354	17.370
(c)	50 %	3.178	28.910
(d)	75 %	1.359	14.663

Kr/(Ar+Kr)의 혼합 비율이 25%와 75%인 경우 Rrms/Rpv 값이 각각 1.354/17.370, 1.359/14.663 [nm]을 얻을 수 있었다. 이러한 값은 Ar 가스 분위기에서 증착하였을 때의 Rrms/Rpv 값이 2.976 3.178 [nm]와 비교해서 크게 개선됨을 알 수 있었다. 하지만 혼합 비율이 50%인 경우 Rrms/Rpv 값이 크게 증가한 이유는 향후 추가 실험을 통하여 분석해야 할 것으로 사료된다.

Fig. 3, 4, 5, Table 2의 실험의 결과를 토대로, Al 전극을 FTS 장치를 이용하여 Fig. 1과 같은 구조로 증착하였다. Fig. 6은 인가전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 것이며, 각각의 증착조건은 Table 3에 나타내었다.

Fig. 6의 그림을 보면, 제작된 Al/cell의 구동전압은 방전 전압이 낮을수록 감소함을 알 수 있다. 특히 B와 C의 조건을 비교했을 때, Ar-Kr 혼합가스 분위기에서 사용했을 때가 Ar 가스 분위기 보다 구동 전압이 낮아져 방전 가스의 종류에도 영향을 받을 수 있었다.

이는 OLED 전극 스퍼터링으로 증착할 때 발생하는 유기막 손상의 가장 큰 원인으로 음극에 의해 가속되어지는 2차 전자 및 음이온 등의 고에너지 입자의 충

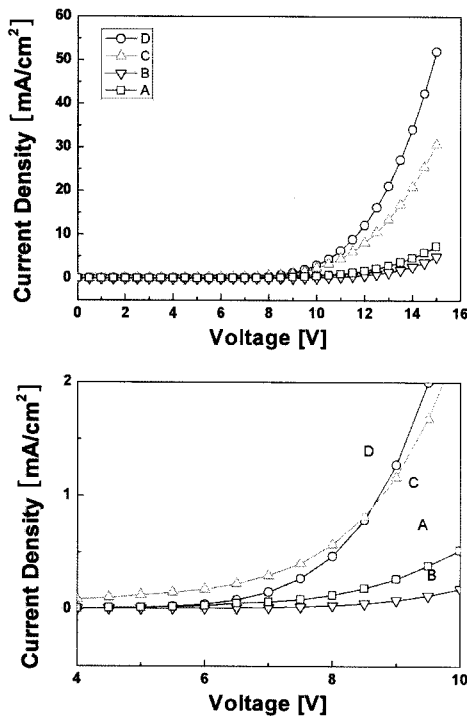


Fig. 6. Turn-on Voltage of prepared OLED device with the various conditions (Table 2).

Table 3. Deposition condition of Al cathode.

	Working Pressure [mTorr]	Working Gas	Input Current [A]	Discharge Voltage [V]
A	1	Ar	0.6	492
B	6	Ar	0.6	409
C	6	25% Kr/(Ar+Kr)	0.4	389
D	6	25% Kr/(Ar+Kr)	0.2	346

\*Thickness of Al electrode: 100 [nm]

들 에너지는 방전 전압에 비례한다는 것은 널리 알려져 있다[11]. 또한 방전 가스의 종류에도 영향을 받는데 이는 plasma-free 상태에서 박막 증착이 이루어지는 대향 타겟식 스퍼터링방식에 있다. Cathode-fall에서 가속된 양이온과 타겟과 탄성충돌이 일어난 경우에 발생한다. 즉, 타겟의 질량이 매우 큰 경우, 가벼운 아르곤 양이온이 타겟과 충돌함에 의해 스퍼터링이 발생되지 않고, 충돌과 동시에 양이온이 반사되는 상황이 발생할 수 있다. 또한 이 반사된 이온은 주위의 전자와의 결합

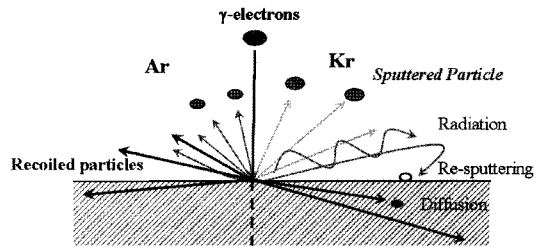


Fig. 7. Form of Ar and Kr at Target bombardment.

력이 크기 때문에 전기적으로 중성을 띠게 되어 두 타겟 사이에 형성되는 자계와 전계의 구속되지 않게 된다. 따라서 증성입자는 기판방향으로 이동할 가능성이 크게 되며, 성장되고 있는 박막에 손상을 일으킬 수 있게 된다. 따라서 스퍼터링 가스로 사용되는 Ar(atomic mass: 39.33) 가스에 2배의 질량을 갖는 Kr(atomic mass: 83.80) 가스를 첨가하여 충분한 운동 에너지를 전달시켜 높은 효율로 스퍼터링을 일으킬 수 있으며, 스퍼터링된 가스의 반사입자형성을 크게 억제시켜 하부 유기물층의 손상을 최소화할 수 있을 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 후면 발광용 OLED 전극 제작시 발생되는 하부 유기물층에 손상을 최소화하기 위해 제안한 대향 타겟식 스퍼터링(Facing Target Sputtering, FTS) 장치를 사용하여 OLED용 Al 전극을 실온에서 제작하였다.

제작된 Al 박막의 표면 형상은 Ar : Kr = 75% : 25%, 25% : 75%의 혼합비율일 때, 증착한 경우 Rrms 값이 1.354, 1.359 [nm]으로 균일한 박막을 제작할 수 있을 것으로 사료되지만, Kr의 비율이 75% 이상의 혼합가스 분위기에서 Al 박막의 증착시 비저항값의 상승을 가져왔다. 이것은 추가실험을 통하여 고찰이 필요한 부분으로 사료된다.

순수 Ar 가스 분위기에서 Al 전극 증착시 Al/cell 소자의 구동전압이 10[V] 이상으로 매우 높았다. 하지만 ArKr 혼합가스 분위기에서 Al 전극 증착시 Al/cell 소자의 구동 전압을 약 7[V]로 낮출 수 있었다. 이것은 순수 Ar(atomic mass: 39.33) 가스의 2배 질량을 갖는 Kr(atomic mass: 83.80) 가스를 스퍼터링 가스로 사용함으로써 입자의 탄성 충돌 확률을 줄여 증성 Ar 반사입자의 생성을 억제했기 때문으로 사료된다. 또한 FTS 장치를 이용하여 방전 전압과 전극 증착시간을 줄이고,

기판의 plasma-free 위치에 함으로써 하부 기능성 유기물 층의 손상을 최소화할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 사용된 대향 타겟식 스퍼터링 장치는 Ar-Kr 혼합 가스 분위기에서의 후면 발광 OLED용 Al 전극 소자 제작에 적합한 제작방법이라 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 두뇌 한국 21사업 및 경기도 협력 연구센터(GRRC) 사업에 의해 지원되었음.

### 참고문헌

1. Keum, M.J. and Kim, K.H., "Transparent Conductive Thin Film for Top Emitting Organic Light Emitting Diodes by Sputtering Method", J.Appl. Physics, Vol.45, No.10B, p.8462-8465 (2006).
2. Pope, M., Kallmann, H.P., and Magnate, P., "Electroluminescence in organic crystals", J. Chem. Phys. 38, p.2042 (1963).
3. Yang, Y. and Heeger, A.H., "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode", Synth. Metals 87, p.171 (1997).
4. Tang, C.W. and Vanslyke, S. Al., "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
5. Parker, I.D., "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys. 75, p.1656 (1994).
6. Carter, S. A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. J., and Scott, J. C., "Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance", Appl. Phys. Lett. 70, p.2067 (1997).
7. Wong, F.L., Fung, M.K., Tong, S.W., Lee, C.S., Lee, S.T., "Flexible organic light-emitting device based on magnetron sputtered indium-tin-oxide on plastic substrate", Thin Solid Films, 466 p.225 (2004).
8. Low, B.L., Zhu, F.R., Zhang, K.R., and Chua, S.J., "An in situ sheet resistance study of oxidative-treated indium tin oxide substrate for organic light emitting display applications", Thin solid Films, 417. p116 (2002).
9. Nakagawa, S. and Naoe, M., "Control of nano-structure of the initial growth layers of Co-Cr thin films deposited by facing targets sputtering", Vacuum Vol. 51, No. 4, p.595 (1998).
10. Kim, K.H. "The preparation of indium tin oxide films as a function of oxygen gas flow rate by a facing target sputtering system", Journal of Ceramic Processing Research, Vol.8, No.1. p19.
11. Alfred Grill, "Cold plasma in materials fabrication" IEEE PRESS.