

AZO 박막의 표면 거칠기에 따른 OLED 소자의 특성

이봉근 · 이규만[†]

[†]한국기술교육대학교 신소재공학과

Effect of surface roughness of AZO thin films on the characteristics of OLED device

B. K. Lee and K. M. Lee[†]

[†]Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

We have investigated the effect of surface roughness of TCO substrate on the characteristics of OLED (organic light emitting diodes) devices. In order to control the surface roughness of AZO thin films, we have processed photo-lithography and reactive ion etching. The micro-size patterned mask was used, and the etching depth was controlled by changing etching time. The surface morphology of the AZO thin film was observed by FESEM and atomic force microscopy (AFM). And then, organic materials and cathode electrode were sequentially deposited on the AZO thin films. Device structure was AZO/ α -NPD/DPVB/Alq₃/LiF/Al. The DPVB was used as a blue emitting material. The electrical characteristics such as current density vs. voltage and luminescence vs. voltage of OLED devices were measured by using spectrometer. The current vs. voltage and luminance vs. voltage characteristics were systematically degraded with increasing surface roughness. Furthermore, the retention test clearly presented that the reliability of OLED devices was directly influenced with the surface roughness, which could be interpreted in terms of the concentration of the electric field on the weak and thin organic layers caused by the poor step coverage.

Key Words : AZO thin film, OLED, RF-magnetron sputtering, surface roughness

1. 서 론

박막형 디스플레이 구성에 있어서 투명전극은 필수적인 요소로서 투명전극 재료에 대한 연구가 최근 활발히 진행 중이다[1]. 디스플레이 소자에 사용되는 투명전극은 정보를 표시하기 위한 빛을 소자 외부로 방출시키거나, 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 한다. 따라서 전극을 형성하는 박막은 높은 광투과율과 $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 수준의 낮은 전기비저항을 가져야 한다.

현재 투명전극으로 ITO(Indium Tin Oxide)가 널리 사용되고 있지만, 원료 물질인 인듐 (In)의 수급량 부족으로 인한 문제점이 제기되고 있다. 또한 인듐 (In)의 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에

의한 막손상으로 저항의 증가 및 액정 디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400°C 정도의 높은 온도와 수소 플라즈마 분위기에서 장시간 노출 시 열화로 인한 광학적 특성변화가 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 대안으로써 ZnO 산화물 반도체를 이용한 투명전극 개발 연구가 진행되고 있으며, ITO를 대체할 수 있을 가능성이 보고되고 있다[2]. 하지만 ZnO 박막은 ITO박막과 비교하여 비저항이 높기 때문에 도핑을 이용하여 비저항을 $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 까지 낮추어야 한다. 이를 위하여 도핑 원소로는 Al, In, Ga 등의 3족 원소들이 있으며, 이들 원소들 중 Al을 도핑하였을 때 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있다는 보고가 발표되고 있다[3-8]. 박막 제조 시 rf power, 공정압력, 증착온도 및 산소분압 등 다양한 공정변수에 의해서도 박막의 특성이 결정되는데 특히 챔버 내의 증착 분위기는 박막의 전기적 특성과 미세구조를 결정하는데 가

[†]E-mail : kmllee@kut.ac.kr

장 중요한 인자라 할 수 있다[9].

OLED의 효율을 향상시키기 위해서는 전극물질의 개발 및 전극의 표면처리, 전자와 정공이 수적인 균형을 이루며 효율적으로 재결합 할 수 있는 소자의 구조 및 발광효율이 큰 물질의 개발 등이 요구된다. 특히 AZO 기판의 경우, 다양한 표면처리 방법에 의해서도 소자의 성능을 향상 시킬 수 있다. AZO 기판의 표면처리 방법에는 O_2 plasma, UV/ O_3 등이 있으며, 또한 AZO 기판의 표면 처리에 의하여 소자의 특성이 향상된다는 보고도 있다[10-12].

본 연구에서는 AZO 박막의 표면 거칠기에 따라서 OLED 소자의 전기적 및 광학적 특성이 어떠한 영향을 받는지를 조사하였다. 표면 거칠기를 인위적으로 조절하기 위하여 반도체 공정의 노광 및 에칭 공정을 이용하였다. 이렇게 준비된 서로 다른 표면 거칠기를 가지는 AZO 기판 위에 -NPB, Alq_3 , LiF, Al의 순서로 진공 증착하여 OLED 디바이스를 제작하고 전기적 및 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에는 glass 위에 2000 Å 두께의 AZO를 증착하여 기판으로 사용하였다 (면저항 ; $R_s < 30\Omega/\square$). AZO를 부분적으로 식각하기 위하여 AZO-coated glass위에 스펀 코팅법으로 PR (photo resistor)을 도포하고 100초 동안 소프트 베이크를 행하였다. 그리고 제작된 노광 마스크를 사용하여 4초간 노광 (model Q-4000, QUINTEL TECH, USA)을 실시하였고 현상 후 5분간 하드 베이크를 실시하여 표면에 PR을 선택적으로 도포하였다. PR의 간격은 2 μm 이며 너비 또한 2 μm 로 일정한 패턴을 유지하였다. PR이 도포된 AZO-coated glass는 HCl로 각각 2, 3, 4분 동안 식각하였다. 시간별로 AZO-coated glass를 식각하여 α -step (model P-2, TENCOR, USA)으로 두께를 측정하였다. 에칭 후 PR 제거와 표면의 세척을 위해 아세톤/알코올/증류수에 각 30분씩 초음파 세척과 질소 가스로 송풍 건조하였다. Fig. 1은 상기의 방법으로 제조된 기판의 3D laser scanning 현미경(model VK-9700, KEYENCE) 사진을 보여준다. Etching rate은 분당 120 nm 였으며, 원하는 대로 patterning 되었음을 확인할 수 있다.

이렇게 제조된 기판 위에 OLED 소자를 제작하기 위해서 rf-power 150W 에서 3분간 산소 플라즈마를 이용하여 전처리를 한 후, 진공도 10^{-6} torr에서 -NPB, DPVB, Alq_3 , LiF, Al의 순서로 각각 진공에서 증착하였다. α -NPB, Alq_3 는 1~1.5 Å/s의 증착속도로 각각

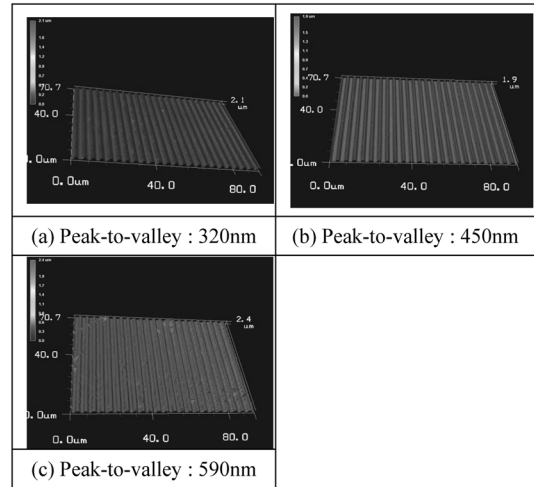


Fig. 1. 3D Laser Scanning microscope images of Patterned AZO-coated glass substrate.

400 Å, 400 Å를 증착하였고, LiF와 Al은 증착속도를 2 Å/s 이상으로 하여 각각 5 Å과 1000 Å 일정하게 증착하였다. DPVB는 1~1.5 Å/s의 속도로 400~600 Å 범위에서 두께를 변화시켰다.

Spectrometer(model CS-1000A, KONICA MINOLTA SENSING INT, JPN))를 이용하여 제작된 OLED 소자의 전류밀도 - 전압 (I-V), 휘도 - 전압 (L-V) 특성을 측정하였다. 소자의 안정적인 측정을 위하여 0~10 V 범위에서 측정하였다. 또한 소자의 신뢰성 및 수명도를 측정하기 위해서 각각 2, 3, 및 4분 동안 화학적 식각된 AZO-coated glass 기판 위에 유기물을 400 Å 증착하여 OLED 소자를 제작하고 90분간 소자에 7V의 전압을 계속 인가한 후 I-V-L을 재측정하여 처음 데이터와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 패터닝을 하지않은 flat한 AZO 기판위에 유기물 두께를 달리 증착한 후에 OLED 소자를 형성하여 I-V 및 L-V 특성을 측정한 그래프이다. 유기물 두께가 증가할수록 turn on voltage가 증가하고 I-V-L 특성도 감소함을 알 수 있다. 다만, 400 Å과 500 Å의 경우에는 전류밀도와 휘도의 특성이 큰 차이를 보이지 않는 반면에, 600 Å의 경우에 turn on voltage가 크게 증가하였다. 유기물 두께 증가에 따른 I-V-L 특성의 감소는 유기물 단위 두께에 인가되는 전압, 즉 전계의 감소 때문이라고 판단된다.

Fig. 3은 AZO film의 표면 거칠기를 변화시키기 위

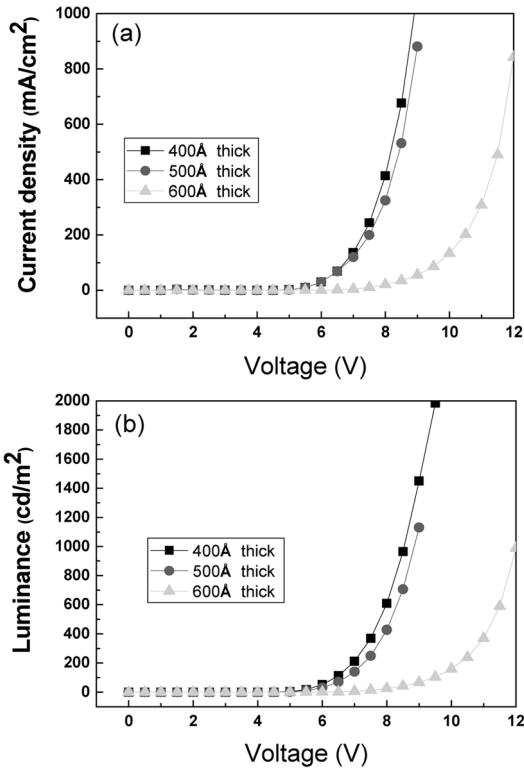


Fig. 2. (a) I-V and (b) L-V characteristics of the OLED devices with various organic thickness.

해서 AZO film을 각각 2분과 4분씩 화학적 식각한 후에 유기물 두께를 달리 증착한 후에 OLED 소자를 형성하여 I-V 및 L-V 특성을 측정하여 그 그래프이다. 식각 시간, 즉 표면 거칠기와 상관없이 유기물 두께가 증가할수록 turn on voltage가 크게 증가하고 I-V-L 특성이 현저히 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 상기의 Fig. 2의 결과와도 잘 일치한다. 또한, 표면 거칠기가 증가할수록 turn on voltage가 증가하고 I-V-L 특성이 역시 감소함을 알 수 있다. 하지만, 표면 거칠기 증가에 따른 I-V-L 특성의 감소 효과는 유기물 두께의 효과에 비해서는 상당히 작음을 알 수 있다. 앞서 기술한 바와 같이 유기물 두께에 따른 I-V-L 특성의 차이가 전체 때문이라고 한다면, 표면 거칠기에 의해서는 전체의 차이가 그리 크지 않다는 것을 시사한다.

Fig. 4는 유기물 두께를 500Å으로 유지하고 식각 시간, 즉 표면 거칠기를 달리한 후에 유기물 두께를 달리 증착한 후에 OLED 소자를 형성하여 I-V 및 L-V 특성을 측정하여 그 그래프이다. 표면 거칠기가 증가할수록 turn on voltage가 증가하며 전류밀도 및 휘도 특성이

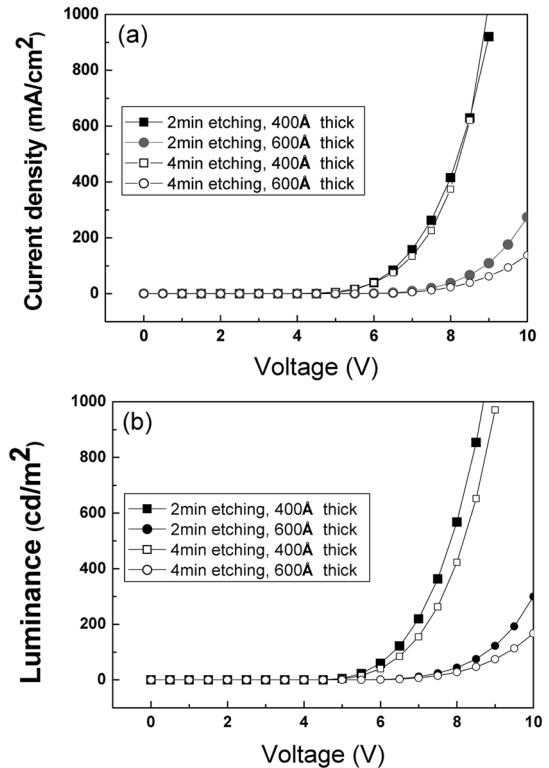


Fig. 3. (a) I-V and (b) L-V characteristics of the OLED devices with various etching time and organic thickness.

지속적으로 감소함을 알 수 있다. 상기한 바와 같이 비록 표면 거칠기에 따라서 전체의 차이가 그리 크진 않지만, 이 실험 결과부터 표면 거칠기는 분명히 OLED 소자의 I-V-L 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 이 결과는 표면 거칠기가 감소할수록 OLED 소자의 IV-L 특성이 증가한다는 연구 결과와도 잘 일치한다[13].

표면 거칠기가 OLED 소자의 I-V-L 특성에 영향을 미치지만, 특히 중점적으로 문제가 되는 부분을 파악하기 위하여 가속 실험인 retention 실험을 행하였다. Fig. 5는 OLED 소자 제작 후 바로 측정된 휘도와 90분 동안 7V의 전압을 계속 인가한 후 다시 측정된 휘도를 비교하여 나타낸 그래프이다. 이는 소자의 신뢰성 및 수명을 측정하기 위한 것이다. 90분간 7V를 인가한 후 측정된 휘도는 소자 제작 후 바로 측정된 휘도에 비해 상당히 감소한 것으로 측정되었다. 또한, 식각 시간이 증가함에 따라서 휘도의 감소량도 증가함을 알 수 있다. 예를 들면 2분 식각한 OLED 소자의 8V에서 측정된 처음 휘도와 90분 인가한 후의 휘도 차이는 211 d/m²이었으며, 4분 식각한 경우의 휘도 차는

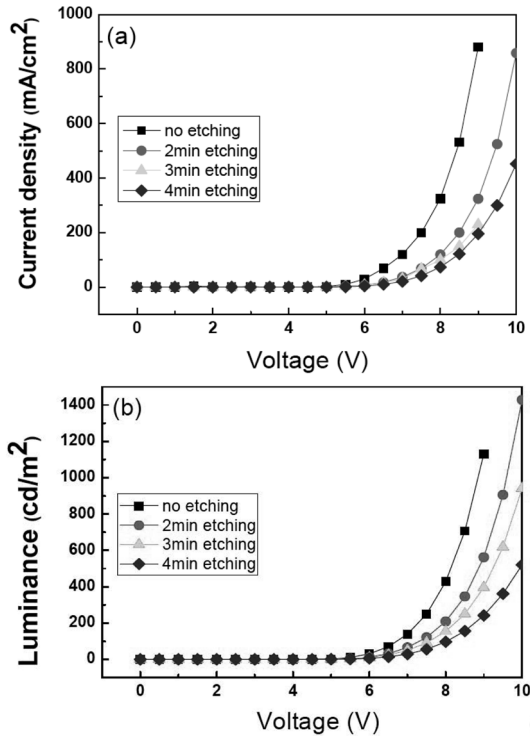


Fig. 4. (a) I-V and (b) L-V characteristics of the OLED devices with various etching time. The organic thickness was 500 Å.

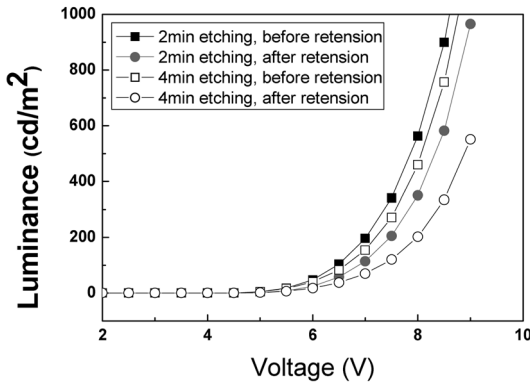


Fig. 5. Luminance vs. voltage characteristics of OLED devices with retention test (initial state vs. 90min retained state).

263 cd/m^2 로 나타났다. 식각 시간이 증가 할수록 휘도의 차가 증가하는 양상을 보였다.

이상의 결과들로부터 표면 거칠기에 의해서 OLED 소자의 전기적 및 광학적 특성은 분명히 영향을 받고 있으며, 특히 소자를 지속적으로 사용하게 되면서 소자

특성의 열화(degradation) 정도의 차이가 표면 거칠기에 매우 크게 의존함을 알 수 있다. 이러한 현상은 PVD(physical vapor deposition) 법인 evaporation 의 고유한 특성이면서 문제점인 step coverage 에 기인하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

1) 유기물 두께 증가에 따른 OLED 소자의 I-V-L 특성의 감소는 유기물 단위 두께에 인가되는 전압, 즉 전계 (electric field)의 감소 때문이라고 판단된다.

2) 표면 거칠기가 증가할수록 turn on voltage가 증가하고 I-V-L 특성이 감소함을 알 수 있다. 하지만, 표면 거칠기 증가에 따른 I-V-L 특성의 감소 효과는 유기물 두께의 효과에 비해서는 상당히 작다

3) 90분간 7V를 인가한 후 측정된 OLED 소자의 휘도는 소자 제작 후 바로 측정된 휘도에 비해 상당히 감소하였다. 또한, 식각 시간이 증가함에 따라서 휘도의 감소량도 증가함을 알 수 있다.

4) AZO 박막의 표면 거칠기가 거칠수록 OLED 소자의 수명이 짧아진다. 이는 표면 거칠기가 커짐으로 인하여 그 위에 증착되는 유기물 및 음극 물질의 열화한 step coverage 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지역혁신사업 (RIC) 및 지방기술혁신사업 (RTI04-01-02)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. S. Kawamura, J. Sakurai, M. Nakano, and M. Takagi "Recrystallization of Si on amorphous substrates by doughnut-shaped cw Ar laser beam", Appl. Phys. Lett. 40, pp. 394, 1982.
2. J. Hinze, and K. Ellmer, "In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering", J. Appl. Phys., 88, pp. 2443, 2000.
3. G.A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras and O.A. Lopez, "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes", Thin Solid Films, 288, pp. 29, 1996.
4. T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, and Y. Shigesato, "Comparative study on structure and internal stress in tin-

- doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, 445, pp. 219, 2003.
5. T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. I. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, and J. B. Metson, “Effects of introduction of argon on structural and transparent conducting properties of ZnO–In₂O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, 486, pp. 53, 2005.
 6. F. K. Shan and Y. S. Yu, “Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films”, *J. European Ceram. Soc.*, 24, pp. 1869, 2004.
 7. J. Hu and R. G. Gordon, “Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition”, *J. Appl. Phys.*, 71, pp. 880, 1992.
 8. 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, pp. 1875, 2002..
 9. Y. Choi, “Growth and Preferred Orientation of ITO Thin Film Deposited by D.C. Magnetron Sputtering”, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 45, pp. 559-586, 2007.
 10. H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, and Y. S. Kim, “Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering,” *J. Cryst. Growth*, 277, pp. 352, 2005.
 11. C. H. Jonda, A. B. R. Mayer, and U. Stolz, “Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices,” *J. Mat. Sci.*, 35, pp. 5645. 2000
 12. B. Y. Oh, M. C. Jeong, W. Lee, and J. M. Myoung, “Properties of transparent conductivw ZnO:Al films prepared by co-sputtering,” *J. Cryst. Growth*, 274, pp. 453, 2005.
 13. X. T. Hao, L. W. Tan, K. S. Ong, and F. Zhu, “High-performance low-temperature transparent conducting aluminum doped ZnO thin films and applications,” *J. Cryst. Growth*, 287, pp. 44, 2006.
-
- 접수일: 2010년 11월 25일, 심사일: 2010년 12월 7일
 게재확정일: 2010년 12월 17일