

논문 20-8-10

알루미늄 도핑된 산화아연 양극을 적용한 고효율 유기발광다이오드

Efficient Organic Light-emitting Diodes with Aluminum-doped Zinc Oxide Anodes

이호년^{1,a}, 이영구², 정종국³, 이성익³, 오태식⁴
(Ho-Nyeon Lee^{1,a}, Young-Gu Lee², Jong-Guk Jung³, Seung-Eui Lee³, and Tae-Sik Oh⁴)

Abstract

Properties of organic light-emitting diodes (OLEDs) with aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) anodes showed different behaviors from OLEDs with indium tin oxide (ITO) anodes according to driving conditions. OLEDs with ITO anodes gave higher current density and luminance in lower voltage region and better EL and power efficiency under lower current density conditions. However, OLEDs with ZnO:Al anodes gave higher current density and luminance in higher voltage region over about 8 V and better EL and power efficiency under higher current density over 200 mA/cm². These seemed to be due to the differences in conduction properties of semiconducting ZnO:Al and metallic ITO. OLEDs with ZnO:Al anodes showed nearly saturated efficiency under high current driving conditions compared with those of OLEDs with ITO anodes. This meant better charge balance in OLEDs with ZnO:Al anodes. These properties of OLEDs with ZnO:Al anodes are useful in making bright display devices with efficiency.

Key Words : Aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al), Organic light-emitting diode (OLED), Anode, Efficiency

1. 서론

평판디스플레이 분야를 중심으로 유기발광다이오드 (organic light-emitting diode)에 대한 심도 있는 연구가 진행되어 왔다[1-5]. 유기발광다이오드의 기본구조는 마주보는 두 전극 사이에 유기박막들을 배치하는 형상이다. 이때 최소한 한쪽의 전극은 투명하여야 한다. 통상적으로 사용되는 배면발광 구조에 대해서 살펴보면, 배면에 위치하는 양극이 투명전극으로 형성되어야 한다. 양극과 유기

박막의 계면에서 높은 정공주입 효율을 얻기 위해서는 양극물질의 일함수를 높이는 것이 중요하다. 통상적으로는, 투명한 도전성 산화막이 유기발광다이오드의 양극으로 사용되고 있다. 특히, 인듐 주석 산화막 (ITO)이 유기발광다이오드의 양극으로 많이 사용되어 왔다[6,7]. 이는, ITO가 가시광 영역에서 투명하며, 비교적 전도도가 높고, 일함수가 크다는 특성[8,9]에 기인한다. 하지만, ITO의 생산단가가 점차 높아지고 있는 추세이다. 이는, 인듐 매장량이 작아서 수요증가에 따라 가격이 많이 상승하고 있기 때문이다. 이에 대응해서, 유기발광다이오드의 특성을 최적으로 유지하면서도 생산단가를 낮출 수 있는 새로운 양극재료에 대한 연구가 진행되어 왔다. 알루미늄 도핑된 산화아연 (ZnO:Al)도 ITO의 대체물질의 주요한 후보로써 연구되어 왔다[10,11]. 이는, ZnO박막이 ITO 박막에 비해서 환원 분위기에서 좀더 안정적이며, 매장량이 풍부하여 생산원가가 저렴하기 때문이다[12].

1. 순천향대학교 전자정보공학과
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)
2. 삼성종합기술원 디스플레이 디바이스&프로세싱 랩
3. 한국산업기술대학교 신소재공학과
4. 선문대학교 전자공학부
a. Corresponding Author : hnlee@sch.ac.kr
접수일자 : 2007. 4. 26
1차 심사 : 2007. 7. 16
심사완료 : 2007. 7. 20

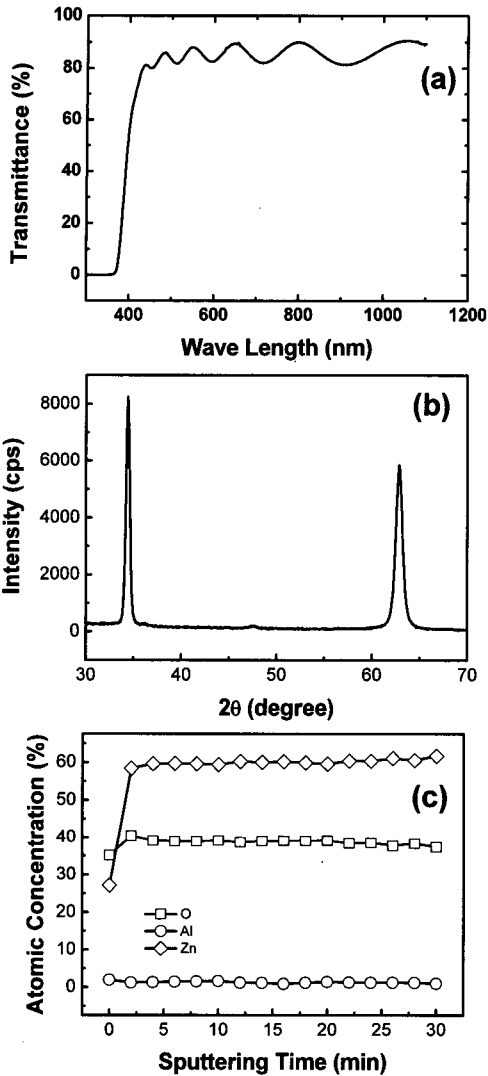


그림 1. (a) 두께 300 nm ZnO:Al 박막의 투과도, (b) ZnO:Al 박막의 XRD 결과, (c) ZnO:Al 박막의 XPS 깊이 방향 분석 결과.
 Fig. 1. (a) Transmittance of 300 nm thick ZnO:Al film, (b) XRD peaks of ZnO:Al film, and (c) XPS depth profile of ZnO:Al film.

2. 실험

유기발광다이오드를 제작하기 위하여, 두께 0.7 mm의 유리기판 위에 ZnO:Al 박막을 성막하여 양극을 형성하였다. ZnO:Al 양극의 형성에는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 적용하였으며, 공정 가스

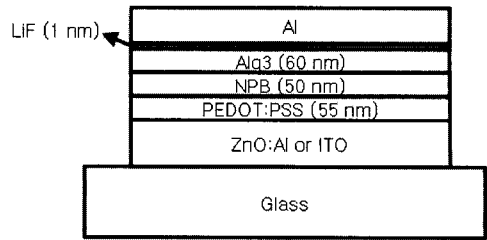


그림 2. 본 연구에 사용된 배면발광형 OLED소자의 개념도.

Fig. 2. Schematic of bottom-emission OLED device used in this study.

는 아르곤이 사용되었다. 스퍼터링 타겟의 조성은 98 질량%의 산화아연(ZnO)과 2 질량%의 알루미늄(Al)이 사용하였다. 증착시 기판의 온도는 200 °C 이었다. 성막된 ZnO:Al의 두께는 300 nm 이었다. 유기발광다이오드에 적용하기에 충분히 낮은 ZnO:Al 양극의 면저항을 얻기 위해서 300 nm의 두께가 적용되었다. 이렇게 얻어진 ZnO:Al 박막의 면저항은 대략 40 Ω/□ 이었다. 그림 1(a)에서 ZnO:Al의 투과도를 볼 수 있다. 가시광 영역에서의 투과도는 ITO와 유사하였다. 그림 1(b)는 ZnO:Al 박막의 x선 회절(x-ray diffraction) 실험 결과를 보여주고 있다. 중심 피크는 34.5°의 2θ에 위치하는 데, 이것은 ZnO 6변형(hexagonal) 구조의 (002)면에서 얻어지는 것이다. 그림 1(c)는 x선 광전자방출 분광(x-ray photo-emission spectroscopy)의 깊이 방향 분석(depth profile) 결과 이다. 알루미늄의 함량은 약 1.7 원자% 이었다. 아연, 산소, 및 알루미늄의 함량은 깊이 방향으로 거의 일정한 분포를 보였다. 표면 부근에서의 차이는 시료의 보관 및 이송을 대기중에서 실시함에 따른 표면 오염에 기인하는 것으로 보인다.

양극 위에, 정공주입층으로 55 nm 두께의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS)를 성막 하였다. 정공주입층 위에, 50 nm 두께의 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine (NPB)를 성막하여 정공수송층을 형성하였다. NPB층 위에 60 nm 두께의 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)을 성막하여 발광층을 형성하였다. 이어서, Al을 사용하여 음극을 형성하였다. 음극에서 1 nm 두께의 LiF를 계면층으로 사용하였다. 실험에 사용된 소자의 크기는 2 mm x 2 mm 사각형 이었다. 상기와 같은 순서로 배면발광형 유기발광다이오드를 제작하여 실험에 사용하였다. 그림 2는 본 논문의 연구에 사용된 소자의 구조를 보여준다. 제작된 소자는 N2 분위기에서 유리캡과 게터를 사용하여 봉지하였다.

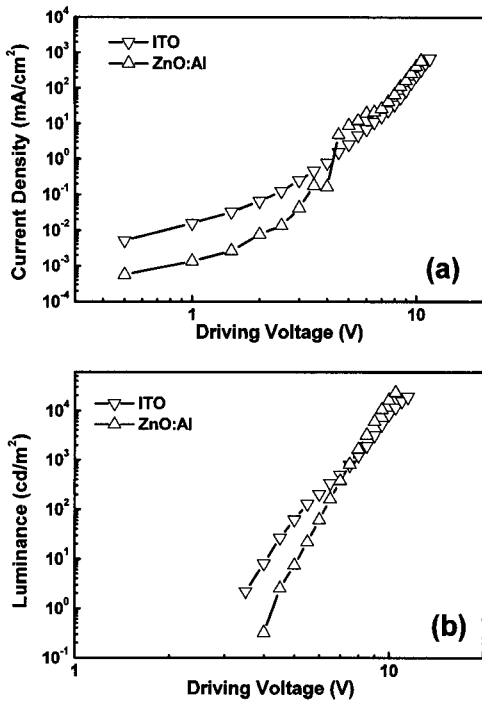


그림 3. ZnO:Al양극과 ITO양극을 적용한 소자의 구동전압에 따른 (a) 전류밀도 변화 및 (b) 휘도 변화.

Fig. 3. Variations of (a) EL and (b) power efficiencies of OLED with ZnO:Al anode and OLED with ITO anode as a current density.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 ZnO:Al 및 ITO를 양극으로 사용한 소자들의 전류밀도를 보이고 있다. 전류-전압-휘도 (I-V-L) 특성의 측정에는 소스 미터로 Keithley 238, 휘도계로 PR650 이 사용되었다. 낮은 구동전압 영역에서는 ZnO:Al 소자의 전류밀도가 낮았다. 하지만, 구동전압이 5 V를 넘어가면서 ZnO:Al 소자의 전류밀도가 ITO 소자의 전류밀도 이상으로 증가하였다. 그림 3(b)는 인가전압에 따른 휘도의 변화를 보여준다. 전압-휘도 특성도 전압-전류 특성과 유사한 양상을 보였다. 즉, 낮은 전압 영역에서는 ZnO:Al 소자의 휘도가 ITO 소자의 휘도 보다 낮지만, 높은 전압 영역 (약 8 V 이상)에서는 ZnO:Al 소자의 휘도가 ITO 소자의 휘도 이상으로 증가하였다.

소자특성이 상기와 같은 차이를 보이는 것은 ZnO:Al 박막과 ITO 박막의 특성에 관계가 있는

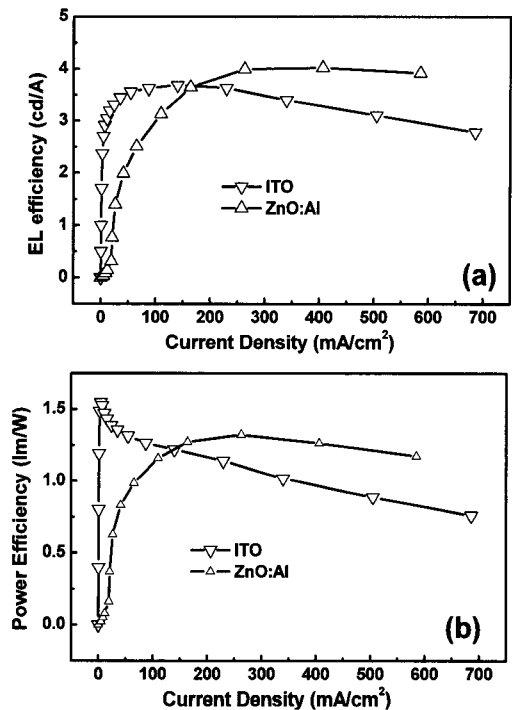


그림 4. ZnO:Al양극과 ITO양극을 적용한 소자의 구동 전류밀도에 따른 (a) EL발광효율 변화 및 (b) 전력 발광효율 변화.

Fig. 4. Variations of (a) EL and (b) power efficiencies of OLED with ZnO:Al anode and OLED with ITO anode as a current density.

것으로 보인다. ZnO:Al 의 페르미 준위는 전도대 아래에 존재하여 반도체 특성을 보이는 반면에 ITO의 페르미 준위는 전도대 위에 존재하여 금속과 같은 전도특성을 보인다. ZnO:Al의 경우, 전도대는 페르미준위의 약 0.4 eV 위에 존재하며 금지대역의 크기는 약 3.4 eV 이다[13,14]. PEDOT:PSS의 전도대, 페르미준위, 가전자대는 각각 약 3.4 eV, 4.7 eV, 5.3 eV 의 값을 가진다[15-17]. 이상의 준위 위치로 보면, 금속특성의 ITO 페르미준위에서 PEDOT:PSS 가전자대로의 정공주입을 방해하는 주입장벽이 존재한다. 반면에, 반도체 특성의 ZnO:Al 의 가전자대에서 PEDOT:PSS의 가전자대로의 주입장벽은 없다. ZnO:Al 양극과 ITO 양극은 각기 반도체 및 금속의 특성을 가지므로 상기와 같이 PEDOT:PSS로의 전하전달에 차이가 있을 것으로 생각할 수 있으나, 실험결과에서 보인 유기 발광다이오드의 소자특성 차이와의 정확한 연관성

을 알기 위해서는 좀더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

그림 4에서 보이는 것과 같이, 효율특성도 영역별 특성을 보인다. 전류밀도가 작은 영역에서는 ITO양극을 가진 소자가 더 높은 효율을 보이지만, 전류밀도가 큰 영역에서는 ZnO:Al 양극을 가진 소자가 더 좋은 효율을 보인다. 이러한 현상은 휘도-전압 특성과 유사하여, 양극 재료의 반도체 및 금속전도 특성과 관련이 있을 것으로 생각된다. 전류밀도가 큰 영역에서 ITO양극 소자의 효율이 감소하는 현상은 전류기인성 억제 (current-induced quenching)의한 것으로 설명될 수 있다[18]. 이 영역에서, ZnO:Al 양극소자의 효율이 더 높고 감쇄 현상 적은 것은 ZnO:Al 소자의 경우가 발광층 내에서의 전하중성이 더 잘 유지된다는 것을 의미한다.

4. 결론

ZnO:Al을 유기발광다이오드의 양극물질로 적용하여 통상적으로 사용되는 ITO를 적용한 경우와 소자특성의 차이를 비교 하였다. 실험에 사용된 소자구조는 배면발광형 이었으며, 양극/PEDOT:PSS/NPB/Alq3/LiF/Al의 적층구조를 적용하였다. 양극 물질의 차이 이외에는 동일한 구조 및 공정을 적용하였다. 전류밀도와 휘도 특성은 구동전압의 영역에 따라 상이한 결과를 보였다. 또한, 휘도효율 특성도 소자의 전류밀도 영역에 따라 다른 결과를 보였다. 구동전압이 낮은 영역에서는 ZnO:Al 양극을 적용한 소자가 낮은 전류밀도와 휘도를 보였으나, 약 8 V 이상의 높은 구동전압 영역에서는 ZnO:Al 양극 소자의 전류밀도 및 휘도가 높았다. 또한, 전류밀도가 낮은 영역에서는 ITO 양극소자의 효율이 더 높았으나, 약 200 mA/cm² 이상의 전류밀도가 높은 영역에서는 ZnO:Al소자의 효율이 더 높았으며 감쇄가 거의 없는 포화된 특성을 보였다. 전압 및 전류밀도의 영역에 따른 소자특성의 차이는 양극 소재로 사용된 ZnO:Al과 ITO가 각기 반도체전도 특성과 금속전도 특성을 가지기 때문으로 보인다. 즉, 양극으로부터 공급되는 정공의 에너지 준위가 각기 페르미준위와 가전자대로 다르므로 양극과 PEDOT:PSS 사이의 정공주입 장벽의 특성이 상이하기 때문이다. ZnO:Al의 소자에서 높은 전류 영역의 효율 감소가 적은 것은 소자 내부의 전하균형이 보다 잘 유지되고 있음을 보여준다.

이 연구를 통해서, ZnO:Al양극을 적용하여 ITO를 적용한 경우와 필적하는 특성을 가지는 유기발광다이오드를 제작할 수 있었다. 특히, ZnO:Al 양극소자는 높은 전류밀도 영역에서 ITO양극소자에

비해서 우수한 효율과 전류밀도 증가에 의한 감쇄가 거의 없는 특성을 보였는데, 이러한 특성은 수동형 유기발광디스플레이의 제작에 보다 유리한 요소로 작용한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [2] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature, Vol. 357, p. 477, 1992.
- [3] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, "Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, p. 2679, 1995.
- [4] A. Rajagopal and A. Khan, "Photoemission spectroscopy investigation of magnesium - Alq3 interfaces", J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 355, 1998.
- [5] Y. He and J. Kanicki, "High-efficiency organic polymer light-emitting heterostructure devices on flexible plastic substrates", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 661, 2000.
- [6] 김두석, 장윤기, 권영수, "ITO 표면 처리와 음전극 변화에 따른 OLEDs 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 12호, p. 1143, 2005.
- [7] 김중연, 강성종, 조재영, 김태구, 오환술, "플라즈마 조건 변화에 따른 ITO 특성 분석 및 유기발광소자의 제작에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 10호, p. 941, 2005.
- [8] H. Kim, A. Pique, 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.
- [9] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Electrical, optical,

- and structural properties of indium - tin - oxide thin films for organic light-emitting devices”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, p. 6451, 1999.
- [10] T. Minami, “New n-type transparent conducting oxides”, *MRS Bulletin*, Vol. 25, p. 38, 2000.
- [11] T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li, “Characterization of transparent conducting oxides”, *MRS. Bulletin*, Vol. 25, p. 58, 2000.
- [12] T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata, “Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, Vol. 398 - 399, p. 53, 2001.
- [13] M. Gabas, S. Gota, J. R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, N. T. Barrett, J. Avila, and M. Sacchi, “Unraveling the conduction mechanism of Al-doped ZnO films by valence band soft x-ray photoemission spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 042104, 2005.
- [14] 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.*, Vol. 83, p. 1875, 2003.
- [15] W. Shi, S. Fan, F. Huang, W. Yang, R. Liu, and Y. Cao, “Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated poly-electrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, p. 2387, 2006.
- [16] S. Kim, T. Noh, and S. Lee, “High efficiency polymeric light-emitting diodes with a blocking layer”, *Synthetic metals*, Vol. 153, p. 229, 2005.
- [17] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, and W. R. Salaneck, “Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 121, p. 1, 2001.
- [18] Y. Lee, H. Lee, S. Kang, T. Oh, S. Lee, and K. Koh, “Fabrication of highly efficient and stable doped red organic light-emitting device using 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene and tris(8-hydroxyquinolino)aluminum as cohost materials”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, 183515, 2006.