

논문 19-11-11

나노 사이즈의 Ag dot을 성막한 ITO 애노드의 오존처리에 의한 유기발광소자의 홀 주입 특성 향상

Enhancement of Hole Injection in Organic Light Emitting Device by using Ozone Treated Ag Nanodots Dispersed on ITO Anode

문종민¹, 배정혁¹, 정순욱¹, 이민수², 김한기^{1,a}
(Jong-Min Moon¹, Jung-Hyeok Bae¹, Soon-Wook Jeong¹, Min-Su Li², and Han-Ki Kim^{1,a})

Abstract

We report the enhancement of hole injection using ozone-treated Ag nanodots dispersed on indium tin oxide anode in Ir(ppy)₃-doped phosphorescent OLED. Phosphorescent OLED fabricated on Ag nanodots dispersed ITO anode showed a lower turn on voltage and higher luminescence than those of OLEDs prepared commercial ITO anode. Synchrotron x-ray scattering examination results showed that the Ag nanodots dispersed on ITO anode is amorphous structure due to low deposition temperature. It was thought that decrease of the energy barrier height as Ag nanodots changed to AgO_x nanodots by surface treatment using ozone for 10 min led to enhancement of hole injection in phosphorescent OLED. Furthermore, efficient hole injection can be explained by increase of contact region between anode material and organic material through introduction of Ag₂O nanodots.

Key Words : Ag, Nanodots, OLED, ITO, Surface treatment, Ozone, Hole Injection

1. 서론

투명전도막은 다양한 산업분야에서 널리 쓰이고 있으며 낮은 저항을 가지며 투명한 특성을 지니고 있어 평판디스플레이의 급속한 발달에 따라 그 사용 범위가 날로 증가되고 있다[1]. 특히, 그 가운데 ITO는 높은 투과도와 전도성을 지니는 동시에 높은 일함수로 인한 효율적인 정공 주입특성으로 인해 차세대 평판 디스플레이로 각광받고 있는 유기발광디스플레이의 애노드 물질로 가장 널리 사용되고 있다[2]. 현재까지 플라즈마처리, 오존처리, SAM형 표면개질과 같은 다양한 방법의 ITO 애노드의 표면개질처리에 따른 ITO의 일함수 증가로

유기물과의 계면 장벽을 줄이는 효과적인 정공의 주입에 대한 연구가 보고되었다[3-8]. 또한 나노 사이즈의 NiO층을 ITO의 표면에 패터닝하여 정공 주입특성을 개선시킨 연구와 ITO 대신 반사율이 높은 Ag 애노드를 사용하여 홀주입 특성을 향상시키는 연구가 진행되어 오고 있다. 또한 유기물과 ITO 사이에 Ag₂O층과 같은 Ag의 상대적으로 낮은 일함수를 보완하는 층을 삽입시킴으로써 전면 발광 OLED의 정공주입효율을 향상시킨 연구가 보고되었다[9,10]. Ag는 금속물질 가운데 가시광 영역에서의 높은 반사율을 가지고 있지만, 낮은 일함수(~4.3 eV)를 가지고 있어 정공 주입을 위한 애노드 물질로 적합하지 않다[11]. 하지만 오존처리나 산소플라즈마 처리에 의해 Ag 표면에 형성시킨 Ag₂O박막은 p형의 반도체 성질을 가지게 되며 또한 약 5.3 eV의 일함수를 가지게 되어 유기물의 HOMO 준위와의 에너지 차이를 줄어둘게 함으로써 효과적인 정공의 주입을 가능케 한다[12,13]. 그러나 Ag 박막은 불투명하기 때문에 배면 발광 유

1. 국립금오공과대학교 신소재시스템공학부 (경북 구미시 양호동 1)
2. 국립상주대학교 신소재공학부
a. Corresponding Author : hkkim@kumoh.ac.kr
접수일자 : 2006. 7. 28
1차 심사 : 2006. 9. 13
심사완료 : 2006. 10. 2

기발광소자로의 응용이 어려운 문제점을 가지고 있어 대부분 전면발광용 애노드층으로 응용을 하고 있다.

본 연구에서는 상용화된 ITO/Glass 애노드 상에 나노 사이즈의 Ag dot을 형성 시키고 오존처리를 통하여 Ag nanodot을 Ag₂O nanodot으로 변화 시킴으로써 ITO의 광특성 및 전기적 특성에 영향을 주지 않고 Ag₂O의 홀주입 특성을 이용할 수 있는 애노드 박막을 제작하였다. 이러한 나노 사이즈의 Ag₂O가 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 유기발광 소자를 제작하여 그 특성을 상용화된 ITO 애노드에 제작된 유기발광소자와 비교하였다.

2. 실험

ITO 애노드 상에 Ag nanodot을 성막하기 위하여 상용화된 ITO/Glass 애노드(Asahiglass Fine Techno., LTD.)를 Acetone, methanol, DI water의 순서대로 각각 10분간 초음파 세척을 진행하였다. 세척을 완료한 ITO/Glass 애노드 상에 전자빔 증발기를 이용하여 Ag nanodot을 성막하였다. 시스템의 진공도를 2×10^{-6} Torr이하로 유지하였으며 성막시간을 조절하여 최적조건인 Ag nanodot을 증착하였다. Ag nanodot의 존재 유무를 확인하기 위해 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 성막된 ITO/Glass 애노드를 각각 FESEM분석을 통하여 표면특성을 관찰하였으며 XPS 표면 분석을 통해 Ag의 존재를 분석하였다. UV-vis spectrometry를 이용하여 Ag nanodot이 형성되어 있는 ITO 박막의 투과도를 측정하였다. 또한, Synchrotron X-ray scattering 분석을 통해 Ag nanodot의 구조적 특성을 분석하였다. 유기발광소자를 제작하기 전에 상용화된 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 성막된 ITO/Glass에 각각 10분간 UV-ozone 처리를 진행하였다. 오존 처리를 마친 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 형성되어 있는 ITO/Glass 애노드 상에 1×10^{-7} Torr의 압력하에서 유기물 증착기를 이용하여 40 nm 두께의 α -naphthylphenylbiphenyl amine(α -NPB)를 홀 수송층으로 성막하였고 발광층으로 6 wt%의 [Ir(ppy)₃]가 도핑된 30 nm 두께의 4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl(CBP)를 증착하였다. 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(bathocuproine: BCP)를 정공 방지층으로 10 nm 두께로 성막하였으며 40 nm 두께의 tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)를 전자 수송층으로 각각 증착하였다. 또한 1 nm 두께의 LiF를 전자주입층으로 성막하였으며 금속 새도우 마스크를

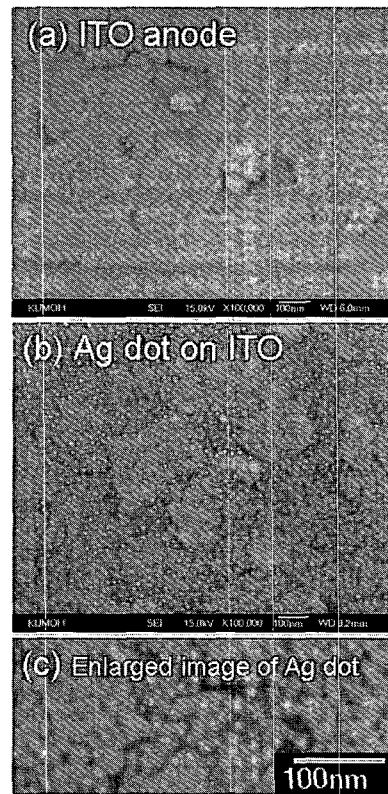


그림 1. (a) ITO/Glass 애노드와 (b) Ag nanodot 이 형성된 ITO/Glass 애노드의 FESEM 표면이미지. (c) 형성된 Ag nanodot의 확대된 표면 이미지.

Fig. 1. FESEM surface images of (a) ITO/Glass anode and (b) Ag nanodots dispersed ITO/Glass anode. (c) Enlarged image of Ag nanodots dispersed ITO/Glass anode.

이용하여 100 nm 두께의 Al 캐소드를 증착하였다. 제작된 유기발광 소자들을 Keithley 2400과 Si 포토다이오드를 이용하여 전류-전압-휘도 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

상용화된 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot을 형성시킨 ITO 애노드 샘플의 FESEM 표면 이미지를 그림 1(a)와 1(b)에 각각 나타내었다. 그림 1(a)에서 알 수 있듯이 상용화된 ITO 애노드 박막은 다양한 방향성의 결정립을 가진 다결정 구조임을 알 수 있다.

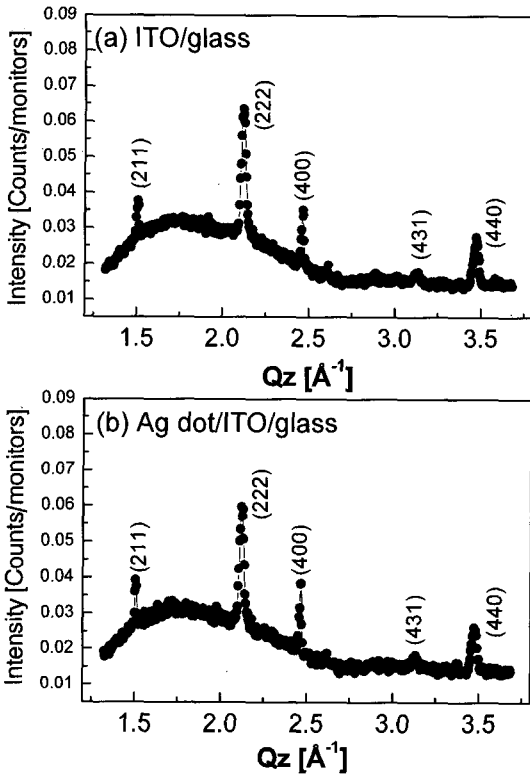


그림 2. (a) ITO/Glass 애노드와 (b) 나노 사이즈의 Ag dot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 싱크로트론 X-선 회절 결과.

Fig. 2. Synchrotron X-ray scattering result of (a) ITO/Glass anode and (b) Ag nanodots dispersed ITO/Glass anode.

일반적으로 상용화된 ITO 애노드는 고온에서 성막 공정이 이루어지기 때문에 (222), (440) 우월 성장 특성을 나타내므로 그림 1(a)와 같은 표면특성을 나타내는 것이 일반적인 현상이다. 그림 1(b)는 상용화된 ITO/Glass 애노드 상에 Ag nanodot을 형성시킨 후의 FESEM 표면 이미지이다. 전자빔 증발법으로 성막한 수 나노 사이즈의 Ag dot들이 성막되었음을 확인할 수 있다. 전체적으로 균일한 Ag nanodot들이 ITO 애노드의 표면에 넓게 분포함으로써 소자의 제작 시 ITO 애노드와 홀 수송층과의 접촉 면적을 증가시켜 좀 더 효율적인 홀의 주입이 이루어 질 것으로 사료된다. 그림 1(c)에 ITO/Glass 애노드 표면에 형성된 Ag nanodot들의 확대된 이미지를 나타내었다. 전체적으로 수 nm에서 10 nm이하 사이의 사이즈를 갖는 Ag dot들이 고르게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

그림 2는 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드

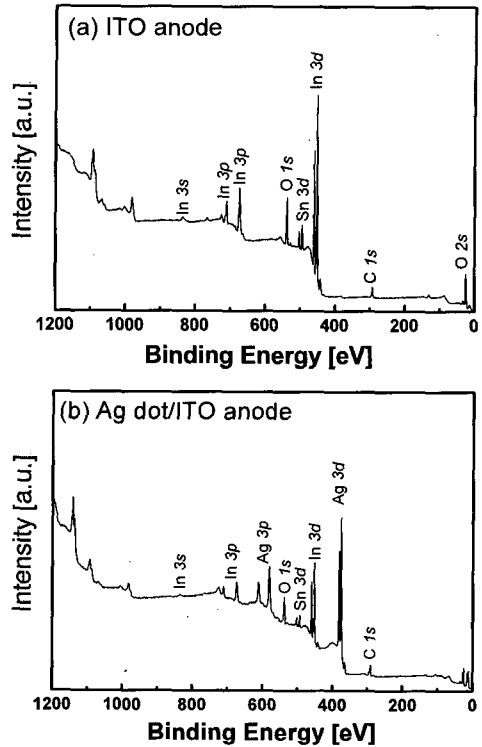


그림 3. (a) ITO/Glass 애노드와 (b) 나노 사이즈의 Ag dot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 XPS 측정 결과.

Fig. 3. XPS result of (a) ITO/Glass anode and (b) Ag nanodots dispersed ITO/Glass anode.

와 형성되지 않은 ITO/Glass 애노드의 synchrotron X선 scattering 결과이다. 일반적인 XRD 분석을 통해 Ag nanodot의 미세구조를 분석하기 어렵기 때문에 X선 파위가 강한 synchrotron X선 scattering 분석을 진행하였다. 그림 2(a)에서 알 수 있듯이, 일반적인 ITO/Glass 애노드는 (211), (222), (400), (431), (440)의 방향성을 가진 다결정질 구조의 박막임을 알 수 있다. 그림 2(b)는 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 X선 scattering 결과이다. Ag nanodot이 형성되었음에도 불구하고 일반적인 ITO/glass 결과(그림 2(a))와 같은 구조적 특성을 나타내는데 이는 Ag nanodot이 비정질 구조를 가지고 있음을 말해준다. 이와 같은 Ag nanodot의 비정질 특성은 전자빔 증발기를 이용하여 Ag nanodot을 형성시킬 때 기판의 온도가 상온으로 유지되었기 때문으로 사료된다.

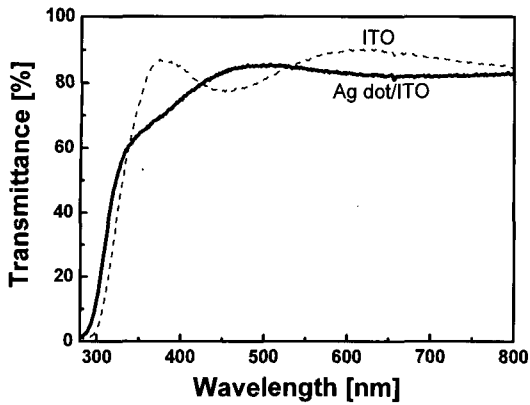


그림 4. ITO/Glass 애노드와 Ag nanodots가 형성된 ITO/Glass 애노드의 광투과도.
 Fig. 4. Optical transmittance of ITO/Glass anode and Ag nanodots on ITO/Glass anode.

Ag nanodot의 형성 유무를 확인하기 위하여 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 XPS 분석을 진행하였으며, 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 일반적인 ITO 애노드의 XPS 표면 분석 결과로 ITO로부터 In, Sn, O 성분 peak을 나타내고 있다. 그러나 그림 3(b)의 Ag nanodot이 형성되어 있는 ITO/Glass의 XPS 표면 분석 결과는 In, Sn, O peak과 더불어 Ag 3d, 3p peak이 추가적으로 나타나고 있다. 이는 FESEM 분석결과에서 보여진 nanodot들의 성분이 Ag임을 말해준다.

그림 4는 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 투과도 측정 결과이다. ITO/Glass 애노드의 경우 550 nm 파장에서 87%의 투과율을 보이고 있으며, Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드의 경우 550 nm 파장에서 84%의 투과율을 나타내고 있다. Ag를 성막 했음에도 수 Å 두께의 Ag nanodot이 ITO/Glass 애노드의 표면에 존재하므로 ITO/Glass 샘플의 투과율과 근사한 수준의 투과율을 나타내고 있다. 이와 같은 투과도 특성은 Ag nanodot의 배면발광 유기발광 소자로의 응용 가능성을 말해준다.

오존 처리를 통한 Ag nanodot의 Ag₂O로의 변화를 확인하기 위해 추가적인 XPS 실험을 진행하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)는 ITO 애노드와 Ag₂O nanodot이 형성된 ITO 애노드 표면의 C peak을 나타낸다. UV-ozone 처리후 C peak의 강도가 감소함을 발견할 수 있었는데 이

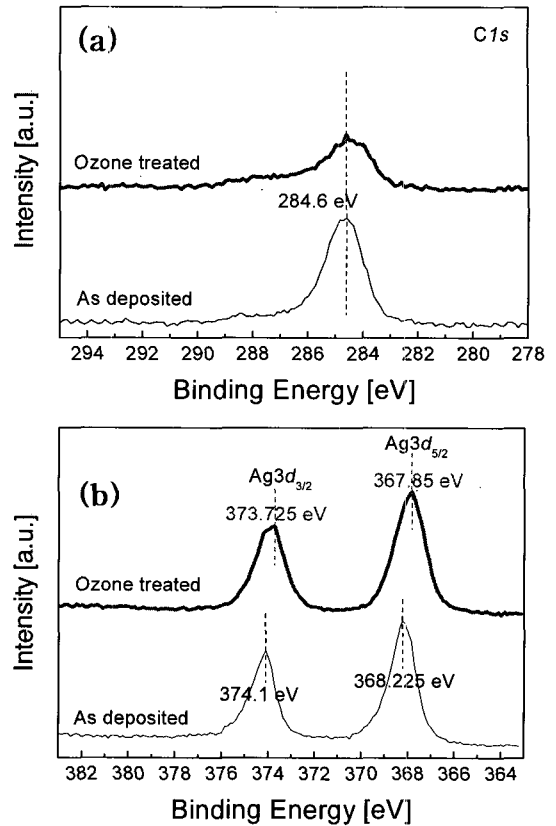


그림 5. Ag₂O nanodots가 형성된 ITO/Glass 애노드의 오존처리전후의 XPS 스펙트럼 (a) C 1s (b) Ag 3d.
 Fig. 5. XPS spectra of Ag nanodots dispersed on ITO/Glass anode; narrow scan of (a) C 1s and (b) Ag 3d.

는 UV-ozone처리를 통해 애노드 표면에 존재하는 유기물 관련 오염원이 감소함을 나타낸다. 일반적으로 ITO 애노드 표면에 존재하는 유기물 관련 오염 층은 산소 플라즈마나 UV-ozone처리를 통해 제거하는데 이는 산소가 탄소와 UV 처리 시 강하게 결합하기 때문이다. ITO 애노드 표면에 존재하는 탄소를 포함한 오염은 ITO의 일함수 변화를 막아 유기발광소자의 특성을 저하시키는 원인 중 하나이다. 그림 5(b)는 Ag nanodot이 형성된 ITO 애노드의 UV-ozone처리 전후의 Ag 3d 스펙트럼을 나타낸다. UV-ozone 처리 전의 Ag nanodot은 374.1 eV과 368.2 eV에서 강한 Ag 3d peak을 나타내는 이는 형성된 Ag nanodot이 금속의 형태로 존재하고 있음을 나타낸다. 그러나 UV-ozone 처

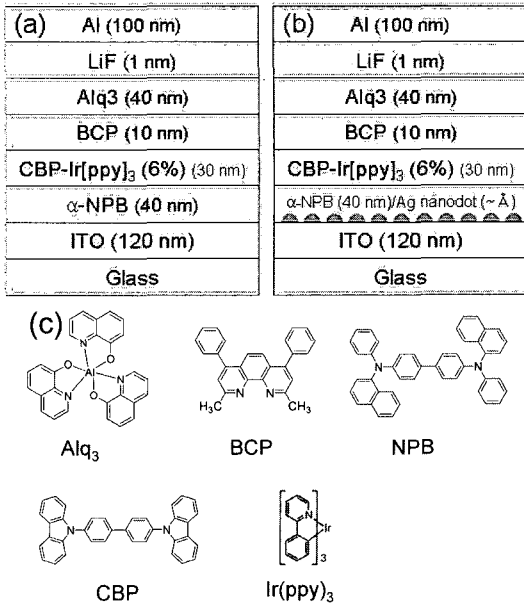


그림 6. (a) ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자와 (b) 나노 사이즈의 Ag dot 이 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자의 구조. (c) 사용된 유기물의 구조.

Fig. 6. Schematic structure of organic light emitting devices fabricated by using (a) ITO/Glass anode and (b) Ag nanodots on ITO/Glass anode. (c) Molecular structure of organic materials.

리후의 nanodot은 373.7 eV과 367.8 eV에서 강한 Ag 3d peak을 나타내는데 이러한 Ag 3d peak의 결합에너지 shift현상은 금속의 Ag nanodots이 UV-ozone처리를 통해 반도체 특성을 가지고 있는 Ag₂O로 변화하였음을 말해 준다[13]. 일반적으로 Ag 금속은 산소와 결합을 하게 되면 Ag 3d peak가 낮은 에너지로 shift를 하게 되는데 본 XPS 분석에서 관찰된 Ag 3d peak의 낮은 에너지쪽으로의 결합에너지 shift는 Ag₂O nanodot의 형성을 간접적으로 말해주고 있다.

그림 6은 제작된 유기발광소자의 구조와 유기물의 분자구조를 나타낸다. 그림 6(a)는 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 소자의 구조이다. 홀 수송층으로 40 nm 두께의 α-NPB를 증착하고 발광층으로 6 wt%의 Ir(ppy)₃가 도핑된 30 nm 두께의 CBP를 증착하였다. 그 위에 정공방해층으로 10 nm의 BCP를 증착하였으며 전자수송층으로 40 nm

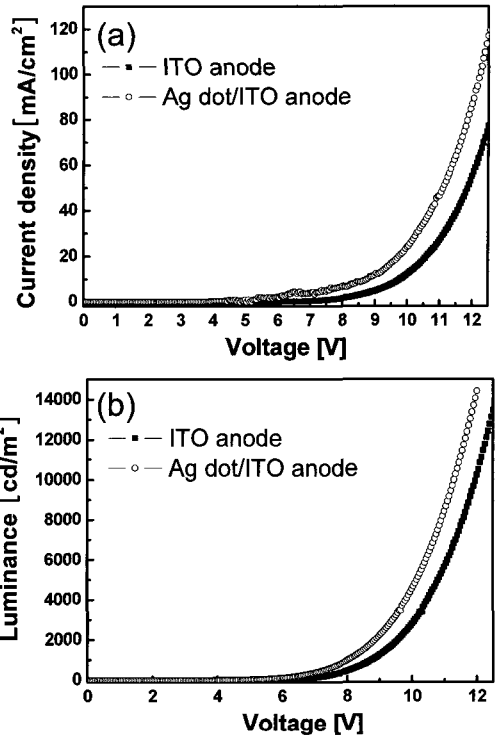


그림 7. ITO/Glass 애노드를 사용하여 제작한 유기발광소자와 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 사용하여 제작한 유기발광소자의 (a) 전류-전압 특성과 (b) 전압-휘도 특성.

Fig. 7. (a) Current-voltage characteristics of OLEDs fabricated by using ITO/Glass anode and Ag nanodots on ITO/Glass anode. (b) Luminance-voltage characteristics of OLEDs fabricated by using ITO/Glass anode and Ag nanodots on ITO/Glass anode.

의 Alq₃를 순서대로 증착하였다. 마지막으로 전자 주입층으로 1 nm의 LiF와 100 nm의 Al 캐소드를 증착하였다. 그림 6(b)는 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 소자의 구조이다. 애노드인 ITO와 홀 수송층인 α-NPB 사이에 Ag nanodots가 존재함으로써 애노드와 유기물의 계면접촉 면적이 넓어짐에 따라 효율적인 홀의 주입이 이루어질 것으로 사료된다.

그림 7(a)는 ITO/Glass 애노드와 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자의 전류-전압 특성이다. ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 소자의 경우 12 V에서 56.9

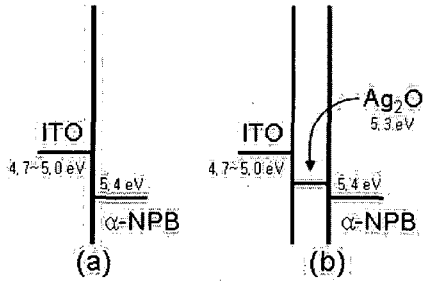


그림 8. (a) 오존처리된 ITO/a-NPB의 밴드 다이어그램과 (b) 오존처리된 ITO/Ag₂O/a-NPB의 밴드 다이어그램.

Fig. 8. Schematic band diagram of (a) UV-ozone treated ITO/a-NPB and (b) UV-ozone treated ITO/Ag₂O/a-NPB.

mA/cm²의 전류밀도를 보이는 반면 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 소자의 경우 12 V에서 89.3 mA/cm²의 향상된 전류밀도를 나타내었다. 각 유기발광소자의 전압-휘도 특성을 그림 7(b)에 나타내었다. 소자의 전류-전압 특성에서 예상할 수 있듯이 Ag nanodot이 형성되어 있는 ITO 애노드를 이용한 유기발광소자가 더 우수한 휘도 특성을 나타낸다. ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 소자의 경우 12 V에서 10249 cd/m²의 휘도특성을 보이는데 반해 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 사용하여 제작한 소자의 경우 12 V에서 14412 cd/m²의 휘도 특성을 나타내었다.

이는 그림 8에서 보는 바와 같이 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드는 오존처리 시 Ag nanodot이 Ag₂O로(~5.3 eV) 변화하게 되어 일함수가 증가하게 되고 ITO(4.7~5.0 eV)와 a-NPB(~5.4 eV)의 사이에서 계면장벽을 감소시킴으로써 더욱 향상된 홀의 주입에 기여하는 것으로 판단된다.

또한 Ag nanodot이 형성됨에 따라 그림 6(b)에서 나타내듯이 애노드와 유기물과의 계면접촉 면적이 증가함으로 인한 효과적인 홀의 주입이 이루어진 것으로 사료된다.

4. 결론

Ag nanodot이 형성되어있는 ITO/Glass 애노드의 광학적, 구조적, 표면특성을 관찰하고 이를 상용화된 ITO/Glass 애노드와 비교하였다. 또한 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 오존처리

함으로써 산화된 Ag nanodot의 일함수 증가가 가져오는 효율적인 홀 주입특성을 연구하였다. 나노 사이즈의 Ag nanodot이 형성되어 있는 ITO/Glass 애노드는 상용화된 ITO 애노드와 유사한 투과율을 나타내었으며 Synchrotron X선 scattering 분석결과 비정질의 Ag nanodot이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 오존 처리를 통한 Ag nanodot의 산화현상이 Ag₂O nanodot을 형성시켰으며 이로 인한 일함수 증가가 ITO 애노드와 홀수송층인 a-NPB 사이의 계면 장벽을 감소시켜 홀 주입 특성을 향상시켰다. 또한 Ag₂O nanodot이 분산됨에 따라 애노드와 홀수송층 간의 계면 접촉 면적이 증가하여 Ag nanodot이 형성된 ITO/Glass 애노드를 이용하여 제작한 유기발광소자의 전류-전압-휘도 특성이 Ag nanodot이 형성되지 않은 ITO/Glass 애노드를 사용하여 제작한 유기발광소자의 특성보다 우수함을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent Conducting Oxides", MRS Bull., 25, p. 15, 2006.
- [2] 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.
- [3] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices", J. Appl. Phys., Vol. 86, p. 1688, 1999.
- [4] H.-T. Lu and M. Yokoyama, "Plasma preparation on indium-tin oxide anode surface for organic light emitting diodes", J. Crystal Growth, Vol. 260, p. 186, 2004.
- [5] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 1348, 1997.
- [6] S. Y. Kim, J.-L. Lee, K.-B. Kim, and Y.-H. Tak, "Effect of ultraviolet-ozone treatment

- of indium-tin-oxide on electrical properties of organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, p. 2560, 2004.
- [7] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, and A. Winnacker, "Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, p. 3558, 1999.
- [8] 지승현, 김수호, 고재환, 윤영수, "유기 디스플레이 소자를 위한 Self assembled monolayer의 표면개질을 이용한 ITO의 일함수 증가", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 6호, p. 563, 2006.
- [9] I.-M Chan, T.-Y Hsu, and F. C. Hong, "Enhanced hole injections in organic light-emitting devices by depositing nickel oxide on indium tin oxide anode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, p. 1899, 2002.
- [10] C.-W. Chen, P.-Y. Hsieh, H.-H. Chiang, C.-L. Lin, H.-M. Wu, and C.-C. Wu, "Top-emitting organic light-emitting devices using surface-modified Ag anode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 5127, 2003.
- [11] H. B. Michaelson, "Relation between an atomic electronegativity scale and the work function", *IBM J. Res. Dev.*, Vol. 22, p. 72, 1978.
- [12] U. K. Barik, S. Srinivasan, C. L. Nagendra, and A. Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen", *Thin Solid Films*, Vol. 429, p. 129, 2003.
- [13] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and R. L. Johnson, "Electronic structure of Ag_2O ", *Phys. Rev. B*, Vol. 41, p. 3190, 1990.