Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 23, No. 1, p. 18, January 2010.

논 문 23-1-5

고효율의 용액공정용 유기 발광 다이오드 제작을 위한 ITO 전처리 연구

Study on the ITO Pre-treatment for the Highly Efficient Solution Processed Organic Light-emitting Diodes

최은영[1], 서지현[1], 최학범[1], 제종태[2], 김영관[1,a]
(Eun Young Choi[1], Ji Hyun Seo[1], Hak Bum Choi[1], Jong-Tae Je[2], and Young Kwan Kim[1,a])

Abstract

We demonstrated that the solution processed organic light-emitting diodes (OLEDs) have the high efficiency with pre-treated indium-tin-oxide (ITO). ITO surface was pre-treated with four methods and compared each other. The pre-treatment of ITO surface improves the chemical and physical characteristics of ITO such as the surface roughness, adhesion property, and the hole injection ability. These properties were analyzed by the contact angle, atomic force microscope (AFM) image, and the current flow character in device. As a results, the device with ITO pre-treated by O_2 plasma shows the current efficiency of 5.93 cd/A, which is 1.5 times the device without pre-treatment.

Key Words : Indium tin oxide, Organic light-emitting diode, O_2 plasma

1. 서 론

유기 발광 다이오드는 자체 발광 소자이므로 디스플레이로 구현했을 때 백라이트 등의 광원이 필요 없으며, 다른 디스플레이에 비해 응답속도가 현저히 빠르고, 시야각에 제한이 없는 장점을 가진다. 그 밖에 구동전압이 낮고, 휘어질 수 있는 기판 위에 제작이 가능하며, 온도에 의해 구동 특성이 영향을 받지 않는 등 기존의 디스플레이에 비해 많은 장점이 있어서 현재 차세대 디스플레이 소자로 관심을 모으고 있다[1-3]. 최근 용액 공정을 이용한 유기 발광 다이오드의 제작이 많이 연구되고 있는데, 이는 기존의 증착법과는 달리 잉크젯, 스크린 프린팅 등의 간단하며 대면적에 유리한 공정이 가능하기 때문이다[4-6]. 하지만 아직까지는 소자의 효율, 수명, 소비전력 등 여러 가지 해결되어야 할 문제가 많이 남아 있다. 특히 용액 공정은 기판의 표면이 거칠 경우 코팅하고자 하는 용액이 기판 표면의 파인 부분을 채우는 방식으로 도포되므로 상대적으로 얇은 두께를 가지는 영역에서 전압강하가 쉽게 일어나고 이는 소자의 수명을 저하시킨다. 이에 반해 증착 공정은 기판의 표면이 약간 거칠더라도 각 층 간의 일정 두께를 유지하며 유기물이 증착되므로, 용액 공정의 경우 기판의 표면 상태는 증착공정에 비해 비교적 소자의 성능을 크게 좌우한다. 따라서 높은 효율의 용액 공정용 유기 발광 소자를 제작하기 위해서는 기판의 화학적 및 물리적 특성을 최적화할 필요가 있다[7]. 이를 위해 본 연구에서는 고효율의 용액공정용 유기 발광 소자를 제작하기 위해, 양극으로 사용된 ITO (indium tin oxide) 기판을 다양한 방식의 전처리 공정을 적용하여 비교 및 분석하고 이를 최적화하였다.

1. 홍익대학교 정보디스플레이공학과
(서울시 마포구 상수동 72-1)
2. SFC CO., LTD.
a. Corresponding Author : kimyk@wow.hongik.ac.kr
접수일자 : 2009. 9. 18
1차 심사 : 2009. 11. 30
심사완료 : 2009. 12. 23

2. 실 험

2.1 ITO 전처리

본 연구에서는 아래와 같이 네 가지 방식으로

각각 전처리된 ITO 1, 2, 3, 4 기판을 사용하여 유기발광 소자를 제작하였다. 서로 다른 전처리 공정이 적용된 각각의 모든 ITO 기판은 표면에 존재하는 불순물과 미립 물질의 제거를 위해 아세톤 (Acetone), 메탄올 (Methanol), 증류수를 사용하여 각각 15분씩 초음파 세정을 실시한 후, 이소프로필 알코올 (Isopropyl alcohol)을 사용하여 15분 이상 보관하였다[8]. 세정된 모든 ITO는 약 30 Ω/sq의 표면 저항을 나타내었다.

- ITO 1 : ITO (전처리 없음)
- ITO 2 : ITO → O_2 플라즈마
- ITO 3 : ITO → 증류수 초음파 처리 → O_2 플라즈마
- ITO 4 : ITO → 증류수 초음파 처리 → 굽기 → O_2 플라즈마

ITO 1은 위에 언급된 기본적인 세정 공정만을 거친 후의 순수한 ITO로써, 이는 ITO 2, 3, 4와의 비교를 위해 준비하였다. ITO 2는 세정된 ITO에 125 W 출력으로 2 x 10^{-2} Torr의 O_2 가스 압력 하에서 2 분간 O_2 플라즈마 처리된 기판이며, ITO 3은 ITO 표면의 친수성 성질을 높여 정공 수송 층으로 사용된 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylendioxythiophene)-polystyrene sulphonic acid)와의 계면 접합 특성을 향상시키기 위해 세정된 ITO를 증류수에 15 분간 추가 초음파 처리 한 뒤 ITO 2와 동일한 조건에서 O_2 플라즈마처리를 한 것이다. 이에 반해 ITO 4는 ITO 3과 같이 세정된 ITO를 증류수에 15분간 초음파 처리한 뒤 기판에 남아있는 수분의 제거를 위하여 140℃의 진공 오븐에서 60 분간 열처리를 통해 건조시킨 후 ITO 2, 3과 동일한 조건에서 O_2 플라즈마 처리를 하였다.

2.2 소자 제작

ITO 전처리 공정에 따른 유기 발광 소자의 전기적 특성을 비교 및 분석하기 위해 아래 그림 1에 나타낸 소자와 같이 각각의 ITO 1, 2, 3, 4 기판을 사용한 네 개의 유기 발광 소자를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO (150 nm) / PEDOT:PSS (~40 nm) / 4,4′-N,N′-dicarbazole- biphenyl (CBP) : 8% iridium(III)tris(2-phenylpyridine) [Ir(ppy)$_3$] (~50 nm) / 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) (10 nm) / ET137 (SFC Co., Ltd.에서 받은 새로운 전자 수송 물질) (30 nm) / lithium quinolate (Liq) (2 nm) / Al (aluminum) (100 nm)이다. 이 때 정공 수송층인 PEDOT:PSS와 발광 층인 CBP와 Ir(ppy)$_3$ 가 혼합된 층은 용액 공정을 통해 박막을 형성하였고

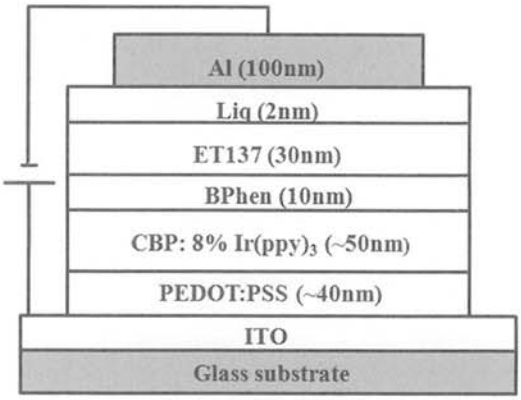

그림 1. 소자 구조.
Fig. 1. Device structure.

BPhen, ET137, Liq, Al은 효율적인 정공 저지와 전자 수송 및 주입을 위해 열 증착을 통해 증착되었다.

ITO 1, 2, 3, 4는 각각의 전처리 공정을 거친 후, 그 위에 PEDOT:PSS (AI4083)를 3000 rpm으로 60 초 동안 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 120℃로 30 분 동안 열처리함으로써 정공 주입 층을 형성하였다. 발광 층 또한 스핀코팅을 통해 제작하였고, 박막 형성을 위해 제작된 용액은 클로로포름 (chloroform) 내에 각각 호스트와 도판트 물질인 CBP와 Ir(ppy)$_3$가 용해된 것을 사용하였다. 이 때 사용된 용액의 용매 대비 용질의 전체 비율은 0.34 wt%이다. 이 용액은 3000 rpm으로 60초 동안 PEDOT:PSS 위에 스핀 코팅 되었고, 그 후 60℃의 진공 오븐에서 20분 동안 열처리 하여 박막 내 잔류하는 용매를 증발시켰다. 클로로포름을 용매로 사용한 이유는 클로로포름의 끓는점이 61℃로 낮으므로 낮은 온도에서 박막을 열처리 하여도 유리전이 온도 (T_g : glass temperature)가 낮은 저분자의 결정화 없이 박막 내 잔류하는 용매를 모두 증발시킬 수 있기 때문이다. CBP와 같은 저분자 호스트가 용액 공정에서 사용될 경우, 이는 약 60℃ 이상의 높은 온도에서 분자의 결정성을 이루게 되므로 끓는점이 낮은 용매를 사용하는 것이 매우 중요하다.

용액 공정을 통해 정공 주입 층과 발광 층을 형성한 후에, BPhen과 ET137, 그리고 음극으로써 Liq와 Al의 증착 공정은 5 × 10^{-7} Torr 이하의 고진공 조건에서 이루어졌다. 유기물은 0.5 ~ 1.0 Å/s의 속도로 증착되었고 유기물 전체 박막 균일도는 ± 5 % 범위 내에서 제어하였다. 금속의 증착 속도

는 유기물 내 금속 입자의 확산에 의한 침투를 방지하기 위하여 10 nm 두께까지는 1.0 ~ 2.0 Å/s의 증착 속도로 박막을 형성하다가 그 이후에는 10 ~ 15 Å/s의 증착 속도로 박막을 형성하였다.

2.3 측정

각각의 전처리 공정을 거친 ITO 1, 2, 3, 4의 표면 거칠기 (RMS; root mean square)는 원자 현미경 (AFM; atomic force microscope)을 통해 측정하였고, ITO의 표면 친수성 정도는 ITO 표면 위에 PEDOT:PSS를 한 방울 떨어뜨려 ITO 표면과 PEDOT:PSS가 이루는 접촉각을 측정하여 알아보았다. 또한, 제작된 유기 발광 소자의 전류 밀도와 휘도는 Keithley 236과 CHROMA METER CS-1000을 이용하여 실온에서 측정하였다. 측정 방식은 제작된 소자의 발광 면을 휘도계인 CHROMA METER CS-1000에 맞게 고정한 후, Keithley 236을 이용하여 소자의 양극 단자인 ITO와 음극인 Al 전극에 직류 (DC) 전압을 단계적으로 인가하였다. 이 때 인가된 전압에 따른 전류밀도와 휘도 및 발광 스펙트럼을 측정함으로써 소자의 전류효율, 전력효율, 양자효율을 계산을 통해 얻을 수 있었다. 모든 소자는 9 mm^2 (3 mm × 3 mm)의 발광 면적을 가진다.

3. 결과 및 고찰

앞서 언급하였듯이, 용액 공정을 통해 제작되는 유기 발광 소자의 표면 거칠기는 증착공정을 통해 제작되는 유기 발광 소자에서보다 매우 중요 하다. 따라서 다양한 전처리 공정을 거친 ITO 표면의 거칠기 정도를 알아보기 위해, 그림 1에 나타낸 바와 같이 ITO 표면을 원자 현미경을 통해 관찰하고 표면 거칠기를 나타내는 척도가 되는 RMS 값을 측정하였다. 그 결과, 세정 후 전처리를 전혀 하지 않은 그림 2(a)에 나타낸 ITO 1의 경우 1.89 nm의 RMS 값을 가지며 매우 거친 표면 상태를 나타내는 데 반해, O_2 플라즈마 처리를 한 그림 2(b)의 ITO 2의 경우 RMS 값이 0.33 nm로 O_2 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 1에 비해 표면의 거칠기가 대폭 감소되었음을 알 수 있었다. 반면, ITO 3은 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 1에 비해서는 표면 거칠기가 약간 감소했으나, O_2 플라즈마 처리를 하였음에도 불구하고 1.23 nm의 RMS를 가지며 매우 거친 ITO 표면을 나타낸다. 이는 ITO 표면의 친수성을 높이기 위해 O_2 플라즈마 처리 전 추가로 적용한 증류수 처리에 기인한 것으로, ITO

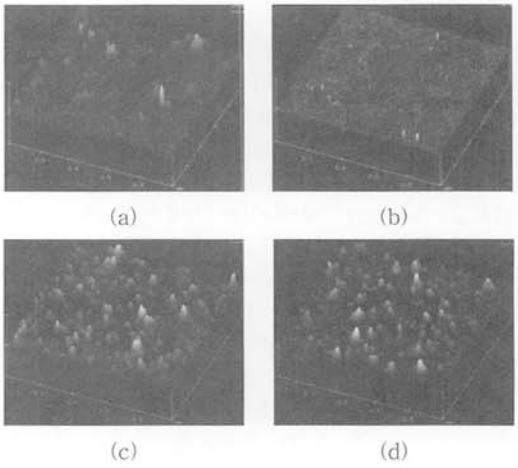

그림 2. 다양한 전처리 공정에 따른 ITO 표면의 원자 현미경 사진. (a) ITO 1, (b) ITO 2, (c) ITO 3, (d) ITO 4

Fig. 2. AFM image of the ITO surface with various pre-treatment process. (a) ITO 1, (b) ITO 2, (c) ITO 3, (d) ITO 4

기판에 잔류하는 수분이 O_2 플라즈마에 의한 ITO 기판의 물리적 특성 향상을 방해 한다는 것을 나타낸다. ITO 4는 열처리를 통해 수분을 증발시키고자 하였으나 그림 2(d)에 나타난 바와 같이 1.05 nm의 RMS 값을 가지며 거친 표면을 나타내는 것으로 보아 ITO 기판에 남아있는 수분이 완벽히 제거되지 않았다는 것을 알 수 있다.

용액 공정에서 일반적으로 사용되는 정공 수송 재료인 PEDOT:PSS는 물에 PEDOT:PSS가 콜로이드 상태로 녹아있는 용액이기 때문에 ITO 표면이 친수성을 가지는 것이 PEDOT:PSS의 안정한 박막 형성에 큰 도움이 된다. ITO 표면의 친수성 정도는 ITO 표면 위에 PEDOT:PSS를 한 방울 떨어뜨림으로써 접촉각 (Contact angle) 측정을 통해 확인하였고, 이 때 ITO 표면의 친수성이 강해질수록 PEDOT:PSS와의 낮은 접촉각이 측정된다. 그림 3은 ITO 표면과 그 위에 떨어진 PEDOT:PSS 한 방울 사이의 접촉각을 나타내는 사진이다. O_2 플라즈마 처리를 하지 않은 그림 3(a)의 ITO 1은 43.5°의 접촉각을 가지는 데 반해, 공통적으로 O_2 플라즈마 처리 공정이 적용된 ITO 2, 3, 4는 모두 측정이 불가능할 정도로 작은 접촉각을 가진다. 이는 O_2 플라즈마 처리를 통해 ITO 표면이 강한 친수성을 가지게 되었음을 나타내며, O_2 플라즈마 처

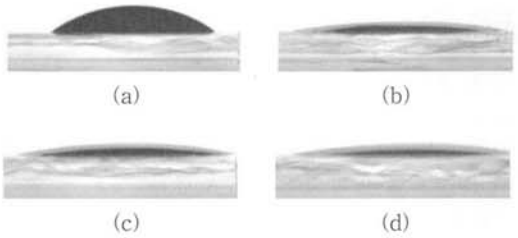

그림 3. 다양한 전처리 공정에 따른 ITO 표면과 PEDOT:PSS가 이루는 접촉각 사진. (a) ITO 1, (b) ITO 2, (c) ITO 3, (d) ITO 4

Fig. 3. Contact angle between the PEDOT:PSS and ITO surface with various pre-treatment process. (a) ITO 1, (b) ITO 2, (c) ITO 3, (d) ITO 4

리는 ITO 표면을 물리적으로 매끄럽게 해주는 효과 뿐 아니라 화학적 특성 역시 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 ITO의 O_2 플라즈마 처리는 ITO와 PEDOT:PSS 층간의 계면 특성을 향상시키고 소자의 효율 개선에 큰 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 각 전처리 공정을 통해 변화된 ITO 기판의 물리적 및 화학적 특성 변화가 소자의 효율에 어느 정도의 영향을 미치는가에 대하여 확인해 보았다. 그림 4는 각각의 ITO 1, 2, 3, 4를 가지고 제작된 Device 1, 2, 3, 4의 전기적 및 광학적 특성을 나타낸다. 각각의 Device 1, 2, 3, 4는 그림 3(a)에 나타낸 바와 같이 각각 12 V에서 98 mA/cm^2, 213 mA/cm^2, 173 mA/cm^2, 그리고 127 mA/cm^{2}의 전류 밀도를 가지며, 그림 3(a)에 삽입된 그림에서 나타난 바와 같이 각각 3414 cd/cm^2, 8022 cd/cm^2, 6910 cd/cm^2, 그리고 5699 cd/cm^{2}의 휘도를 가진다. 일반적으로 O_2 플라즈마 처리는 ITO의 일함수를 낮춤으로써 정공의 주입 특성을 향상시키므로, 이처럼 O_2 플라즈마 처리를 하지 않은 Device 1보다 Device 2, 3, 4의 구동전압과 휘도가 향상된 결과를 초래한다. 그러나 O_2 플라즈마 처리를 거친 Device 2, 3, 4 중, Device 2가 Device 3과 Device 4보다 전류밀도와 휘도가 높은 것은 이러한 특성 향상이 단순히 ITO의 일함수 저하 효과에 기인한 것이 아니라, Device 2에 사용된 ITO 2 표면의 물리적 및 화학적 특성이 그림 2와 그림 3에 나타난 바와 같이 동시에 향상되었기 때문이다. 이러한 이유로 인해 Device 1, 2, 3, 4의 전류효율, 양자효율, 전력효율은 휘도 특성 경향과 같게 관찰되며,

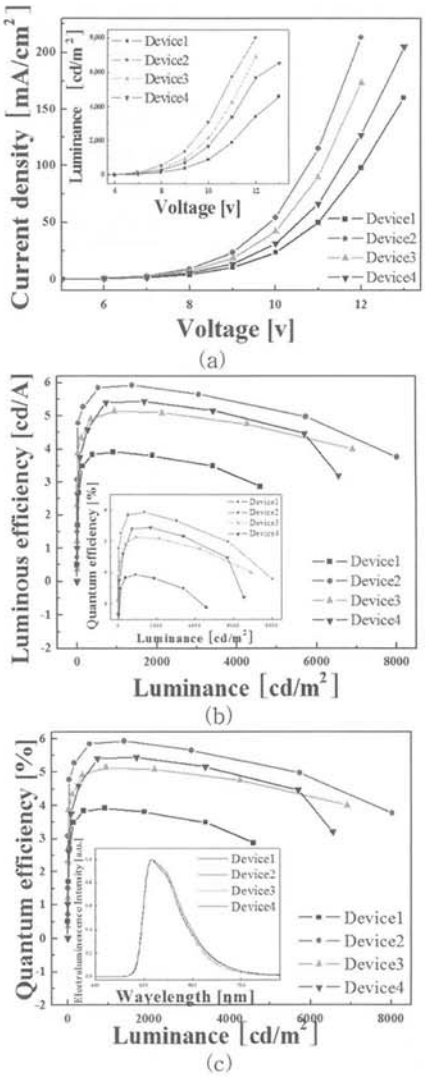

그림 4. ITO 1, 2, 3, 4를 각각 사용하여 제작한 Device 1, 2, 3, 4의 전기적 및 광학적 특성. (a) 전압-전류 (삽입; 전압-휘도) 곡선, (b) 휘도-전류효율 (삽입; 휘도-양자효율) 곡선, (c) 휘도-전력효율 곡선 (삽입; 전계발광 스펙트럼)

Fig. 4. Electrical and optical characteristics of devices 1, 2, 3 and 4 with ITO 1, 2, 3 and 4, respectively. (a) voltage-current density (inset; voltage-luminance) curves, (b) luminance-luminous efficiency (inset; luminance-quantum efficiency) curves, (c) luminance-power efficiency curves (inset; electroluminescence spectra)

표 1. 전처리 공정 조건에 따른 ITO의 화학적 및 물리적 특성과 제작된 모든 소자들의 전기적 및 광학적 특성.

Table 1. Chemical and physical properties of ITO with various pre-treatment process and electrical and optical characteristics of all devices fabricated in this study.

	Device 1	Device 2	Device 3	Device 4
표면 거칠기 (RMS)	1.89 nm	0.33 nm	1.23 nm	1.05 nm
접촉각	43.5°	-	-	-
전류밀도 @ 12 V	98 mA/cm^2	213 mA/cm^2	173 mA/cm^2	127 mA/cm^2
휘도 @ 12 V	3414 cd/m^2	8022 cd/m^2	6910 cd/m^2	5699 cd/m^2
전류효율 (max.)	3.9 cd/A	5.9 cd/A	5.1 cd/A	5.4 cd/A
전력효율 (max.)	1.4 lm/W	2.5 lm/W	2.0 lm/W	1.9 lm/W
양자효율 (max.)	1.2%	1.7%	1.5%	1.6%
발광 파장	517 nm	517 nm	517 nm	517 nm

Device 2에서 가장 높은 효율 특성을 보인다. 그림 3(b)와 그림 3(b)에 삽입된 그림, 그리고 그림 3(c)는 각각 소자의 전류효율, 양자효율, 그리고 전력효율 곡선을 보여준다. Device 1, 2, 3, 4는 각각 3.9 cd/A, 5.9 cd/A, 5.1 cd/A 그리고 5.4 cd/A의 최대 전류효율을 나타내며, 1.2%, 1.7%, 1.5%, 그리고 1.6%의 양자효율을 나타낸다. 또한 각각은 1.4 lm/W, 2.5 lm/W, 2.0 lm/W, 그리고 1.9 lm/W의 전력효율을 나타낸다. 이처럼 다양한 ITO 표면처리에 따라 소자의 전기적 특성은 변화되었다. 그러나 그림 3(c)에 삽입된 전계 발광 스펙트럼을 살펴보면 사용된 ITO의 종류와 상관없이 모든 소자가 발광 도판트인 $Ir(ppy)_3$에 기인하여 약 517 nm 근처의 파장에서 발광피크를 가진다. 서로 다른 전처리 공정에 따른 ITO 1, 2, 3, 4의 표면 거칠기, PEDOT:PSS와의 접촉각, 그리고 본 연구에서 제작된 모든 소자의 전기적 특성 및 광학적 특성을 표 1에 요약하여 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 ITO 전처리 공정에 따른 ITO 표면의 화학적 및 물리적 특성을 평가하고, 또한 그것이 유기 발광 소자의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 전처리 공정으로써 추가 공정 없이 O_2 플라즈마 처리만 적용한 ITO의 경우, ITO의 표면 거칠기가 감소하고 친수성이 높아짐으로써 화학적 및 물리적 특성이 향상되었다. 따라서 각각 5.9 cd/A, 1.7%, 2.5 lm/W의 전류효율, 양자효율, 그리고 전력효율을 갖는 용액 공정용 유기 발광 소자를 제작할 수 있었다. 이러한 결과는 용액 공정으로 유기 발광 소자를 제작하는 과정에 있어서 우수한 효율의 소자를 얻는 과정에 바탕이 될 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 지식경제부에서 주최한 전략기술개발사업(10030834)과 에너지관리공단에서 주최한 에너지자원기술개발사업(2007-E-CM11-P-07), 그리고 2007학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] M. R. Pinnel, "Overview of flexible display technology-why, what and when", 2005 International Meeting on Information Display, Vol. 1, p. 227, 2005.

[2] J. H. Seo, J. H. Park, I. H. Park, J. H. Kim, and Y. K. Kim, "Improved efficiency and lifetime for organic light-emitting devices based on mixed-hole transporting layer", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 20, No. 3, p. 257, 2007.

[3] J. H. Lee, J. I. Lee, J. Y. Lee, and H. Y. Chu, "Stable efficiency roll-off in blue phosphorescent organic light-emitting diodes by host layer engineering", Organic Electronics, Vol. 10, p. 1529, 2009.

[4] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B. K. Choi, and P. S. Ahn, "Small molecule based and solution processed highly efficient red electro-phosphorescent organic light emitting devices", App. Phy. Lett., Vol. 91, p. 093512, 2007.

[5] N. Rehmann, D. Hertel, and K. Meerholz, "Highly efficient solution-processed phosphrescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts", Appl. Phy. Lett., Vol. 91, p. 103507, 2007.

[6] L. Hou, L. Duan, J. Qiao, W. Li, D. Zhang, and Y. Qiu, "Efficient single layer solution-processed blue-emitting electrophosphorescent devices based on a small-molecule host", Appl. Phys. Lett., Vol. 92, p. 263301, 2008.

[7] S. C. Gong, I. J. Back, J. H. Yoo, H. S. Lim, S. H. Yang, S. B. Shin, I. S. Shin, G. K. Chang, and H. J. Chang, "Dependence of O_2 plasma treatment of ITO electrode on electrical and optical properties of polymer light emitting diodes", J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol. 39, No. 3, p. 93, 2006.

[8] T. P. Nguyen, L. P. Rendu, and N. N. Dinh, "Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance", Synth. Met., Vol. 138, p. 229, 2003.