Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 19, No. 6, p. 563, June 2006.

논 문 19-6-11

유기 디스플레이 소자를 위한 Self Assembled Monolayer의 표면개질을 이용한 ITO의 일함수 증가

Work Function Increase of ITO Modified by Self Assembled Monolayer for Organic Electrical Devices

지승현[1], 김수호[1], 고재환[1], 윤영수[1,a]
(Seung Hyun Jee[1], Soo Ho Kim[1], Jae Hwan Ko[1], and Young Soo Yoon[1,a])

Abstract

Indium tin oxide (ITO) used as an electrode in organic light emitting diodes (OLEDs) and organic thin film transistors (OTFTs) was modified by a self-assembled monolayer (SAM). For device fabrication, surface of the ITO was modified by immersion in a solution including various phosphonic acid at room temperature in order to increase work function of an electrode. The work function of ITO with SAM was measured by Kelvin probe. Work function increase of 0.88 eV was observed in ITO with various SAM. Therefore, ohmic contact is achieved in an interface between ITO and organic semiconductors (pentacene). We analyzed the origin of work function increase of ITO with SAM by X-ray photoelectron spectroscopy. We confirmed that increase of oxygen bonding energy attributed to increase the work function of ITO. These results suggested that ITO with the SAM gives a high possibility for high performance of OLEDs and OTFTs.

Key Words : Organic light emitting diode(OLED), Organic thin film transistor(OTFT), Indium tin oxide(ITO), Work function, Self assembled monolayer(SAM)

1. 서 론

현재, Indium Tin Oxide (In_2O_3-SnO_2 : ITO)는 높은 전기 전도도와 광투과도 등을 가지는 물질로 다양한 디스플레이 소자와 태양광 전지 등의 소자에서 투명 전극으로 사용되고 있다[1-3].

특히, 차세대 디스플레이로써 각광 받고 있는 organic light emitting diodes (OLEDs)와 디스플레이의 구동회로로 사용되고 있는 organic thin film transistors (OTFTs)의 전극으로 ITO박막을 사용하고 있다[2]. 그러나 ITO 전극으로부터 OLED의 발광층과 OTFT의 유기 반도체와 같은 유기물에 정공을 주입할 때, ITO와 발광층 또는 유기 반도체 사이의 계면에 큰 에너지 장벽이 존재하기 때문에 전극 재료의 일함수가 해당 발광층 또는 유기반도체를 구성하는 유기화합물의 일함수가 거의 동일한 값 또는 그 이상을 가지게 하여 계면에서 ohmic 접촉이 가능하도록 하여야 한다[3]. 현재 OLED에서 사용되고 있는 정공 수송층 (트리페닐아민)과 OTFT에서 사용되고 있는 유기 반도체 (펜타센)의 일함수는 각각 5.5, 5.1 eV이다[3,4]. 따라서 ITO의 일함수가 4.5~4.6 eV임을 감안하면, ITO를 사용하는 전극과 유기물 사이에서 매우 큰 에너지 장벽이 존재하게 된다. 이를 해결하기 위해 일함수가 큰 다른 물질들을 사용하고 있지만, 광투과도 및 공정의 편의성, 가격 등의 문제로 아직 ITO를 대체할 일함수 높은 투명 전극이 개발되지 못하고 있다. 최근 UV, 산소플라즈마 방법 등 이용한 표면개질을 통해 전극의 일함수를 증가시키

1. 건국대학교 신기술융합학과
(서울시 광진구 화양동 1)
a. Corresponding Author : ysyoon@konkuk.ac.kr
접수일자 : 2006. 4. 18
1차 심사 : 2006. 5. 6
심사완료 : 2006. 5. 9

는 연구가 진행되고 있으나, 그 일함수 증가의 폭이 작고, 고가의 장비를 사용해야 하는 단점을 가지고 있다[4,5].

표면개질이란 물질표면의 물리적, 화학적 특성을 바꾸거나 향상시키는 표면처리 기술이다[4]. 최근, 기능성 재료의 전기, 전자, 기계 및 바이오 분야의 응용에 있어서 마찰, 마모 저항성, 부식, 전기·광학적 물성을 향상시키고자 하는 문제는 대부분의 그 물질 또는 재료의 표면의 특성에 의해서 결정되기 때문에 재료의 표면만을 원하는 성질을 갖도록 하는 여러 가지 표면 개질의 기술이 연구 발전되어 왔다[5]. 현재까지 국내외적으로 표면개질과 관련된 기술은 크게 진공 시스템을 사용하는 건식의 방법과 hydrogen passivation, hydrogen-bonded fluorinated monolayer, 및 covalently-bonded hydrocarbon self-assembled monolayer (SAM) 등과 같은 화학물질을 사용하는 습식의 방법의 두 가지 방식으로 진행되어 왔다[6].

SAM형 표면개질은 SAM과 강하게 흡착되어 있고 열적, 화학적 안정도가 매우 우수하고 물리적 강도도 우수하다. 또한 만들기도 쉬워서 표면처리 분야에서 많이 이용되고 있으며, 다른 방법들에 비해 공정의 단순함은 물론 대면적의 용이함을 가지고 있다. 또한 SAM형 표면 개질은 기판의 표면에 물리적, 화학적 손상을 주지 않고 표면의 특성을 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[6].

최근 해외에서 SAM형 표면개질을 이용하여 금속 등의 일함수를 증가시키는 연구가 진행되고 있다[7]. 하지만 국내에서는 아직 이에 대한 연구가 적고, 상용화의 보고는 아직 없는 실정이다.

본 연구에서는 SAM을 이용해 표면개질한 ITO를 유기 디스플레이의 투명전극으로 사용시에 전극과 유기 반도체 사이에 정공의 주입이 원활하게 이루어 질 수 있도록 하기 위해 일함수를 유기 반도체 이상으로 증가시킴으로써 ITO 전극과의 ohmic 접촉을 이루게 하는 가능성을 제시해 주었다.

표 1. 표면개질에 사용된 SAM 재료.
Table 1. SAM materials for surface modification.

SAM materials	분자식	농도
4-chlorophenyl phosphonic acid (4-CPPA)	$C_6H_6ClO_3P$	10 mM
3-nitrophenyl phosphonic acid (3-NPPA)	$C_6H_6NO_5P$	10 mM
2-chloroethyl phosphonic acid (2-CEPA)	$C_2H_6O_3ClP$	10 mM

2. 실 험

2.1 실험 준비물

ITO 박막은 glass 위에 20~30 Ω/□, 400 Å의 특성으로 sputtering에 의해 증착되었으며, 4 point probe 와 alfa-step으로 측정되었다. 표면개질을 위해 다양한 SAM 재료를 준비하였고, 표 1에 나타내었다. 또한 실험을 위해 과산화수소, 암모니아, 클로로포름, 메탄올, 이소옥탄 등이 사용되었다.

2.2 ITO 표면의 활성화

ITO의 표면개질을 위해, 먼저 ITO를 초음파 세척기를 이용해 5분동안 이소프로필알콜을 이용해 불순물을 제거하였고, N_2 가스로 건조시켜 이소프로필알콜을 완전히 제거시켰다. 세척 된 ITO의 표면을 SAM 재료가 잘 형성될 수 있게 활성화시키기 위해 과산화수소, 암모니아, 증류수를 3:3:5로 혼합한 후, ITO 박막을 5분간 담그어 표면에 염기(OH)와 산소기(O)를 유도하였다.

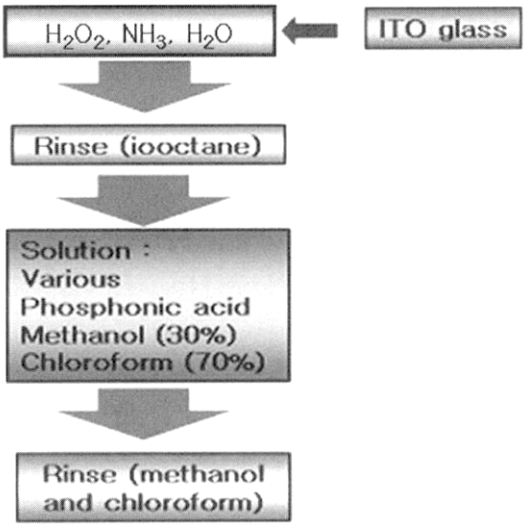

그림 1. SAM 표면개질 실험 순서.
Fig. 1. SAM surface modification procedure.

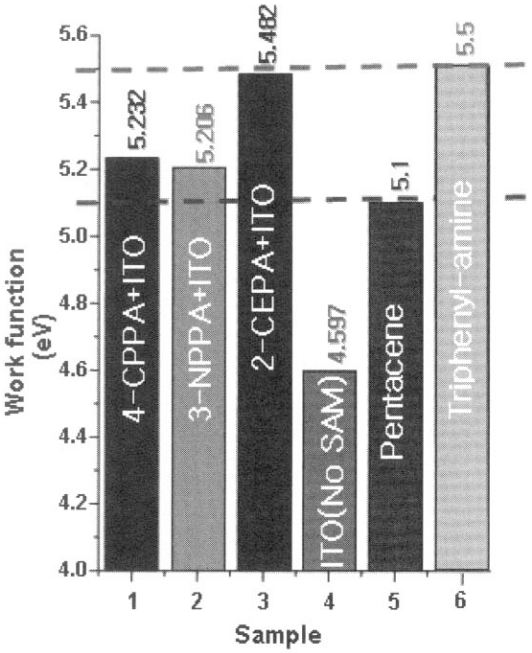

그림 2. 다양한 SAM에 의한 ITO와 유기 반도체의 일함수.

Fig. 2. The work function of ITO with various SAM and organic semiconductors.

2.3 SAM 표면처리

SAM을 형성하는 많은 물질들 중, phosphonic acid를 기본으로 하는 SAM (표 1)을 사용하였다. phosphonic acid는 활성화된 금속이나 세라믹에 잘 형성되어 일함수를 높일 수 있는 재료중의 하나이다[8]. phosphonic acid를 기본으로 한 여러 가지 물질(표 1)을 활성화된 ITO의 표면에 형성하기 위해, 메탄올과 클로로포름을 3:7로 혼합하여 SAM 물질을 각각 10mM의 농도로 10분간 담금을 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작하였다. 그림 1은 표면개질의 실험 진행사항을 다이어그램으로 나타낸 것이다.

2.4 특성 분석

SAM에 의해 처리된 ITO 박막의 일함수는 Kelvin probe에 의해 측정되었다. ITO 박막의 일함수의 증가의 원인을 규명하기 위해 XPS 분석을 하였고, XPS의 wide scan과 narrow scan을 이용하여 ITO를 분석하였다.

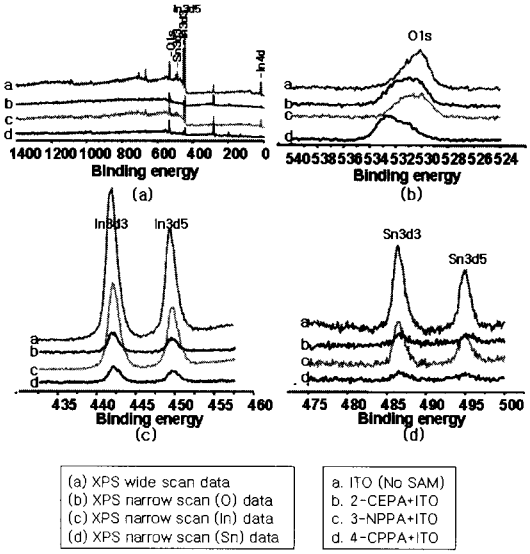

그림 3. 표면개질된 ITO의 XPS 분석.

Fig. 3. XPS analysis of ITO with SAM.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 다양한 phosphonic acid (4-CPPA, 3-NPPA, 2-CEPA)를 이용하여 SAM형 표면 개질된 ITO의 일함수와 표면개질 되지 않은 ITO의 일함수, 그리고 유기 반도체인 펜타센의 일함수를 Kelvin probe로 측정하여 나타낸 것이다. SAM이 형성된 ITO의 일함수는 표면개질 되지 않은 ITO의 일함수와 비교했을 때, 0.609 ~ 0.885 eV가 증가하였다. 펜타센과의 비교에서는 +0.106 ~ +0.382 eV를 나타내었으나, 트리페닐아민과 비교하여 -0.294 ~ -0.018 eV 로 나타나 펜타센과 ITO 전극과의 ohmic 접촉이 가능한 수준이 되었으며, 트리페닐아민과 ITO 전극사이의 큰 에너지 장벽을 줄임으로써, 성능 개선의 가능성을 제시하였다. 특히 2-CEPA는 표면개질된 ITO의 일함수를 정공수송층(트리페닐아민)과 비슷한 수준으로 증가시켜 OLED, OTFT의 성능을 가장 크게 개선 시켜줄 수 있는 SAM 재료로 나타났다.

또한 본 실험을 통해 ITO의 표면 조건과 표면 원자들의 결합에너지는 일함수의 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. SAM을 이용한 표면개질을 통한 ITO의 일함수 증가에 대한 원인을 찾기 위해 XPS를 통해 그 원인을 분석하고자 하였다. 그림 3은 표면개질된 ITO와 표면개질 되지 않은 ITO의 XPS 스펙트럼 분석을 나타내었다. 그림 3

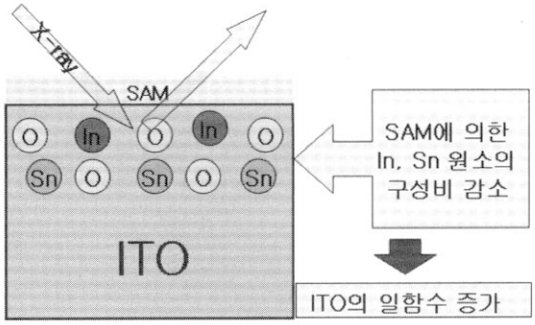

그림 4. In, Sn 구성비의 감소에 의한 ITO의 일함수 증가.

Fig. 4. The work function increase of ITO by composition decrease of In, Sn.

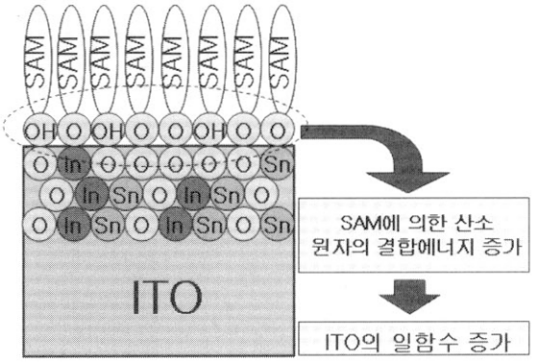

그림 5. SAM과 산소원자의 결합에너지 증가에 의한 ITO의 일함수 증가.

Fig. 5. The work function increase of ITO by bonding energy increase of SAM and oxygen atoms.

(a)은 SAM의 원자들에 의한 피크가 나타나 있으며, 따라서 ITO 표면에 SAM의 분자들이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

일함수의 증가에 대한 정확한 원인을 분석하기 위하여 우리는 XPS의 narrow scan을 이용한 ITO의 산소, 인듐, 주석 원자에 대한 스펙트럼을 그림 3 (b)-(d)에 나타내었다. 첫 번째로 원자의 구성비를 통해 일함수의 증가에 대한 원인을 분석하였다. 표면개질된 ITO의 인듐과 주석의 피크(그림 3 (c),(d))가 표면개질이 되지 않은 ITO의 인듐과 주석의 피크보다 상대적으로 낮았다. 그 이유는 ITO 표면에 단층을 이룬 SAM의 존재로 상대적인 피크의 강도가 낮아졌기 때문으로 판단된다. (그림 4) 산소(그림 3(b))의 경우에는 SAM 분자에 산소가 포함되었기 때문에 SAM은 ITO의 산소에 대한 구성비의 변화에는 영향을 주지 않았다.

ITO 내의 인듐 원자 의 존재는 일함수를 낮추는 요인으로 알려져 있다[8]. 표면개질된 ITO에서 일함수를 낮추는 인듐원자의 구성비가 상대적으로 낮아진다면 일함수를 높이는 결과를 가져올 것으로 판단된다. 하지만 ITO 표면의 SAM은 단층으로 이루어져 분자 하나 정도의 두께로 층을 이루고 있기 때문에 인듐의 구성비에 따르는 일함수의 증가폭은 크지 않을 것으로 판단된다. 주석 원자의 구성비(그림 3 (d)) 또한 인듐원자와 거의 비슷하였으나 일함수의 증가에 큰 영향을 주지는 못할 것으로 판단된다.

두 번째로 원자 간의 결합에너지를 통해 일함수의 증가에 대한 원인을 분석하였다. 인듐과 주석 원자의 경우, 결합에너지는 거의 변함이 없었다. 가장 큰 변화를 나타낸 것이 산소원자의 결합에너지(그림 3 (b))이다. 표면개질된 ITO의 경우 표면개질되지 않은 ITO에 비해 결합에너지의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. ITO 표면개질 전 활성화 단계에서 표면에 유도된 OH, O 분자들과 SAM이 결합하여 ITO표면의 산소 원자의 결합에너지를 증가시켰기 때문이라고 분석할 수 있다(그림 5). ITO의 표면에 있는 SAM 분자 중 산소 원자는 ITO 표면의 dangling bond와 결합하게 된다. 그로 인해 산소의 결합에너지가 증가하게 되고, 증가된 산소의 결합에너지는 산소뿐만 아니라 인듐, 주석과 더 강하게 결합하게 된다. 이로 인해 SAM은 ITO의 자유전자의 방출을 제한하게 되고 ITO의 일함수는 증가하게 된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 다양한 phosphonic acid를 이용해ITO의 표면에 SAM을 형성시키는 표면개질을 진행하였다. 표면개질은 ITO의 일함수를 디스플레이 소자에 쓰이는 유기 재료(트리페닐아민, 펜타센) 수준 또는 그 이상으로 증가시켜 ohmic 접촉이 가능한 수준이 되었다. 특히 2-CEPA를 이용해 표면개질된 ITO는 5.482 eV의 일함수 값으로 가장 많은 증가폭을 나타냈다. ITO의 일함수의 증가는 SAM이 ITO 표면의 일함수를 낮추는 요인인 인듐 원자의 구성비의 감소와, 산소의 결합에너지를 증가 때문이다. 특히 결합에너지가 증가된 산소 원자

는 인듐, 주석과 더욱 강하게 결합하게 된다. 산소의 결합에너지의 증가는 인해 표면의 전자 방출을 제한하게 되고, 일함수가 높아지는 결과를 가져왔다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어 사업의 삼성전자 위탁과제로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] W. G. Haines and R. H. Bube, "Effects of heat treatment on the optical and electrical properties of indium - tin oxide films", J. Appl. Phys., Vol. 49, p. 304, 1978.

[2] X. Xu, G. Yu, Y. Liu, and D. Zhu, "Electrode modification in organic light-emitting diodes", Displays, Vol. 27, p. 24, 2001.

[3] F. Amy, C. Chan, and A. Kahn, "Polarization at the gold/pentacene interface", Organic Electronics, Vol. 6, p. 85, 2005.

[4] I. H. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, and H. M. Kim, "Effects of RF-plasma treatment in various oxygen atmospheres on the surfaces of ITO film", Sae Mulli(The Korean Physical Society), Vol. 48, No. 4, p. 346, 2004.

[5] R. Maboudian and R. T. Howe, "Critical review : Adhesion in surface micro mechanical structures", J. Vac. Sci. Technol., Vol. B15, p. 1, 1997.

[6] B. Kim, C. Oh, K. Chun, T. Chung, J. Byun, and Y. Lee, "A new class of surface modifiers for stiction reduction", IEEE international workshop on MEMS, p. 189, 1999.

[7] S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, and M. R. Willis, "Organic electro-luminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes", J. Mater. Chem., Vol. 10, p. 169, 2000.

[8] Timothy J. Gardner, C. Daniel Frisbie, and Mark S. Wrighton, "Systems for orthogonal self-assembly of electroactive monolayers on Au and ITO: An approach to molecular electronics", J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, p. 6927, 1995.

[9] H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato, and H. Tsubomura, "Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells", J. Appl. Phys., Vol. 72, p. 5288, 1992.