

Electrical and optical properties of doped indium tin oxide thin films for top emission organic light emission devices

C.H. Jung*, Y.K. Kang** and D.H. Yoon***†

*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received July 30, 2008)

(Accepted August 11, 2008)

Abstract Insulating and conducting $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)-doped indium tin oxide (ITO) (ITO:C12A7 insulator and electride) thin films were deposited on glass substrates by an RF magnetron co-sputtering method with increasing number of insulating and conducting C12A7 target chips. The structural, electrical and optical properties of these films were investigated. The carrier concentration decreased and resistivity increased in the films with increasing number of C12A7 target chips. The optical transmittance of all of the thin films was above 80% in the visible wavelength range. The structural property and surface roughness of the films were examined and the decrease of crystallinity and surface roughness was strongly dependent on the change of grain size.

Key words $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, Top emission organic light emission devices, Indium tin oxide

Top emission 유기발광소자 적용을 위한 도핑된 indium tin oxide 박막의 전기적 광학적 특성 연구

정철호*, 강용규**, 윤대호***†

*성균관대학교 나노과학기술협동학부, 수원, 440-746

**성균관대학교 신소재공학부, 수원, 440-746

(2008년 7월 30일 접수)

(2008년 8월 11일 심사완료)

요약 절연성 및 전도성 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)이 도핑된 ITO 박막을 유리기판 위에 radio frequency(rf) magnetron 스퍼터링 방법으로 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩의 개수를 변화시키면서 증착하였다. 이러한 박막들의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 살펴보았다. C12A7 타겟 칩의 개수가 증가함에 따라 박막의 캐리어 농도는 감소하고, 비저항은 증가하였다. 박막의 광 투과도는 가시광 영역에서는 80% 이상의 값으로 나타났다. Grain의 크기의 변화는 결정성과 표면 거칠기에 크게 영향을 미친다는 것이 확인되었다.

1. 서론

높은 전기 전도도와 광 투과율을 가지는 투명 전도성 산화물 박막은 평판 디스플레이 분야, 태양전지, 유기발광 소자 등과 같은 다양한 분야에 적용되어 왔다[1]. 유기발광 소자에서 n-type 반도체인 indium tin oxide (ITO) 박막은 투명전극으로써 널리 사용되고 있고, 제조상의 어려움에도 불구하고 높은 광 투과도 때문에 top emission 유기발광 소자에 사용될 수 있다[2-4]. 그럼에도 불구하고,

유기발광 소자에서 전자주입의 효율을 향상시키기 위하여 낮은 일함수를 가지는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. Mg:Ag, Mg/Ag, LiF, Al/LiF 등과 같은 금속함금이나 다층박막 구조가 cathode 재료로 널리 사용되고 있다[5-8]. 그러나 이러한 재료들은 대기 중에서 쉽게 반응하거나 산화되는 문제점이 발생하여 결국 유기발광 소자의 성능을 저하시킨다. 따라서 본 연구에서는 낮은 일함수를 가지고 투명한 cathode 재료를 찾기 위한 방법으로, 절연성 및 전도성 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)이 도핑된 ITO 박막을 radio frequency(rf) magnetron 스퍼터링 방법에 의해 절연성 및 전도성 C12A7의 타겟 칩 개수를 변화시키면서 증착하였다.

C12A7은 나노 크기의 다공성인 투명한 재료이고, 입

†Corresponding author

Tel: +82-31-290-7361

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

방체 구조이다. 이러한 0.4 nm 직경의 입방체 구조(격자 상수: 1.199 nm)에서 단위격자당 12개의 결정학상의 cage와 두 개의 자유로운 산소 분자를 가진다. 이런 구조를 가지는 C12A7은 전형적인 절연체이지만, OH⁻, F⁻, Cl⁻ 등과 같은 1가 음이온이나 O²⁻, O₂⁻, H⁺와 같은 활동적인 음이온이 화학 처리에 의해 치환될 수 있다[9-14]. 특히, 전자로 치환된 C12A7은 높은 전기 전도도와 낮은 일함수를 갖는 안정한 비금속전도체이다. 이러한 C12A7의 화학적 구조의 차이는 물리적 특성에 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서는 rf magnetron 스퍼터링 방법을 이용하여 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수의 증가에 따라, 절연성 및 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성을 살펴보고 박막의 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성에 대한 도핑물질의 영향에 대하여 이야기 하고자 한다.

2. 실험 방법

절연성 및 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 4인치 ITO 타겟(purity, 99.9%) 및 C12A7 절연체와 전도체 타겟 물질을 이용하여 rf magnetron 스퍼터링 방법을 사용하여 유리기판 위에 증착되었다. C12A7 절연체와 전도체의 합성은 CaCO₃ and γ -Al₂O₃ 파우더를 화학양론적인 혼합으로 고상법에 의해 1300°C에서 12시간 동안 하소한 후에 그 파우더를 압력을 가하여 pellet(10 mm ϕ × 1 mm thick)으로 만들어서 소결하였다. 이렇게 만들어진 절연성 C12A7은 Ti 파우더와 함께 열처리를 통해 전도성 C12A7 pellet으로 변하게 된다[14, 15]. 합성된 C12A7 절연체와 전도체 세라믹 타겟은 각각 다른 수만큼 ITO 타겟 위의 부식이 잘되는 위치에 올려 놓았다. 전도성 및 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막을 만들기 위하여 증착에 앞서, 타겟의 오염을 제거하기 위하여 30분 동안 Ar-4%H₂ 분위기에서 플라즈마 처리에 의해 cleaning 되었다. 모든 박막에 대하여 100 W의 스퍼터링 전압에서 증착된 박막의 두께는 120 nm로 고정하였고, 산소와 Ar-4%H₂(O₂: 0.5 sccm, Ar-4%H₂: 49.5 sccm)의 혼합가스 분위기에서 증착되었다. 이때의 공정 압력은 0.11 Pa이고 기판온도는 373 K이다.

구조분석을 위해 High Resolution X-ray diffraction (HRXRD)를 사용하였고, 박막의 carrier 농도와 비저항은 Hall 측정장비에 의해 측정되었다. 또한 광 투과도는 UV-VIS spectrometer로 측정하였으며, 박막의 표면은 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 거칠기를 관찰하였다. 박막의 일함수는 UV spectrometer를 이용하여 측정하였고, 표면의 화학적 상태는 X-ray photoemission spectroscopy(XPS)를 이용하여 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩의 수를 증가시킴에 따라 증착된 박막의 HRXRD 관찰한 결과이다. 하나의 타겟 칩으로 증착된 절연성 및 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 rf magnetron 스퍼터링 방법으로 증착하였을 시 우선 선호하는 면인 (222)과 (400)에서 diffraction peak을 가지는 다결정구조를 보였다. 모든 박막에 대하여 relative intensity는 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수가 증가함에 따라 감소되었고, 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 7개의 절연성 C12A7 타겟 칩에서는 결정질에서 비정질로 변화되었다. 반면에, 7개의 전도성 C12A7 타겟 칩에서 증착된 ITO 박막은 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 비정질로의 변화없이 결정질 구조를 보였다. 이러한 결과는 C12A7 절연체와 전도체 사이에 구조적, 화학적 차이가 결정화에 영향을 주었고, 이런 차이는 전기

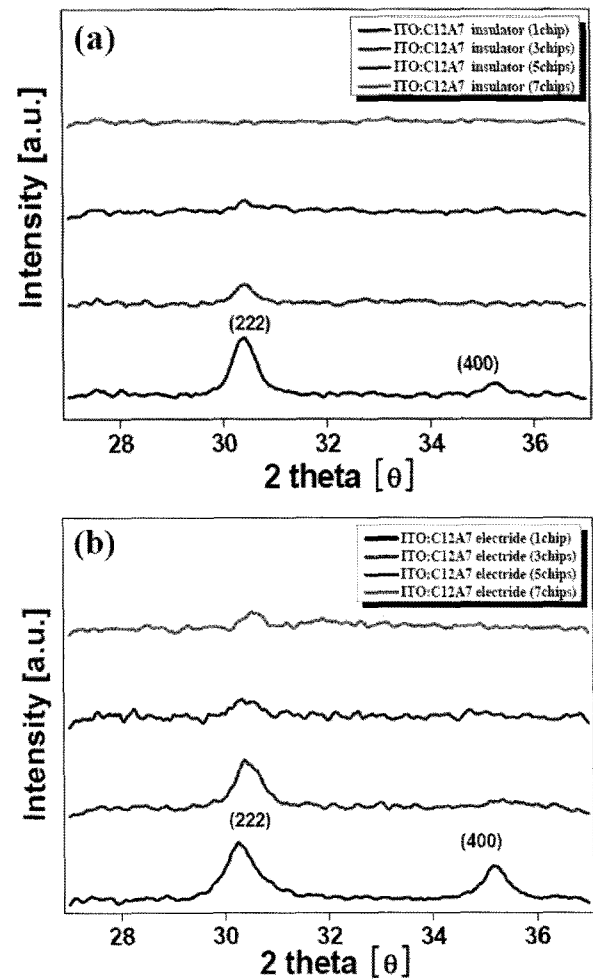


Fig. 1. High resolution X-ray diffraction patterns for (a) insulating C12A7-doped ITO films and (b) conducting C12A7-doped ITO films with increasing the number of insulating and conducting C12A7 target chips.

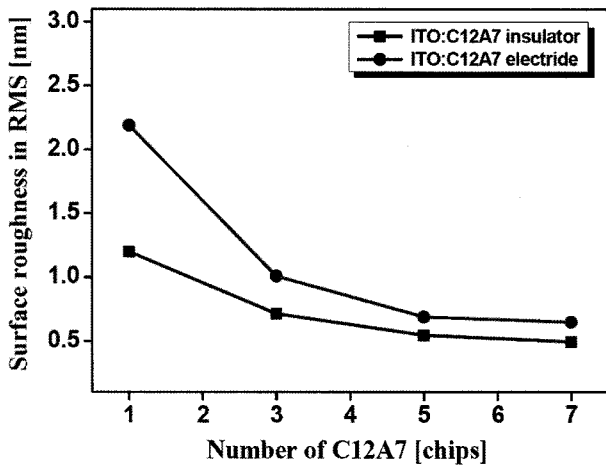


Fig. 2. Variation in surface roughness (RMS) of the insulating and conducting C12A7-doped ITO films as a function of the number of insulating and conducting C12A7 target chips.

Fig. 2는 AFM 측정에 의해 얻어진 표면거칠기 이다. 박막의 표면 거칠기는 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수가 증가함에 따라 각각 1.20 nm에서 0.42 nm, 2.19 nm에서 0.70 nm로 감소하였다. 여기서, 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막보다 더 큰 표면거칠기 값이 나타났으며, 이러한 표면거칠기의 차이는 Fig. 1의 결과로부터 나타난 절연성 및 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막 사이의 결정화 차이 때문이라는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3는 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수를 증가함에 따라 박막의 광 투과도에 대한 결과이다. 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수와 상관없이, 모든 박막은 가시광 영역에서 80% 이상의 광 투과도를 보였다. 하지만, 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막에 비해 550 nm 가시광 지점

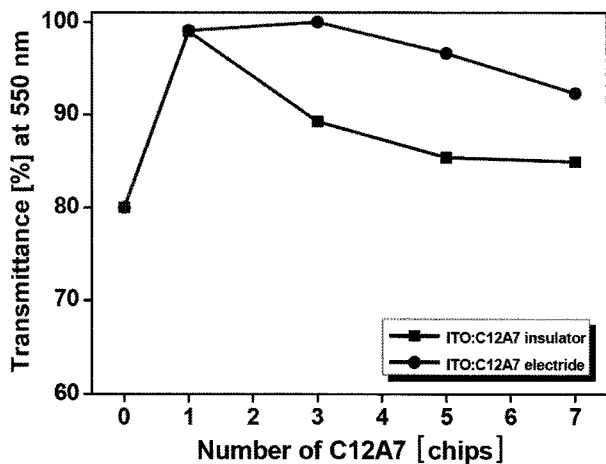


Fig. 3. Optical transmittance of the insulating and conducting C12A7-doped ITO films with increasing number of insulating and conducting C12A7 target chips.

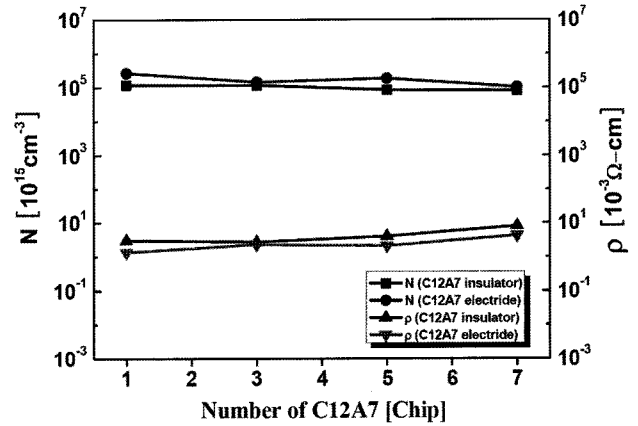


Fig. 4. Dependence of the carrier concentration and resistivity on the number of insulating and conducting C12A7 target chips used for doped ITO films.

에서 C12A7 타겟 칩의 개수가 증가함에 따라 광 투과도가 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 결과는 큰 grain은 grain scattering이 작아 높은 투과도를 가지게 되는데, Fig. 2의 결과로 부터 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막의 grain 크기가 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막의 grain 크기보다 더 크기 때문이라고 생각되어진다.

박막의 전기적 특성은 Fig. 4에서와 같이 Hall 측정시스템을 사용하여 조사되었다. 최대 $7.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 값을 나타내는 박막의 carrier concentration은 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수가 증가함에 따라 미세하게 감소하였다. 반면에, 최대 $8.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 나타내는 비저항은 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수가 증가함에 따라 점차 증가하였다. 이러한 carrier concentration의 감소와 비저항의 증가는 결정화와 표면거칠기에 영향을 주는 박막의 grain의 크기와 관계가 있을 것이다. Grain boundary는 박막에서 carrier의 이동에 대한 장벽으로서 자유전자의 trap 역할을 하고, 작은 grain 크기로 인해 grain boundary scattering의 증가는 비저항의 증가와 carrier concentration의 감소를 야기시킨다. 또한, 박막에서 carrier concentration과 비저항의 미세한 차이는 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 물질의 본질적인 특성 때문에 보여지는 것이라 생각된다.

Fig. 5는 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수의 증가에 따라 도핑된 ITO 박막의 일함수 값을 나타낸 것이다. 측정된 결과에 따르면, ITO 박막은 4.8~5.0 eV 이었고, 절연성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 4.5~4.7 eV이며, 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 4.55~4.65 eV이다. 이러한 결과에 대하여 Cs이 도핑된 ITO 박막은 Cs의 특성에 의해 감소하였다고 제안하였는데[8], 이 결과와 비교해 보기 위하여 표면의 화학적 특성분석을 실시하였다.

Fig. 6은 3개의 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩으로

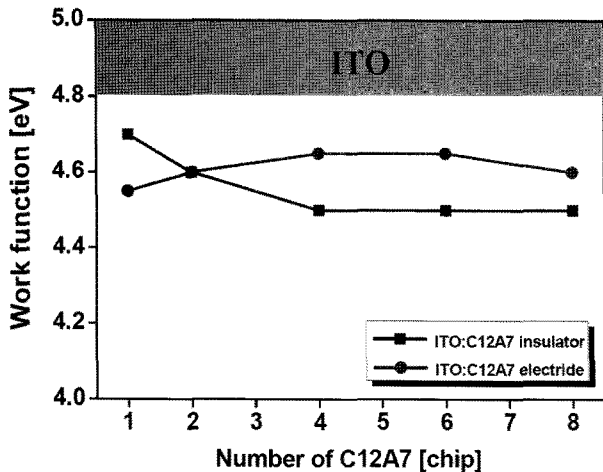


Fig. 5. Variation in work function of the insulating and conducting C12A7-doped ITO films as function of the number of insulating and conducting C12A7 target chips.

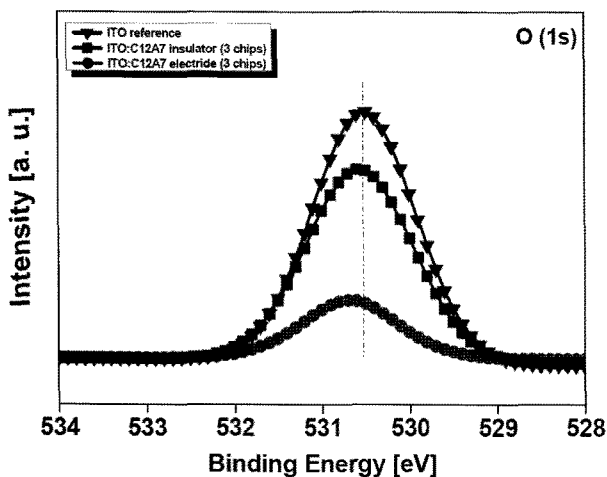


Fig. 6. XPS spectra of O (1s) core level for the as-deposited ITO and insulating and conducting C12A7-doped ITO films.

증착한 ITO 박막의 O 1s level에 대한 결과이다. ITO 박막의 O 1s는 결합 에너지가 530.5 eV이고 C12A7 절연체와 전도체의 도핑에 의해 미세하게 shift되었으며 ITO 박막에 비해 산소의 양이 크게 감소되었다. 이러한 결과는 산소의 양이 변화되는 절연성 및 전도성 C12A7 물질의 본질적인 특성에 의해 나타난 결과라고 확인되었다. 따라서, 우리는 C12A7 절연체와 전도체 같은 도핑 물질의 고유 특성이 이러한 박막의 특성에 물리적, 화학적 특성에 영향을 미쳤다고 생각되어진다.

4. 결 론

절연성 및 전도성 C12A7이 도핑된 ITO 박막은 유리 기판 위에 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수를 변

화시키면서 rf magnetron 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 박막의 구조와 표면거칠기에 대한 분석결과, grain의 크기변화는 결정화와 표면거칠기 값에 크게 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 절연성 및 전도성 C12A7 타겟 칩 개수의 변화를 통해 Carrier concentration과 비저항 등과 같은 전기적 특성은 결정화와 도핑 물질의 특성으로부터 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 광학적 특성은 grain 크기로부터 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 이상의 연구 결과는 절연성 및 전도성 C12A7 물질의 고유 특성에 의해 C12A7이 도핑된 ITO 박막의 물리적, 화학적 특성의 차이가 야기된다는 것을 증명하였다.

참 고 문 헌

- [1] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman and A. Stocking, "Organic Electroluminescent Devices", Science 273 (1996) 884.
- [2] V. Bulovic, G. Gu, P.E. Burrows, M.E. Thomson and S.R. Forrest, "Transparent light-emitting devices", Nature (London) 380 (1996) 29.
- [3] G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest and M.E. Thompson, "Transparent organic light emitting devices", Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2606.
- [4] H. Suzuki and M. Hikita, "Organic light-emitting diodes with radio frequency sputter-deposited electron injecting electrodes", Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2276.
- [5] C.W. Tang, S.A. VanSlyke and C.H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys. 65 (1989) 3610.
- [6] T. Sasaoka, M. Sekiya, A. Yumoto, J. Yamada, T. Hirano, Y. Iwase, T. Yamada, T. Ishibashi, T. Mori, M. Asano, S. Tamura and T. Urabe, "A 13.0-inch AM-OLED display with top emitting structure and adaptive current mode programmed pixel circuit (TAC)", SID'01 DIGET (2001) p. 384.
- [7] L.S. Hung, C.W. Tang and M.G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 152.
- [8] T. Uchida, S. Kaneta, M. Ichihara, M. Ohtsuka, T. Otomo and D.R. Marx, "Flexible transparent organic light emitting devices on plastic films with alkali metal doping as electron injection layer", Jan. J. Appl. Phys. 44 (2005) L282.
- [9] H. Honoso and Y. Abe, "Occurrence of superoxide radical ion in crystalline $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared via solid-state reactions", Inorg. Chem. 26 (1987) 1192.
- [10] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, "Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor", Nature 419 (2002) 462.
- [11] K. Hayashi, S. Matsuishi, N. Ueda, M. Hirano and H. Hosono, "Maximum incorporation of oxygen radicals O^- and O^{2-} into $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ with a Nanoporous Structure", Chem. Mater. 15 (2003) 1851.

- [12] K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi and H. Hosono, "Microporous crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ encaging abundant O^- radicals", *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 738.
- [13] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, "High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ ", *Science* 301 (2003) 626.
- [14] S. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, "Metallic state in a lime-alumina compound with nanoporous structure", *Nano Lett.* 7 (2007) 1138.
- [15] C.H. Jung, P.H. Tai, Y.K. Kang, D.S. Jang and D.H. Yoon, " $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ doped indium-tin-oxide thin film for transparent cathode in organic light-emitting devices", *Surf. Coat. Technol.*, in press.