

**OLED 소자로의 응용을 위한 ITO 전극의 Ar/O<sub>3</sub> 플라즈마 표면개질**

임재성<sup>1</sup>, 김형권<sup>2</sup>, 김용운<sup>3</sup>, 강대하<sup>4</sup>, 정무영<sup>5</sup>, 김병수<sup>6</sup>, 신백균<sup>7</sup>, 이덕출<sup>8</sup>  
<sup>1</sup>인하대, <sup>2</sup>한국소방검정공사, <sup>3</sup>세경대학, <sup>4</sup>부경대, <sup>5</sup>세원에스아이(주), <sup>6</sup>CST(주)

**Ar/O<sub>3</sub> PLASMA TREATMENT OF ITO SUBSTRATES FOR IMPROVEMENT OF OLED DEVICE PERFORMANCE**

J.S.LIM, H.G.KIM, Y.W.KIM, D.H.KANG, M.Y.JUNG, B.S.KIM, P.K.SHIN, D.C.LEE  
 INHA Univ., KOFEIC, SAEKYUNG college, PUKYONG national Univ., Si.co.ltd, CST.co.ltd

**Abstract**

OLED(organic light-emitting diode)소자에 사용되는 ITO(Indium-tin oxide)전극에 Ar/O<sub>3</sub> 플라즈마 표면처리함으로써 ITO전극에 표면상태의 개선에 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

13.56MHz RF 플라즈마 장치를 이용하여 Ar/O<sub>3</sub> 플라즈마 처리한 후 AFM(atomic force microscopy)측정을 통해 표면 morphology/roughness를 분석하고, XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)분석을 통해 표면의 화학적 조성비 분석을 수행 하였다.

**1. 서 론**

최근 정보화 사회를 맞이하여 여러가지 평판디스플레이 소자에 대한 연구가 진행중에 있는데, 그중 유기발광소자(organic light-emitting diode : OLED)는 기존에 사용되고 있는 CRT,LCD,PDP, FED등을 대체할수 있는 미래형 디스플레이 소자로 관심을 모으고 있다. 1960년대 이후로 연구가 시작되어 오다가 1987년 Tang과 VanSlyke가 녹색 발광을 처음으로 얻는것을 시작으로 현재 활발한 연구가 진행되어 가고 있다.

유기발광 소자는 [그림1]과 같이 상부전극과 하부전극 사이에 유기 박막들이 층을 이루는 구조로 되어있다. 이러한 구조의 소자에 순방향의 전계를 인가하게 되면 각 전극에 전자(electron)와 정공(hole)이 주입되고, 주입된 전자와 정공이 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 엑시톤이 발광 재결합(radiative recombination)을 하는 메카니즘으로 구동되고 있다.

양(+)극재료로 쓰이는 ITO기판의 상태에 따라 ITO 표면의 일함수와 정공수송층의 표면 일함수와의 접합계면에는 표면 전위차가 발생하게 되고 여기에 기인하여 소자의 발광개시전압에서 수V의 차이가 생기게 된다. 또한 기판표면의 오염과수분흡착에 따라 ITO 표면의 일함수는 0.5-1.0eV의 큰변화가 일어난다.[1,2]

ITO접합표면전위를 정공수송층의 표면전위에 적합한 수준으로 유지하기 위한 전처리 기술로는 평행판형 방전을 이용한 ITO표면산화법, 진공상태에서 UV자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 ITO표면을 산화하는 방법, 플라즈마에 의해 생성된 산소라디칼을 이용하여 ITO표면을 산화하는 방법 등 대략 3종류를 이용하고 있는데, 공통적으로 ITO표면의 산소이탈을 방지하고수분 및 유기물의 잔류를 최대한 억제하고, ITO 표면구성하고있는 원소인 인듐, 산소, 주석 그리고 탄소 등의 농도에 대한 화학적 조성비가 어떻게 되는지를 조사하고 있다.

최근에 산소 플라즈마를 이용해 표면처리를 한 경우 산소원자의 증가, 4가주석 이온농도의 감소, 오염된 탄소원자의 감소등의 결과와 정공의 일정한 단면을 통한 원활한 주입등의 연구 결과가 보고 되고있다. 이러한 결과를

이용하여 ITO표면에서 일함수 제어와 표면거칠기에 많은 영향을 미친다는 연구결과가 나오고 있다.

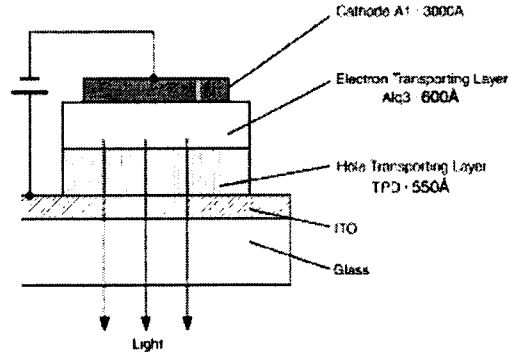


그림1. 유기발광소자 구조

ITO 표면처리는 일함수와 표면거칠기의 제어를 위해서 수행하였고, 큰 일함수를 가지는 ITO는 원활한 정공 주입을 위한 에너지 장벽을 낮추는 결과를 가져오게 되고, ITO의 낮은 표면거칠기는 정공의 일정한 단면을 통한 주입을 유도하게 된다.[3]

본 연구에서는 ITO표면개질에 사용할 장비로는 자체 제작한 13.56MHz RF 플라즈마 장비를 사용하였고 미처리 ITO기판, 크리닝 차원에서 Ar 가스분위기 플라즈마 처리를 한 ITO기판에 주입가스과 방전전압 조건을 달리 하여 O<sub>3</sub> 플라즈마 처리를 하였고 시간과 전압을 변하게 하면서 각각의 특성을 관찰하였다.

**2.. 실험**

**2.1시료의 제작**

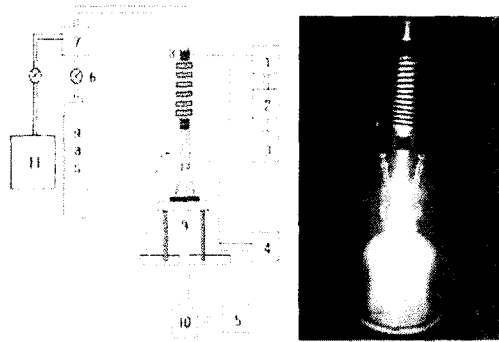
본 실험은 OLED 소자를 제작하기 위하여 삼성코닝에서 제공받은 면저항 20Ω/□을 갖는 기판을 다음과 같이 세척하였다.

아세톤, 에탄올, 메탄올, decorex, DIwater의 순서로 초음파 습식 세척하였고, 고순도의 질소가스와 진공 오븐을 이용하여 건조 시켰다.

자체 제작한 13.56[MHz] RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator(AUTO ELEC. ST-500, 600[W]))를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭박스(Matching Box(Load Coupler LC-1000))를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방

진전력계(RF Power Meter, Collins 30K-3)를 연결하였다.

진공의 검출은 진공계이지(Pirani Gauge, Model PG 1S 23593 Okano,  $10^{-10}$  Torr)를 사용하였다. 오존분위기를 조성하기 위하여 오존발생기(EC-302 오존발생기)를 이용하여 진공 챔버안에  $O_3$ 를 주입시켰다.



- |                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| 1. Matching network     | 2. Power meter  |
| 3. Plasma generator     | 4. Vacuum gauge |
| 5. Rotary pump          | 6. Valve        |
| 7. Mass flow controller | 8. Electrode    |
| 9. Substrate            | 10. Cold trap   |
| 11. Ozonizer            |                 |

그림2. 플라즈마 처리장치

모든 시료에 Ar분위기 플라즈마를 크리닝 차원에서 가스주입량 10[sccm], 25W, 2분간 처리하였고 Ar 플라즈마 처리한 ITO전극을 다시  $O_3$  플라즈마 처리하였다. 처리조건은 10[sccm], 100W로 고정하고 시간을 5분~15분간 처리하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XPS 분석.

본 연구에서  $O_3$  플라즈마 처리에 따라서 ITO 박막의 구성하는 원소들의 화학적 조성 비를 분석하기 위해 XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

X-선 광전자 분광법(XPS PHI Model 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하였다. X선 source로는 Mg-K( $1253.6eV$ )선을 이용하고, X선 출력은 400W( $15kV-27mA$ ), 진공도  $10^{-10}$  Torr 이하에서 시료의 표면 분자구조를 분석하였다. X-ray원의 시료 입사각도는  $45^\circ$  로 설정하였다.

XPS를 통한 극표면 화학구조를 분석하고 플라즈마 표면처리로 인한 특성을 살펴보았다. XPS는 산소 1s(O1s), 탄소 1s(C1s), 인듐 1s(In1s), 주석 1s(Sn1s)의 광 이온화(photoionization)로부터 각각 531.0[eV], 248.5[eV], 459.3[eV] 그리고 504.0[eV]에서의 피크를 기준으로 판독하였다.

측정결과 주석과 인듐의 조성 변화는 거의없었고, ITO 성분중 50%정도를 차지하는 인듐을 기준피크로 사용하여 탄소와 산소의 시간 함수에 따른 [X]/[In] 비를 재분화하였다.

그림3을 보면 [O]/[In]의 비는  $O_3$ 를 주입한 플라즈마 조사에 의해서 ITO표면이 산화되어 산소량이 증가한 것으로 생각된다. 그림4에 [C]/[In] 비는 짧은 처리시간에도 불구하고 확연히 감소함을 알 수 있었으며 탄소 오염은  $O_3$  플라즈마 처리에 의해 쉽게 떨어지 나감을 알 수

있었다.

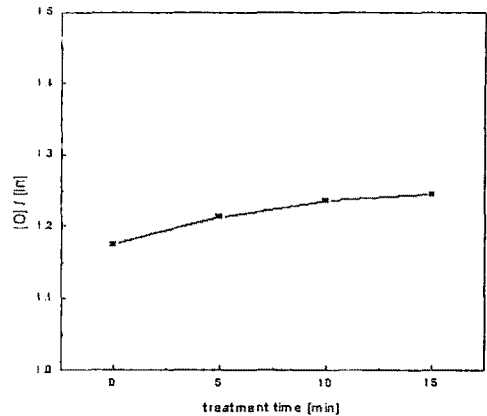


그림3.  $O_3$  plasma 처리시간에 대한 [O]/[In]의 비

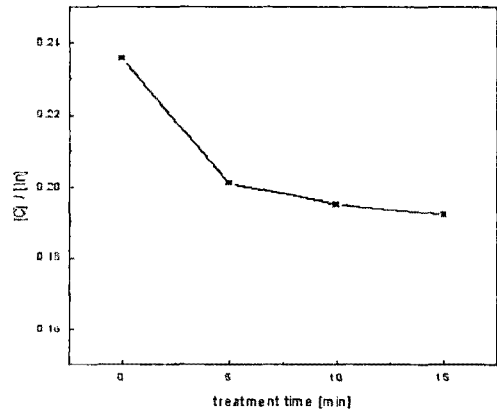
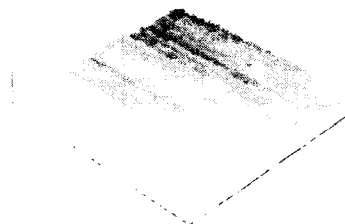


그림4.  $O_3$  plasma 처리시간에 대한 [C]/[In]의 비

#### 3.2 AFM 분석.

AFM(원자력간 현미경)을 이용하여 ITO의 플라즈마 처리에 따른 미세표면 상태의 변화를 그림5에 나타내었다. 그림6를 보면 처리시간이 증가함에 따라 표면거칠기는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 플라즈마 처리시에 ITO표면에 자유라디칼을 증가시키고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호 작용에 의해 표면 거칠기가 낮아지는 것으로 판단하고 있다[4]



(a) Ar플라즈마 처리

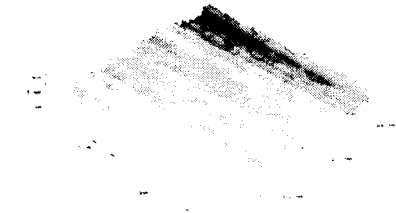
#### 4. 결 론

OLED소자의 고효율과 전극과 유기물간의 계면 안정화를 위한 ITO전극의 관한 연구를 수행하였다. ITO의 일함수 증가는 에너지 장벽을 낮추고, 낮은 표면 거칠기는 ITO의 원활한 정공주입을 유도한다. ITO조성물질 중 오염된 탄소의 제거가 ITO의 일함수를 증가시키고, 표면 거칠기가 낮아짐에 따라 계면에서의 안정화가 이루어지고 전공의 원활한 주입 향상이 기대된다.

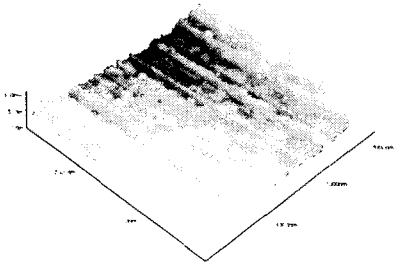
본 연구를 통하여 체계적으로 조사될 ITO 박막의 표면상태, 미세구조, 성분 및 화학구조의 분석을 얻기 위한 제작조건을 규명함으로써 향후 관련 분야의 연구개발에 유용한 기초 데이터를 제공할 것이다

#### [참 고 문 헌]

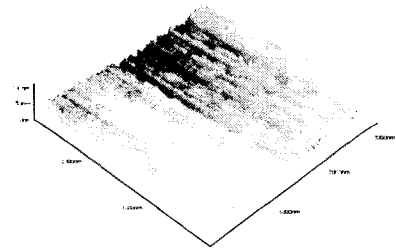
- [1] F.Furakawa, Y. Terasaka, H Ueda and M. Matsuura : 29 a NK 3. 44th Seminar of Applied Physics 1997.
- [2] A. Berntsen, Y. Croonm, R. Cuijpers, Cuijpers, B. Habets,C. Liedenbaum, H. Schoo, R. Visser, I. Vleqqaar and P. Vab De Weijer, SPIE (International Society of Optica Engineering) Vol 3148.
- [3] 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 Device", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, PP. 1348 1352, 1997.
- [4] J. S. Kim, M. Gransyrom, R. H. Friend, N. Johansson, W.R.Salaneck, R.Daik, W. I. Feast and F. Cacialli, J. Appl. Phys. 84, 6859 (1998).C



(b) 5분 Ar/O3플라즈마 처리



(C) 10분 Ar/O3플라즈마 처리



(D) 15분 Ar/O3플라즈마 처리.

그림5. AFM으로 관찰한 ITO전극 표면 이미지.

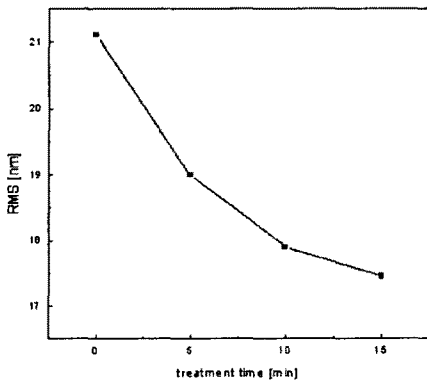


그림6. O3 plasma 처리시간에 대한 AFM 표면거칠기.