

ITO 박막의 O₂ 플라즈마 처리에 의한 유기전기발광소자의 특성 향상

양기성, 김두석*, 김병상, 신훈규, 권영수
동아대학교 전기공학과, 항만물류시스템공학과*

Improvement of Organic Electroluminescent Device Performance by O₂ Plasma Treatment of ITO Surface

Ki-Sung Yang, Doo-Seok Kim*, Byoung-Sang Kim, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon
Dept. of Electrical Engineering, Dept. of Port and Logistics Systems*, Dong-A Univ.

Abstract

We treated O₂ plasma on ITO thin film using RIE (Reactive Ion Etching) system, and analyzed the ingredient of ITO thin film according to change of processing conditions. The ingredient analysis of ITO thin film was used by EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) to compare and analyze the ingredient of bulk and surface. We measured electrical resistivity using Four-Point-Probe and calculated sheet resistance, and ITO surface roughness was measured by using AFM (Atomic Force Microscope). Finally, we fabricated OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) device using substrate that was treated optimum ITO surface. The result of the study for electrical and optical properties using I·V·L System (Flat Panel Display Analysis System), we confirmed that electrical properties (I-V) and optical properties (L-V) were improved.

Key Words : ITO ,O₂ plasma, sheet resistance, surface roughness, OLEDs

1. 서 론

유기전기발광소자는 carrier 주입형 발광 소자이기 때문에 ITO 표면과 HTL(Hole Transporting Layer) 계면간의 상태가 소자 성능에 큰 영향을 주는 요인이 된다.[1-4] 따라서 ITO 박막을 적절히 표면 처리하여 roughness와 저항 특성을 개선하고 대면적 기판에서도 저 저항특성 조건을 확립하기 위해 본 연구가 필요하다.[5] ITO 박막은 In₂O에 Sn을 doping시켜서 degenerate semiconductor 형태를 만들어 전기저항을 낮춘 것이 기본 구조이다. 그리고 박막 제조 시에 chamber내의 O₂ 유량에

의해서 전기 전도도가 증가 또는 감소한다. O₂ 유량에 따른 전도도 변화 원인은 O 농도 및 박막 성분과 밀접한 관계가 있을 것이며, 전기 저항 역시 관계가 있을 것으로 본다.[6-9] 본 연구는 RIE (Reactive Ion Etching) System을 사용하여 O₂ 플라즈마 표면처리하고 O 농도 변화에 의한 ITO박막의 성분을 분석하였다. 이러한 분석 결과 ITO 표면 roughness와 전기저항이 같이 변화함을 확인하였고, ITO 박막의 적절한 표면처리를 할 수 있는 공정 조건을 확립하였다. ITO 박막 성분 분석은 Bulk와 Surface 성분을 비교·분석하기 위해

EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하였다. 전기 저항은 Four-point-probe로 측정하여 sheet resistance을 계산하였고, ITO표면 roughness는 AFM(Atomic Force Microscope)으로 측정하였다. 마지막으로 플라즈마 처리된 ITO 기판을 사용하여 유기전기발광 소자를 제작하고 전기·광학적 특성은 I·V·L SYSTEM(Flat Panel Display Analysis System)을 사용하여 측정하였다.

2. 실험

본 실험은 0.15[T] 두께의 유리 기판 위에 ITO 박막이 2000[Å] 성막 되고, 표면저항이 15[Ω/□]인 ITO 유리기판을 사용하였다. 먼저 ITO 유리기판에 묻어있는 particle을 제거하기 위하여 D.I (de-ionize) water, 아세톤, 에탄올 순서로 각각 5분간 ultra sonic 처리하여 초음파 세척하였다. 이 과정이 끝나면 photoresist(PR)을 도포 후, UV에 노광하고 현상하여 원하는 ITO 전극 pattern을 형성하게 된다. 다음 공정은 PR층의 pattern을 통해 선택적으로 ITO 박막을 식각하는 WET ETCH 공정방법이다. 이 경우 liquid상태의 chemical을 사용하여 HCl : HNO₃ : D.I water = 1 : 0.08 : 1 로 혼합하여 10분간 식각 하였다. ITO 박막이 식각된 후, patterning된 ITO 위에 남아있는 PR을 stripping 한다. 그리고 RIE(Reactive Ion Etching) System을 사용하여 O₂ Plasma 표면처리를 한다. 본 실험의 공정 조건은 RF generator 주파수 13.56[MHz], ICP power 100[W], 공정압력 10[mTorr], 공정 시간 10[min], O₂ gas flow 5 ~ 20[sccm]으로 하였다. 다음 실험은 ITO 박막의 성분 변화를 EDS와 XPS로 비교 분석하였다. 이러한 분석 결과에 따라 ITO 표면의 roughness 측정은 AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하고 전기 저항은 Four-point-probe를 사용하여 측정하였다. 그리고 Multi-Evaporation System을 사용하여 진공-열 증착법으로 유기전기발광 소자를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO/TPD(25nm)/Alq₃(40nm)/Al(120nm)로 구성하였다. TPD를 정공전달층으로 사용하였고, 박막두께는 25[nm]로 일정하게 하고, 발광층으로 사용된 Alq₃는 40[nm]의 두께로 약 0.5~1.0[A/s]의 비율로 약 1×10⁻⁶[torr]정도의 진공도에

서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al전극은 1×10⁻⁵[torr]의 진공도에서 5~10[A/s]의 비율로, 120[nm]를 증착하였다. 발광면적은 마스크를 사용하여 0.3×0.3[cm]의 크기로 하였으며, 모든 측정은 DC전압에서 측정하였다. I·V·L SYSTEM을 사용하여 유기전기발광소자의 전기적 특성과 광학적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ITO 박막의 성분 분석

EDS로 Bulk 성분을 분석하고 XPS로 Surface 성분을 분석하여 ITO Thin Film의 보다 정확한 표면처리 특성을 살펴보았다. 또한 Bulk와 Surface 성분을 비교 분석하여 O 농도 변화에 따른 전도도의 변화를 예측하였다.

표 1. O₂ 플라즈마에 의한 ITO 박막의 성분 분석

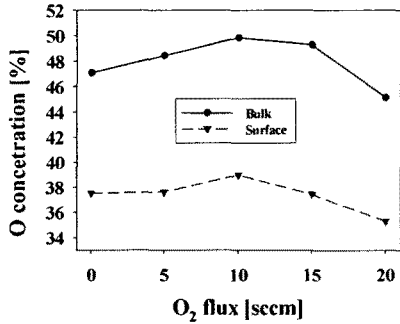
	O ₂ flux	O element content		In element content		Sn element content	
		Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]
A	none	47.08	37.507	13.37	28.449	7.08	3.225
B	5	48.44	37.616	13.42	28.363	7.10	3.203
C	10	49.82	38.966	13.35	28.556	7.06	3.239
D	15	49.26	37.425	11.78	25.051	6.02	2.763
E	20	45.12	35.285	11.39	26.473	5.95	2.820

표 1은 RIE System을 사용한 O₂ 플라즈마 시의 O₂ 유량의 변화에 따른 ITO Thin Film의 주요 성분인 O, In, Sn을 정량 분석한 것이다. In과 Sn은 O₂ 플라즈마 처리를 하면서 O₂ 유량이 10[sccm]까지 거의 변화가 없다가 15[sccm]부터 감소가 되었는데, 이것은 O₂ 플라즈마 표면 처리함으로써 10[sccm]까지는 etching되지 않다가 15[sccm]부터 조금씩 etching 되어서이다. O는 O₂ 플라즈마 처리 하면서 증가하다 15[sccm]부터 감소하기 시작하였다.

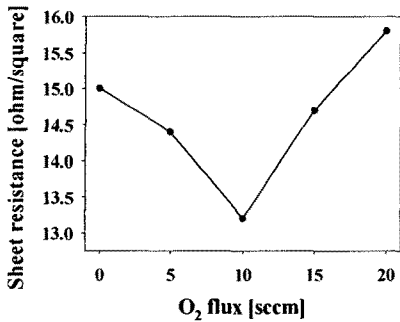
3.2 ITO 박막의 표면저항과 roughness 분석

ITO thin film의 정확한 저항을 확인하기 위하

여 Four-point-probe를 사용하여 측정하였다. 그림 2에서 보듯이 표면 저항은 O₂ 유량의 증가에 따라 감소하다가 증가하며, O 농도 변화에 반대로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO surface의 roughness는 AFM을 사용하였다.



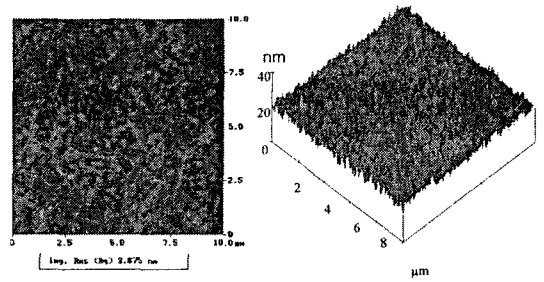
(a)



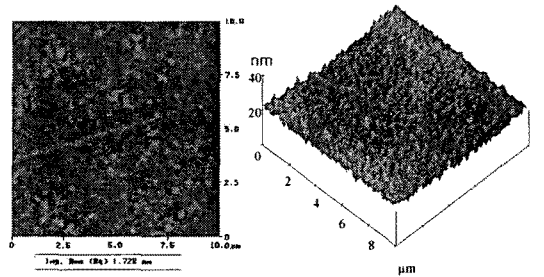
(b)

그림 2. O₂ 유량 변화에 따른 ITO Film의 (a) O의 농도와 (b) 표면 저항의 변화

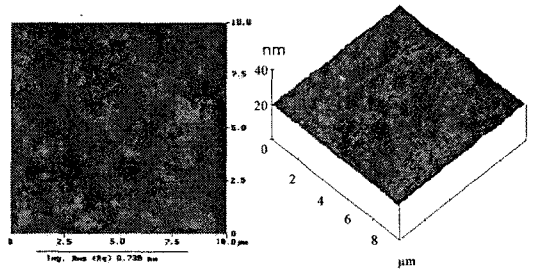
그림 3은 O₂ 플라즈마에 의한 O₂ 유량의 변화에 따른 ITO 박막의 표면을 AFM image로 나타내었다. O₂ 플라즈마의 O₂ 유량이 증가함에 따라 ITO의 surface roughness가 평탄해 지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 플라즈마 처리 시 기판 표면에 자유 라디칼을 증가시키고, 전자가 표면에 충돌하여 surface roughness가 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 그러므로 O₂ 플라즈마를 사용하여 ITO surface 처리를 하면 표면상태가 개선되고 carrier 주입이 향상됨을 알 수 있었다.



(a) None



(b) 10[sccm]



(c) 20[sccm]

그림 3. O₂ 플라즈마 처리 시의 O₂ 유량 변화에 따른 ITO film의 표면 AFM 이미지

표 2. O₂ 플라즈마 처리 시의 O₂ 유량 변화에 따른 ITO film의 표면 저항과 roughness의 변화

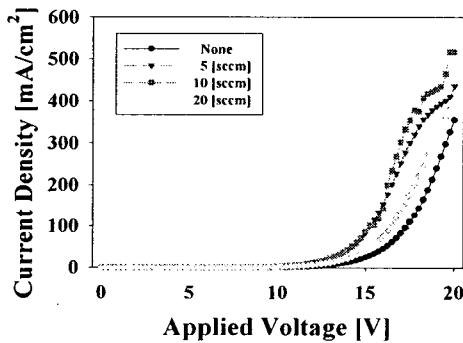
Sample	O ₂ flux [sccm]	Sheet resistance [Ω/\square]	RMS roughness [nm]
A	none	15	3.675
B	5	14.4	3.108
C	10	13.2	1.728
D	15	14.7	1.231
E	20	15.8	0.739

표 2는 O₂ Plasma의 O₂ 유량의 변화에 따른 표면저항, surface roughness의 상관관계를 나타내었다. 결과적으로 본 실험에서 O₂ 유량의 변화에 따

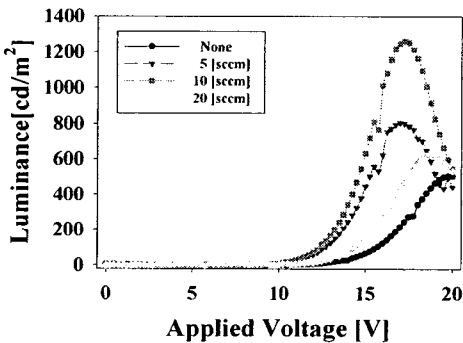
른 전기저항의 변화는 ITO thin film 성분에 존재하는 O 농도와 밀접한 관계가 있음을 확인하였고, O₂ 유량이 10[sccm]에서 최적의 공정조건임을 확인하였다.

3.3 유기전기발광소자의 전기적·광학적 특성

O₂ 플라즈마 처리된 ITO 기판을 이용하여 유기 전기발광소자를 제작하고 전기적·광학적 특성을 평가하였다. 그림 3. (a)전류-전압, (b)전압-휘도 특성에서 보듯이, O₂ Plasma로 ITO표면 처리시 10[sccm]에서 구동 전압은 감소하고 전류 밀도는 증가하였다. 휘도 역시 10[sccm]에서 가장 높은 것을 알 수 있다. 하지만 15~20[sccm]에서는 오히려 구동 전압이 증가하고, 전류밀도와 휘도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 O₂ 유량의 증가로 인해 표면이 식각되고, 표면 저항이 증가하기 때문이다.



(a)



(b)

그림 4. O₂ 플라즈마 처리된 ITO 기판을 사용한 유기 전기발광소자의 (a)전류-전압, (b)전압-휘도 특성

4. 결론

본 연구에서는 RIE System을 사용하여 O₂ 유량을 5~20[sccm]으로 변화하면서 ITO 박막을 O₂ 플라즈마 처리하였다. 이처럼 O₂ 플라즈마로 ITO 표면 처리를 하면서 O₂ 유량 차이에 따른 ITO 박막의 성분 분석을 하고, 유기전기발광소자를 제작하여 각각의 공정 조건에 따른 전기·광학적 특성을 확인하였다. ITO 박막 성분 분석을 통해 O₂ 유량이 10[sccm]일 때가 최적의 공정 조건이었으며, 유기전기발광소자 제작 후 최고의 전류 밀도, 휘도 특성 역시 10[sccm]일 때 나타났다. 따라서 개선된 ITO 전극층을 만들기 위해서는 ITO 표면 처리와 함께 박막 성분 또한 밀접한 관련이 있음을 확인하였고, 이에 따른 최적의 공정 조건을 확립하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 추진하는 IMT-2000 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Dan Lu, Yong Wu, Jianhua Guo, Guang Lu, Yue Wang, Materials Science and Engineering, B97 (2003) 141.
- [2] Y. Park, V. Choong, Y. Gau, B.R. Hsieh, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2699.
- [3] D. Braum, A.J Heeger, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1982.
- [4] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.
- [5] J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3084.
- [6] C. Geoffroy, G.Campet and J.Porter, Thin Solid Films, 202 (1991) 77.
- [7] T. Ishida, H.Kobayashi and Y. Nakato, Appl. Phys. 73 (1993) 4344.
- [8] Geeta Sanon, Raj Rup and Mansin-gh, Thin Solid Films, 203 (1991) 297.
- [9] W. K. Lee, T. Machino and T. Sungihara, Thin Solid Films, 224 (1993) 105.