

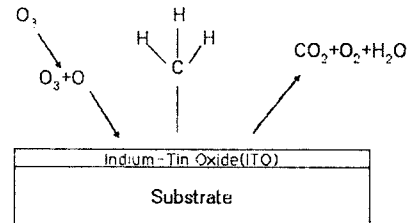
UV/O₃와 O₃로 처리된 ITO의 표면 특성과 OLED 소자 특성

김 일¹⁾, 유도현²⁾, 박구범³⁾, 육재호³⁾, 박종관³⁾, 조기선³⁾, 이덕출¹⁾
 인하대학교¹⁾, 안산공과대학교²⁾, 유한대학³⁾

Surface characteristics of ITO treated with UV/O₃-O₃ and OLED device properties

IL Kim¹⁾, D.H. You²⁾, G.B. Park³⁾, J.H. Yuk³⁾, J.K. Park³⁾, G.S. Jo³⁾, D.C. Lee¹⁾
 Inha Univ.¹⁾ Ansan Tech. Coll.²⁾, Yuhan Coll.³⁾

Abstract - In this research We investigated the effect of UV/O₃, O₃ treatments of indium-tin oxide(ITO) surface on the performance of organic light emitting devices(OLEDs). The fundamental structure of OLEDs was ITO(anode) / TPD(Hole Transport Layer) / Alq₃ / Al(cathode). We performed UV/O₃, O₃ treatments and found that both treatments enhanced the performance of OLEDs. Current-Voltage, Luminance-Voltage characteristics were measured at room temperature.



〈그림 1〉 유기오염물의 제거 메카니즘

1. 서 론

새로운 평판 디스플레이 중 하나인 OLEDs(Organic Light Emitting Diodes)는 BLU(Back Light Unit)를 필요로 하는 LCD와는 달리 자체발광 형이므로 소비전력 측면에서 매우 유리하다. 또한 넓은 시야각, 대조비, 밝기가 우수할 뿐만 아니라 종이처럼 말거나 접을 수 있는 Flexible 디스플레이 이라도 응용이 가능하다는 장점으로 여러 디스플레이 업계에서 OLEDs의 실용화에 박차를 가하고 있으며 집중적인 연구개발 투자가 이루어지고 있다.

이러한 유기 발광 소자에 대한 연구는 주로 소자의 효율(eficiency) 및 수명(lifetime)의 향상에 집중되어지고 있다[1]. 유기 발광물질과 전극사이의 계면상에서의 전하 주입 특성이 발광소자의 양자효율 및 구동전압에 가장 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 수명에도 중요한 영향을 미친다는 것이 알려져 있다. 따라서 이러한 계면 특성을 향상 시키는 연구가 많이 진행되어져 왔다. ITO기판의 경우, 다양한 표면처리 방법에 의해서도 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. ITO기판의 표면처리 방법에는 화학적 표면처리 방법인 RCA, Aqua regia와 O₂ Plasma, UV/O₃등의 방법이 있다[2-4]. 이 중 UV/O₃를 이용한 건식 세정방법은 반도체 웨이퍼를 포함한 여러 분야에서 플라즈마 표면처리 공정의 문제점인 streamer나 arc의 발생을 원천적으로 제거함으로써 기판에 별다른 손상 없이 정밀 세정이 가능하며 다른 건식 세정에 비해 장점을 가지고 있어 널리 사용된다.

본 연구에서는 UV/O₃와 O₃ Generator를 사용하여 표면 처리된 ITO와 미처리한 ITO에 TPD와 Alq₃ 및 Al 박막을 차례로 증착시켜 제작한 OLEDs 소자의 발광효율에 미치는 영향을 I-V특성과 휘도 측정을 통하여 조사하였다.

2. 본 론

2.1 ITO의 표면 처리

본 실험에서 사용한 ITO 기판은 삼성 코닝사의 20Ω/mm²의 저항을 갖는 ITO를 사용하였으며 소자 제작에 이용된 ITO 전극은 2mm로 직접 patterning 하여 wet etching 방법을 사용하여 식각하였다. 식각과정이 끝난 ITO기판은 증류수로 행구어 낸 후 알콜, 아세톤, decorex, D.I. water순서로 각 5분간 초음파 세척을 하였다. 초음파 세척까지 마친 ITO를 질소건조를 이용하여 건조시킨 후 각각의 시편을 UV/O₃와 O₃로 표면처리를 하였다. UV/O₃와 O₃ 표면처리는 초음파 세척 후에도 ITO 표면에 잔존해 있는 유기물을 효과적으로 제거하여 OLEDs의 효율을 향상시킬 수 있다.

UV cleaning 박스는 저압 수은 램프에서 UV가 조사 되도록 자체 제작한 장비를 사용하였고 주된 파장으로는 253.7nm의 파장을 갖는다. 저압 수은 램프에서 조사되는 UV강도는 거리에 따라 급속히 감소하므로 시편과의 거리를 1cm 정도로 유지될 수 있도록 설치하였으며 ITO 기판을 각 30초, 1분, 3분으로 나누어 UV/O₃ 표면처리를 하여 비교하였다. O₃ generator는 OKANO Works. 사의 EO-302를 사용하고 발생한 O₃가 세정 과정을 거친 ITO 표면과 효과적으로 반응할 수 있도록 아르곤을 이용하여 Box를 제작하였으며 마찬가지로 30초, 1분, 3분으로 나누어 표면처리를 하였다.

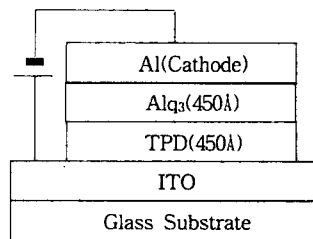
저압수은 램프에서 생성되는 UV의 주요 파장은 184.9nm와 253.7nm이다. 이중 184.9nm는 산소에 흡수되어 오존을 형성하며, 253.7nm는 오존과 유기물에 흡수되어 발생기 산소의 생성과 유기물 분해의 기능을 나타내고, 분해된 유기물과 생성된 오존 및 발생기 산소와의 반응을 통하여 유기성 오염물의 제거가 이루어진다[5]. UV/O₃에 의한 유기물 오염의 세정과정을 도식적으로 그림 1에 나타내었다.

2.2 OLEDs 소자의 제작

표면처리를 한 이후의 ITO기판은 진공 열 증착법을 사용하여 소자를 제작하였다. 기판과 단광체의 증발 온도는 각각의 열전대에 의해서 온도를 검출하여 PID온도 조절기(한영전자, HY-P100과 DX 4)를 사용하여 제어하고 증발 속도는 수정 진동자 막 두께 측정장치(Maxtek, TM-103R)를 증발된 가까운 쪽에 위치시켜 단광체의 증발 속도를 관찰하였다.

본 실험에서 사용된 시료는 대표적인 정공 수송층으로 사용되는 물질인 N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4-4'-diamine(TPD)을 사용하였다. 정공 수송층으로 사용되는 TPD는 정공전달이 좋은 물질이며 C₃₈H₃₂N₂(분자량=516.69g)의 분자구조를 가지는 흰색의 분말 형태이며 양극으로부터 정공의 주입을 원활하게 하므로 효율을 향상시킨다. 그리고 발광 물질로 사용된 물질은 현재까지 개발된 물질 중 가장 발광 특성이 우수한 녹색 저분자 물질인 Tris-(8-hydroxy-quinolinate)aluminium(Alq₃)을 사용하였다. 그리고 ITO를 양극으로 Al을 음극으로 사용하였다.

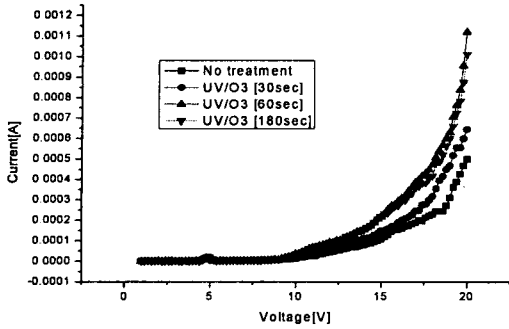
이렇게 제작한 소자의 구조는 ITO(Anode)⇒TPD(450Å)⇒Alq₃(450Å)⇒Al(Cathode)순으로 제작하였으며 Hole Transport Layer인 TPD의 박막두께는 450Å으로 일정하게 하고, 발광층으로 사용되는 Alq₃는 가장 좋은 V-I특성과 휘도 특성을 갖는 증착 속도인 1.5Å/s의 증착속도로 450Å의 두께로 증착하였다[6]. TPD와 Alq₃는 동일 챔버 내에서 약 1×10⁻⁶ Torr 진공도를 확인한 후 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al 역시 1×10⁻⁵ Torr 진공도에서 증착하였다. 시편의 발광 면적은 2mm × 2mm로 4mm²의 크기에서 발광하도록 제작하였다. 그림 2는 본 연구에서 제작한 소자의 구조를 도식적으로 나타낸 것이다.



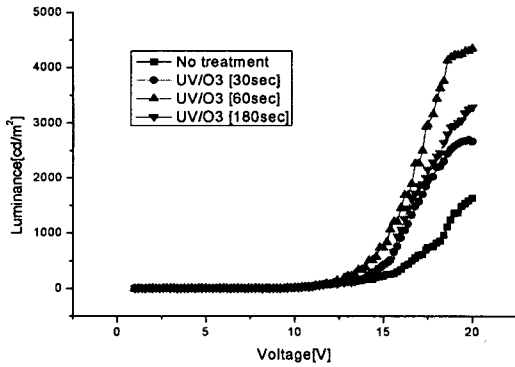
〈그림 2〉 OLEDs의 구조

2.3 OLEDs 소자의 특성 평가

앞서 설명한 대로 소자를 제작한 후에 본 연구에서는 전기발광 측정을 위해 발광 소자를 제작한 전압-전류-휘도 특성을 살펴보았다. 전압-전류-휘도 특성은 Source Measurement Unit(SMU:Keithley, model 2400)와 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정 시스템은 PC와 SMU를 GP-IB 인터페이스를 통하여 두 단자를 시편의 두 전극에 각각 연결하여, Labview 프로그램을 이용하여 전압을 0.2V/0.5sec로 단계적으로 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RS-232C에 의해 PC와 연결하여 전압-전류-휘도를 동시에 측정할 수 있는 환경을 조성하여 1[V]부터 20[V] 사이의 전압을 인가하면서 전류와 휘도를 측정하였다.



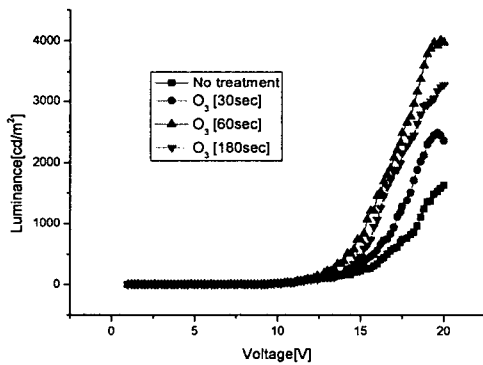
(a) V-I 특성 곡선



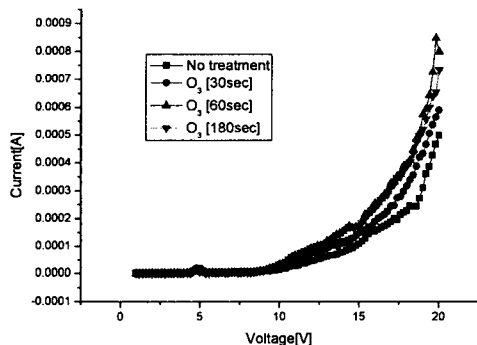
(b) V-L 특성 곡선

<그림 3> UV/O3 처리시간에 따른 OLED V-I-L 특성 곡선

UV/O3 처리에 의한 OLEDs의 전압-전류 특성곡선과 전압-휘도특성곡선을 각 <그림 3>에 나타내었다. 습식세정을 거쳐도 잔존해 있는 유기오염물에 의해 미처리한 소자보다는 UV/O3 처리를 한 소자가 더 나은 특성을 보였다. 측정결과 (a) 전압-전류, 그림 (b) 전압-휘도 특성에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제작한 시편의 경우 ITO 기판을 UV/O3로 처리 시 구동전압이 조금 감소하고, 전류와 휘도가 증가하였다. UV/O3 처리 시간은 60초일 때가 30초나 180초보다 더욱 특성이 좋은 것을 볼 수 있다.



(a) V-L 특성 곡선



(b) V-I 특성 곡선

<그림 4> O3 처리시간에 따른 OLED V-I-L 특성 곡선

O₃ 처리에 의한 OLEDs의 전압-전류 특성곡선과 전압-휘도특성곡선을 <그림 4>에 나타내었다. 미처리 소자보다는 개선된 특성을 보이지만 UV/O3 처리를 한 소자보다는 전류의 전도면이나 발광특성에서 안 좋은 특성을 보였다.

3. 결 론

본 연구에서는 OLEDs 소자의 양극으로 주로 사용되는 ITO의 표면에 여러 단계의 습식 세정을 거치는 과정 중에 생길 수 있는 유기물이나 세정 후에도 잔존해 있는 유기물들을 UV/O3와 O₃을 통하여 제거한 후 그 위에 정공 수송층으로 사용되는 TPD와 녹색 발광 물질인 Alq₃를 진공 증착법을 이용하여 증착을 시킨 후 음극으로는 Al을 진공 증착법을 이용하여 증착을 시킨 소자를 만든 후에 ITO에 UV/O3 와 O₃ 처리를 한 것과 하지 않은 소자를 분석해 보았다.

양극인 ITO 기판의 UV/O3 나 O₃에 의한 표면 처리는 만들어진 소자의 구동전압을 낮아지게 하고 휘도는 증가시켜 OLEDs 소자의 효율을 향상 시킨다. UV/O3의 처리 시간은 1분 정도로 하였을 때가 가장 좋은 소자 특성을 나타내었다. UV/O3로 표면처리시 발생하는 O₃와 ITO 표면의 화학결합이 탄소분출물과 반응하면서 표면에 흡착되어 있던 탄소를 제거하여 일함수가 약간 증가하고 ITO 표면의 O₂ 이온의 주입으로 전하밀도가 감소하여 ITO 표면의 전도도를 감소시킨다. 이로 인해 정공주입이 증가하게 되고 Hole-Electron Pair가 증가하면서 발광효율이 좋아지게 된다[7]. UV/O3로 1분 처리를 한 소자와 처리를 하지 않은 시료를 비교해 보면 처리를 한 소자가 처리를 하지 않은 소자에 비해 구동전압이 낮아질 뿐 아니라 휘도는 약 2.5배 정도(1630cd:4350cd) 증가하였다.

UV/O3와 O₃ 표면처리를 한 소자를 비교해 보면 O₃로 처리한 소자가 UV/O3에 비해 좋지 않은 특성을 보인다. 휘도는 O₃ 3980cd와 UV/O3 4350cd 정도로 O₃로 표면처리를 하여 제작한 소자가 대략 10퍼센트 정도 효율이 떨어졌다. 하지만 발생하는 오존의 농도라던가 조금 더 알맞은 조건을 맞출 수 있다면 더 나은 실험 결과를 얻을 수 있으리라 본다.

본 논문은 산업자원부에서 시행하는 대한전력연구원 육성·지원 사업에 의해 작성되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] S.A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P.J. Brock, and J. C. scoott, "polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance", Appl. Phys. Lett. 70, Vol. 70, No. 16, p. 2067, 1997
- [2] 양기성 기병상, 김두석, 신준규, 권영수, "ITO 기판의 산소 플라즈마 표면처리에 의한 OLED의 전기적 광학적 특성에 관한 연구", 대한전기학회논문지 54C권, 1호, p. 8, 2005
- [3] S. Jung, N.G. Park, M.Y. Kwak, B.O. Kim, K.H. Choi, Y.J. Cho, Y.K. Kim, Y.S. Kim, "Surface treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting diodes", Optical Materials, Vol. 21, p. 235, 2002
- [4] J.S. Kim, M. Granstrom, R.H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast and F. Cacialli, " Indium-tin oxide treatments for single and double-layer polymeric light-emitting diodes; The relation between the anode physical, chemical, and morphological prproperties and the device performance", Journal of Applied Physics, Vol. 84, p. 6859, 1998
- [5] 이경우 외 6인, 한국진공학회지., "in-line XPS와 AFM을 이용한 유기물의 UV/Ozone 건식세정 과정연구, Vol. 4, No. 3, p. 261-269, 1995
- [6] 김원중 외 5인 "Alq₃의 증착속도에 따른 유기발광 소자의 발광특성" 대한전기학회 전기물성응용부분회 추계학술대회 논문집 p154-156, 2005
- [7] W. Song, S.K. So, D. Wang, Y. Qiu, and L. Cao, "Angle dependent X-ray photo emission study on UV-Ozone treatment of indium tin oxide", Applied Surface Science, Vol. 177, No. 3, p. 158, 2001