

산소 플라즈마로 처리한 ITO(Indium-Tin-Oxide)에 대한 일함수 변화

김근영 · 오준석 · 최은하 · 조광섭 · 강승언 · 조재원†

광운대학교 전자물리학과
(논문접수일 : 2002년 7월 2일)

Changes in Work Function after O-Plasma Treatment on Indium-Tin-Oxide

Geun Young Kim, Jun Seok Oh, Eun-Ha Choi, Guangsop Cho, Seung Oun Kang, and Jaewon Cho†

Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 2, 2002)

요 약

Indium-Tin-Oxide(ITO)에 대해 산소 플라즈마 처리를 한 후 일함수에 대한 변화를 γ -집속 이온빔을 사용하여 조사하였다. ITO의 표면이 산소 플라즈마 처리를 보다 많이 경험할수록 표면저항이나 일함수는 높아졌다. Auger 전자 분광법을 이용해 표면의 화학적 분석을 해본 결과 산소는 증가한 반면 주석은 감소하였다. 표면 일함수와 표면 저항의 증가는 ITO 표면에서의 산소와 주석의 변화와 관계가 있는 것으로 여겨진다.

Abstract

The change in work function was studied on Indium-Tin-Oxide(ITO) surface after O-plasma treatment using γ -Focused Ion Beam(γ -FIB). As the surface of ITO experienced more O-plasma treatment, both the surface resistivity and the work function got higher. Auger Electron Spectroscopy identified the increase of oxygen as well as the decrease of Sn. The rise of work function and surface resistivity is considered to be due to the change in oxygen and Sn on the surface of ITO.

1. 서 론

Indium-Tin-Oxide(ITO)는 넓은 띠틈(3.5-4.3 eV)을 가진 축퇴된 반도체이다. [1,2] 높은 전기 전도도와 가시광선 영역에서의 높은 투과성으로 인해 발광소자나 액정표시장치 그리고 태양전지 등과 같은 광소자 및 광전소자의 양극 물질로 널리 이용되어져 왔다. [3-5] 지난 십여년 동안 유기 발광소자(Organic Light Emitting Diode : OLED)는 저가의 완전 컬러 평면 표시소자의 가능성으로 인해 많은 관심의 대상이 되어왔다. OLED는 ITO 양극/유기물/금속접합

이라는 전형적인 구조를 가지고 있기 때문에 ITO 양극과 유기물 층과의 사이에 계면 장벽이 형성되어진다. 이 장벽은 ITO로부터 유기물 층으로의 정공 주입과 결과적인 OLED의 발광효율에 영향을 미친다. [6] ITO의 일함수 증가는 계면 장벽을 낮추기 때문에 ITO의 일함수를 변화시키고 전반적인 OLED의 동작 효율을 향상시키기 위한 방법으로 다양한 접근이 이루어져왔다. [7-12] 본 연구에서는 산소 플라즈마를 이용하여 ITO 표면의 성질을 변화시키고자 하며 그 결과 나타나는 일함수의 변화는 γ -집속 이온빔(γ -Focused Ion Beam : γ -FIB)을 이용하여

† E-mail : surface@daisy.kwangwoon.ac.kr

분석하였다. 그리고 플라즈마 처리와 관련한 ITO 표면의 화학적 조성은 Auger 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy:AES)을 이용하여 조사하였다.

2. 실험

본 연구의 실험을 위하여 유리 기판 위에 120nm 두께로 성장된 ITO 박막을 사용하였다. 이 투명 박막의 면저항은 $18 \Omega/\square$ 이었다. 산소 플라즈마 처리를 하기이전에 ITO 박막의 표면으로부터 유기 오염 물질을 제거하기 위해 화학 용매를 사용한 습식 표면 처리를 하였다. 이 습식 처리는 다음과 같은 단계로 이루어 졌다. 1. TriChloroethylene(TCE) 유기 용매 속에서 5분간의 초음파 세척 후 다시 5분간의 탈이온수 세척. 2, 3. 각기 아세톤과 메탄올을 이용하여 1의 과정과 같은 작업. 마지막으로 고순도의 질소 가스를 이용하여 건조 작업을 하였다. 전술한 습식 처리 후 RF(13.56 MHz) 산소 플라즈마를 이용하여 ITO 박막의 표면 성질을 변화시키는 처리를 하였다. 플라즈마 처리는 50 W의 RF 출력으로 각기 2분, 5분, 그리고 10분 동안 상온에서 이루어 졌는데, 공정 압력을 100 mtorr로 유지한 채 10 sccm의 Ar 가스로 희석된 10 sccm의 산소 가스를 이용하여 ITO 표면을 활성화 시켰다. 두께와 면저항은 각각 α -step과 four-point probe를 이용하여 측정하였다. 또한 2 keV 빔 에너지를 가진 AES를 이용하여 ITO 표면의 화학적 조성을 분석하였다.

그림 1에서는 본 실험에 사용된 ITO 박막의 2차 전자방출계수(γ)와 일함수(ϕ_w)를 측정하기 위한 γ -FIB 장치에 대한 개요를 보여주고 있다. 불활성 기체(He, Ne, Ar, and Xe)는 텅스텐 필라멘트로부터 방출되는 열전자와의 충돌로 인해 이온화가 이루어 지며 이렇게 발생된 이온은 다시 양극에 가해진 전압에 의해 가속되어진다. Einzel 렌즈에 의해 집속된 이온빔은 ITO 표면을 때리고 그 결과 2차 전자를 생성시킨다. Auger 중성화 과정의 전위 방출(Potential emission of Auger neutralization mechanism)에 의하면 2차 전자 방출 계수는 입사하는 이온의 운동에너지와 무관하게 거의 일정한 값을 유지하는 반면 불활성기체의 이온화 에너지(E_i)와 일차 종속 관계에 있다.

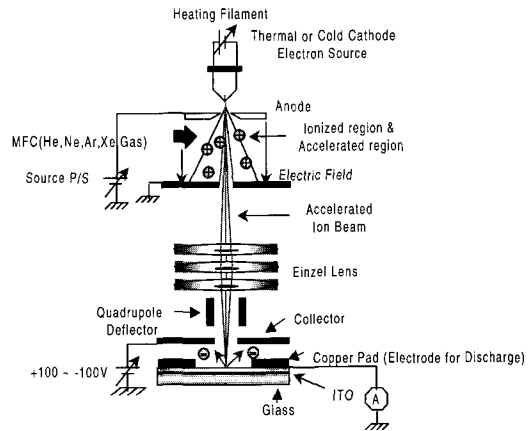


그림 1. 2차 전자방출계수(γ)와 일함수(ϕ_w) 측정을 위해 이 연구에서 사용한 γ -FIB 장치의 개요도.

Auger 중성화 과정으로 부터 2차 방출전자의 최대 운동 에너지는 다음과 같은 관계식에 의해 주어짐을 알 수 있다. [13]

$$E_k^{max} = E_i - 2\phi_w \quad \text{또는} \quad \phi_w = (E_i - E_k^{max})/2$$

2차 전자방출이 없다는 것은 즉 $\gamma=0$ 임을 의미하고 이것은 다시 $E_k^{max}=0$ 을 의미한다. 그러므로 일함수는 $\gamma=0$ 혹은 $E_k^{max}=0$ 일 때 윗 식의 관계로부터

$$\phi_w = E_{i0}/2$$

이고 여기서 E_{i0} 는 $\gamma=0$ 혹은 $E_k^{max}=0$ 일 때의 이온화 에너지를 뜻하며 여러 불활성기체에 대한 γ 와 E_i 의 관계를 바깥늘림하여 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 ITO 박막이 산소 플라즈마에 노출되었을 때 박막의 면저항과 두께의 변화를 보여주고 있다. 노출 시간이 늘어남에 따라 박막은 얇아졌으며 면저항은 증가하였다. 산소 플라즈마 처리 전후한 AES 스펙트럼의 변화에 대한 비교는 그림 2에 나타나 있는데, 이 경우 각 스펙트럼은 In 봉우리(peak)를 기준으로 하였다. 산소와 주석의 경우 봉우리 데 봉우리 높이(peak-to-peak height)는 약간의 변화를 보여주었는데 이것은 ITO 표면에서의 원자

표 1. 산소 플라즈마 처리를 전후한 ITO 박막의 두께와 면저항.

Sample	Thickness (Å)	Surface resistivity(Ω/□)
Before O-plasma treatment	1200	18.25
O-plasma treatment(2 min)	1160	19.09
O-plasma treatment(5 min)	1090	19.35
O-plasma treatment(10 min)	1060	19.65

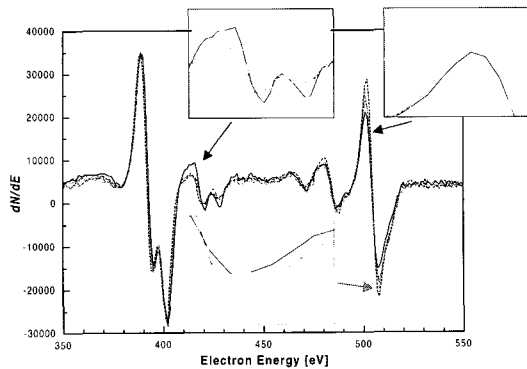


그림 2. 산소 플라즈마 처리를 전후한 AES 스펙트럼. 스펙트럼은 In 봉우리를 기준으로 하여 비교되어졌다.(— : 플라즈마 처리 전, - · - · : 플라즈마 처리 2분, — · — : 플라즈마 처리 5분, ... : 플라즈마 처리 10분)

농도가 변했음을 의미하고 있다. 주석의 경우 48.9-60.0%정도의 감소를 보인 반면 산소는 18.4-37.5%의 증가를 보여주고 있다.

ITO 즉, 주석이 도핑된 In_2O_3 는 가시광선 영역에서 투명한 전도성 반도체인데 그것의 높은 전기 전도도는 In_2O_3 내에 있는 산소 빈자리와 주석과 같은 도핑된 불순물에 기인한다. 면저항은 박막 내에 있는 자유 운반자 밀도에 의해 결정되어지므로 ITO의 면저항은 박막 내의 주석이나 산소의 화학적 상태에 밀접하게 관련되어있다. 주석과 산소의 표면 농도의 변화를 보여주고 있는 AES 결과는 산소 플라즈마 처리 후의 표면 저항의 증가를 설명해주고 있다. 주석 농도의 감소는 곧 주개(donor)의 감소를 의미한다. 그리고 플라즈마 처리 후 산소 농도의 증가는 표면이 더욱 더 화학양론적 In_2O_3 에 접근함을 의미하는데 이것은 산소 빈자리에 기인하는 자유 운반자의 감소라는 결과를 초래하게 된다. 그러므로

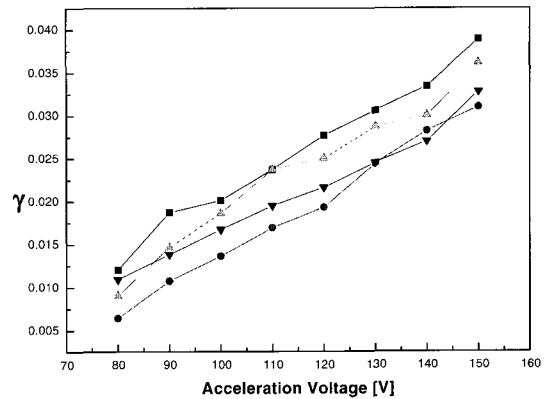


그림 3. 2차 전자 방출 계수(γ)와 양극에 가한 이온 가속 전압과의 관계(Xe 기체를 사용)(■ : 플라즈마 처리 전, ● : 플라즈마 처리 2분, ▲ : 플라즈마 처리 5분, ▼ : 플라즈마 처리 10분)

산소 플라즈마 처리 후 면저항의 증가는 ITO 박막 내에 있는 자유 운반자 밀도의 감소로 인한 결과라고 생각되어진다.

그림 3에서 보듯이 2차 전자 방출 계수(γ)는 양극에 높은 전압을 가해 이온이 큰 에너지를 가짐에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러나 앞서 이야기 한 바와 같이 γ 값은 전위 방출 과정에서는 입사하는 이온의 운동에너지와 무관하다. 이것은 전위 방출 뿐만 아니라 운동 방출도 2차 전자 방출에 관여하고 있다는 것을 의미한다. [14] 또한 산소 플라즈마 처리는 ITO 표면에서의 γ 값을 작게 하였으며 그 감소의 정도는 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 감소하는 결과를 보여주었다.

E_{10} 와 결과적인 ITO 박막의 일함수 ϕ_w 는 그림 4에서 보인 바와 같이 여러 기체에 대한 γ 와 E_0 의 관계를 바깥늘림 함으로써 결정되어 질 수 있다. 표면 처리에 따른 일함수의 변화는 표 2에 요약되어 있다. 몇 가지 이유를 들어 산소 플라즈마 처리 후 일함수의 증가를 설명할 수 있다. 그 첫 번째 가능성은 ITO 표면층에 형성된 표면 쌍극자에 기인한 쌍극자 마당으로부터 오는 진공 준위 이동이다. [15] 표면에 새로운 중인 O-이온이 생기고 이것들은 ITO 전도띠에 있는 자유 전자를 물리친다는 것이 가능하게 되며 이로 말미암아 표면 비움 영역(depletion region)이 생기고 그 결과 진공 준위 이동을 낳게

표 2. 산소 플라즈마 처리를 전후하여 γ -FIB로 측정한 일함수

Sample	Work function (acceleration voltage=100 eV)
Before O-plasma treatment	4.53(eV)
O-plasma treatment(2 min)	4.74(eV)
O-plasma treatment(5 min)	5.02(eV)
O-plasma treatment(10 min)	5.51(eV)

된다. 두 번째 가능한 이유는 표면 상태이다. 플라즈마 처리는 많은 수의 표면 결함을 야기할 수 있는데 이것은 띠간격 내에서의 국소 에너지 준위인 표면 상태를 형성시킨다. 이러한 표면 상태는 전자를 잡게되고 그 결과 페르미 준위를 띠간격의 중간으로 끌고 오게 된다. 따라서 진공 준위 이동과 표면 상태는 표면에서의 띠를 휘어지게 만드는 결과를 낳게된다. [16] 세 번째 가능성은 페르미 준위 이동이다. 앞서 말한 바와 같이 면저항의 증가는 자유 운반자의 감소와 관계 있는데 이것은 페르미 준위를 낮추게 하는 결과를 가져온다. 위에서 언급한 가능성들은 결국 일함수의 증가를 가져온다고 생각되어진다. 산소 플라즈마 처리 후 일함수의 증가는 또한 ITO 박막으로부터 전자가 탈출하는 것을 어렵게 만들 것이며 그 결과 그림 4에서 보는 바와 같이 γ 값의 감소로 이어질 것이다.

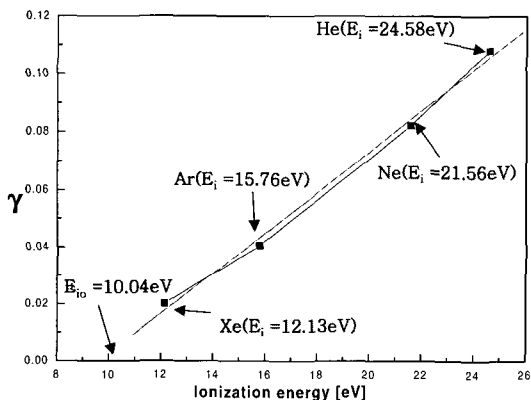


그림 4. 2차 전자 방출 계수(γ)와 이온화 에너지와 (E_i)의 관계. 이온의 에너지는 100 eV였으며 ITO 박막은 5분간 산소 플라즈마로 처리되었다.(■ : γ 와 여러 불활성기체에 대한 이온화 에너지와의 관계)

4. 결 론

요약하면 ITO 표면에 대한 산소 플라즈마 처리는 AES에서 확인한바와 같이 주석과 산소의 농도를 변화시켰다. 이것은 플라즈마 처리 후 자유 운반자 밀도의 변화와 아울러 결과적인 면저항의 증가를 의미한다. 일함수의 증가는 표면 쌍극자 마당과 표면 상태에 기인한 진공 준위 이동, 그리고 자유 운반자 밀도의 감소로 인한 페르미 준위 이동에 그 원인이 있다고 생각한다. 2차 전자 방출 계수(γ)는, 플라즈마 처리 후 작아졌는데 이것은 일함수의 증가의 결과로 믿어진다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. C. C. Fan and F. J. Bachner, *J. Electrochem. Soc.* **12**, 1719 (1975).
- [2] I. Hamburg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *App. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [4] S. Kobayashi, H. Hori and Y. Tanaka, *Handbook of Liquid Crystal Research*, eds. P.J. Collings and J.S. Patel (Oxford University Press, New York, 1997) Chap. 10, p. 415.
- [5] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [6] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [7] F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto and S.Z. Weisz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2741 (1997).
- [8] K. Furukawa, Y. Terasaka, H. Ueda and M. Matsu-mura, *Synth. Mat.* **91**, 99 (1997).
- [9] C. W. Wu, C.I. Wu, J.C. Strum and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348 (1997).
- [10] J. S. Kim, R. H. Friend and F. Lacialli, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3084 (1999).
- [11] S. K. Ko, W. K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung

- and C.F. Kwong, Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process **68**, 447 (1999).
- [12] S. F. J. Appleyard and M. R. Willis, Opt. Mater. **9**, 120 (1998).
- [13] E. H. Choi, J. Y. Lim, Y. G. Kim, J. J. Ko, D. I. Kim, C.W. Lee, G. S. Cho, J. Appl. Phys. **86**, 6525 (1999).
- [14] N. N. Petrov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. (English Transl.) **26**, 1350 (1962).
- [15] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn and J. Schwartz, J. Appl. Phys. **87**, 572 (2000).
- [16] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A. M. Hor and H. Aziz, Appl. Phys. Lett. **78**, 2595 (2001).