

論文2002-39SD-9-1

# Indium tin oxide 기판의 표면처리에 따른 유기 발광다이오드의 특성

(Performance of Organic light-emitting diode by various surface treatments of indium tin oxide)

金 宣 赫 \* , 韓 正 桓 \*\*

(Sun Hyuk Kim and Jeong Whan Han)

## 요 약

유기 발광 다이오드를 위한 indium tin oxide (ITO) 기판을 여러 가지로 방법으로 표면처리를 하고 이에 따른 atomic force microscopy (AFM)에 의한 morphology의 변화와 표면에서 변화된 원소들의 조성비를 Auger electron spectroscopy (AES)분석에 의하여 조사하였다. 또한 이 기판을 사용하여 초고진공 분자선 증착방법에 의하여 유기 발광다이오드를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 그 결과 산소플라즈마으로 표면 처리한 ITO 기판 위에 제조된 organic light-emitting diode (OLED)소자의 특성이 향상되었다. 그것은 AES의 분석에 의하면 ITO 표면의 오염된 탄소가 제거되고 ITO의 일함수가 증가되어 정공이 유기물 층으로 용이하게 주입한 결과로 판단된다.

## Abstract

We have done various treatments of indium tin oxide (ITO) surface for organic light-emitting diodes (OLEDs), and investigated the surface states by different surface treatments using atomic force microscopy (AFM) and Auger electron spectroscopy (AES). We have fabricated OLEDs deposited by ultra-high vacuum molecular beam deposition system and studied the characteristics of the OLEDs. We have observed the dramatical improvement of the performance of OLEDs fabricated on ITO substrates treated by O<sub>2</sub> plasma compared to ones treated by the other surface cleaning methods. These results come from the fact that the O<sub>2</sub> plasma treatment reduces the carbon contamination of ITO surfaces and increases the work function of ITO.

**Key Word** : Organic light-emitting diodes(OLEDs), luminance efficiency, external quantum efficiency, ultra-high vacuum molecular beam deposition, Auger Electron Spectroscopy

## I. 서 론

Indium-tin-oxide (ITO)는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 5%~15%정도로 Sn이 doping된 대략 3.5eV~4.5eV 정도의 에너지 띠 간격을 지니는 n형 반도체로 전도성이 좋은 재료이다.<sup>[1]</sup> 이 재료는 가시광선 모두를 투과하므로 유기 발광 diode(organic light-emitting diodes : OLEDs) 소자의 투명 양극(anode)으로 널리 사용되고 있다. 가장 기본적인 OLED 소자의 구성은 양극(anode)인 ITO와 음

\* 學生會員, 世宗大學校 電子工學科

(Dept. of Electrical Eng., Sejong Univ.)

\*\* 正會員, 世宗大學校 電子工學科

(Dept. of Electrical Eng., Sejong Univ.)

※ 본 과제는 정보통신부 대학 IT 연구센터 지원사업으로 수행된 결과입니다.

接受日字:2002年5月2日, 수정완료일:2002年8月13日

극인 금속 Al 사이에 정공의 수송층과 발광층이 차례로 삽입된 구조로 되어 있다. 최근에 평판 정보표시장치로 이러한 OLED 소자를 이용하기 위하여 OLED 소자의 효율을 높이고 저전압에서 작동하여 오랜 수명시간을 갖도록 하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. OLED 소자의 효율을 높이기 위한 여러 가지 방안 중의 한 방안이 양극으로 사용되는 ITO에서 유기물 층으로 정공을 용이하게 주입하는 것이다. 그렇게 해 줌으로서 유기소자가 저전압에서 구동되어 좀 더 안정적으로 작동되며 소자의 수명을 길게 해 줄 뿐만 아니라 많은 전하 주입에 따른 발광 효율을 높일 수 있다. 이때 정공주입을 용이하게 해주는 한가지의 방법으로는 ITO 표면을 적절하게 표면처리를 해 줌으로서 ITO의 일함수 또는 Fermi 준위를 변화시키는 것이다. 즉, ITO의 일함수가 커지도록 변하면 유기물 층으로의 에너지 장벽이 작아지게 되어 정공의 주입이 용이해진다. 지금까지 많은 연구진들은 ITO 표면을 여러 가지 방법으로 표면 처리를 하여 ITO의 일함수에 대한 변화를 보고하였다. ITO 표면을 용매로 탈지 세척한 후에 aquaregia 처리,<sup>[2]</sup> UV-ozone 처리,<sup>[3,6]</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리,<sup>[4]</sup> 가열 처리,<sup>[5]</sup> Ar<sup>+</sup> plasma sputtering 처리,<sup>[6-8,12]</sup> O<sub>2</sub> plasma 처리<sup>[7-12]</sup> 등이었다. 이 중에서 용매를 사용하여 탈지한 후에 적당한 조건 아래에서 산소 plasma 처리하는 것이 가장 효과적이라는 사실이 일반적으로 인정되고 있다. 그러나 ITO의 일함수의 변화가 산소 플라즈마를 통하여 어떠한 기구(mechanism)에 의하여 변화가 일어나는지는 여러 가지로 설명되고 있다. ITO 표면처리 후에 ITO 표면을 구성하고 있는 In, Sn, O, 그리고 오염된 C 원소 등의 조성비 변화가 서로 다르게 보고되고 있으며, 이에 따라서 일함수가 변화하는 기구도 다르게 보고되고 있다. oxidation에 따른 쌍극자(dipole)의 형성,<sup>[7]</sup> 에너지 띠 구부러짐 현상(band bending),<sup>[8]</sup> 주계 자리(site)의 감소로 인한 페르미(Fermi) 준위의 변화<sup>[9,11,12]</sup> 등의 여러 가지 모델로 설명하고 있다.

우리 실험실에서는 ITO 기판을 몇 가지의 서로 다른 방법으로 표면 처리하고 이것을 AFM으로 표면의 거칠음 정도와 AES으로 표면 원소의 화학적 조성비의 변화등을 조사하였다. 또한 표면 처리한 ITO 기판을 사용하여 초고진공 분자선 증착 방법으로 OLED 소자를 직접 제작하였다. 특히 단순히 용매로 탈지 세척한 ITO 기판과 산소 마이크로파 plasma로 처리된 ITO 기판을 사용한 소자들의 I-V 곡선, 휘도, 발광효율 및 외부양자효율등을 조사하였다. 이 결과를 이용하여 소

자 성능의 향상과 ITO 기판 표면을 구성하는 원소의 화학적 조성비의 변화 관계를 조사하였다.

## II. 실험방법

우리 실험에서 OLED 소자를 제작하기 위하여 사용된 ITO 기판은 삼정전자에서 제공받은 것으로 유리화 SiO<sub>2</sub> 위에 ~1500Å 정도로 얇게 증착된 인듐 옥사이드에 주석이 도핑된 (tin-doped indium oxide) 박막으로 면저항은 대략 18~20(Ω/□) 정도이다. 이 기판은 다음과 같은 방법으로 탈지 세척(cleaning)하였다. 우선 온도 60°C의 용매(solvent)들로 초음파 세척기를 사용하여 각각 10분간 기판 표면의 유기물 등을 제거하였다. 이때 사용되었던 용매는 반도체용(semiconductor grade) trichlorethylene (TCE), 아세톤 (acetone), 에탄올 (ethanol) 등이었다. 유기물을 제거한 후에 3차 증류수(de-ionized water)으로 헹구고(rinsed), 즉시 고순도의 질소 가스(dry nitrogen gas)로 건조를 시켰다. 이러한 과정이 끝난 기판은 일반 가정에서 사용하는 전자레인지(microwave oven)를 개조하여 만든 산소 마이크로파 plasma reactor 장치를 이용하여 표면처리를 하였다. 이때 마이크로웨이브의 진동수는 2.45GHz이고 가스 주입량은 10sccm, 전력(power)는 700W, 처리시간은 15분이었다. 한편 질소 가스로 기판을 건조시킨 후에 깨끗한 오븐 속에서 30분 동안 150°C로 가열하였다.

이런 과정으로 처리된 ITO 기판의 표면의 morphology 또는 roughness 분석을 위하여 Park Instrument 회사의 AFM을 이용하여 형상 데이터를 얻었다(한양대학교에 의뢰함).

여러 가지로 표면 처리한 ITO 기판 표면을 구성하는 원소들의 화학적 조성비를 조사하기 위하여 준 정량적인(semi-quantitative) 방법인 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 사용하여 분석하였다. 이러한 AES 장치는 VG Microtech 회사의 CLAM2형으로 ~10<sup>-9</sup> torr 정도의 초고진공 챔버(chamber)안에 Auger 현상을 일으키기 위한 전자총(electron gun)과 Auger 전자의 에너지를 감지할 수 있는 탐지기(detector) 등으로 구성되어 있다. 이때 전자총에서 시료로 입사하는 전자의 에너지는 3KeV이 되도록 조절하였으며, 이러한 에너지를 갖는 입사전자에 의한 시료 표면의 원소들에 대한 민감도(relative elementary sensitivity factors)는 탄소 원자(C)에 대해서는 0.2, 인듐 원자(In)에 대해서는 0.95,

주석 원자(Sn)에 대해서는 0.825, 산소 원자 (O)에 대해서는 0.5등을 사용하여 AES 스펙트럼 (spectrum)곡선을 분석하였다.

미국의 EPI회사 제품 effusion cell들이 장착된 초고진공(기본 압력 :  $\sim 4 \times 10^{-10}$  torr) 분자선 증착(Ultra-high Vacuum Molecular Beam Deposition : UHVMBD) 장치를 사용하여 OLED소자를 제작하였다. 이러한 초고진공에서 증착된 박막은  $\sim 10^{-6}$  torr정도의 고진공에서 증착된 박막에 비하여 여러 가지의 장점이 있다. 초고진공 챔버안에서 증착된 박막은 주 재료 이외의 다른 원소, 특히 수분이나 산소 또는 탄소의 오염이 대폭 감소되었을 것이고, 따라서 소자가 안정되고 수명이 길어질 것으로 기대할 수 있다. 승화된 박막원료(source)가 선속(beam)의 형태로 분사되고, 이 선속은 장착된 셔터(shutter)들에 의하여 조절되어, 각 층의 계면이 비교적 분명할 것으로 기대된다. 또한 각 재료들은 0.1°C단위로 조절되는 effusion cell들에 의하여 승화되고 막 두께 감시장치(thickness monitor)에 의하여 막 두께를 조절하기 때문에 각 층의 두께는 수 Å의 단위로 조절하여 증착할 수 있다.

서로 다르게 표면처리 된 ITO 기판을 사용한 OLED 소자를 비교하기 위하여 이 두 소자를 동시에 함께 증착하였다. 이때 소자의 구조는 가장 단순한 이층 구조로서 양극 ITO위에 정공 수송층인 N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine ( $\alpha$ -NPD)와 발광층 tri-(8-hydroxychino-linolato) aluminum-III (Alq3)을 증착하고 금속 전용 증착 챔버로 옮겨서 그 위에 1500Å 두께의 알루미늄(Al) 전극을 증착하였다. 이때 정공수송층과 발광층의 두께는 차례로 400Å와 600Å인 시료와 500Å와 500Å인 시료의 두 시료이었다. 발광소자의 화소(pixel) 하나의 실제 면적은 2mm×2mm이고 한 기판 위에 4개의 화소로 구성되어 있다. 두 유기물의 증착율은 1(Å/s)이었다.

OLED소자에 인가되는 전압  $V_0$ 에 따른 전류  $I_0$ 와 발광되는 빛에 의한 광다이오드(photodiode : Oriel Instruments회사의 UV-enhanced Silicon Detector (Model 71608)을 사용하였음)에 흐르는 전류  $I_{SI}$ 의 측정 은 각각 Kiethley회사의 model 236 source-measure unit와 model 485 autoranging picoammeter이었다. 또한 생 데이터(raw date)는 컴퓨터에 장착된 model 4853 IEEE-488 interface 및 Test Point등을 사용하여 얻었다.

### III. 결과와 토의

여러 가지 방법으로 처리된 ITO 기판 표면의 변화 상태를 조사하기 위하여 AFM 측정을 하였다. 그림 1은 표면처리를 하지 않은 ITO 표면의 AFM 형상이다. 이 표면의 거칠음 정도가 RMS 값으로 24.6Å이다. 이제 이 기판을 초음파 세척기를 사용하여 용매(TCE, acetone, ethanol 등)로 탈지한 후에 ITO표면의 AFM 형상이 그림 2에 있다. 이 경우의 거칠음 정도가 RMS 값으로 31.6Å으로 표면 처리를 하지 않은 것들 보다 더 증가하였다. 면저항은 18.25( $\Omega/\square$ )이었다. 그림 3은 이 ITO 기판을 산소플라즈마처리 한 후의 ITO 표면의 AFM 형상을 보여준다. 이 형상에서 탈지한 경우보다

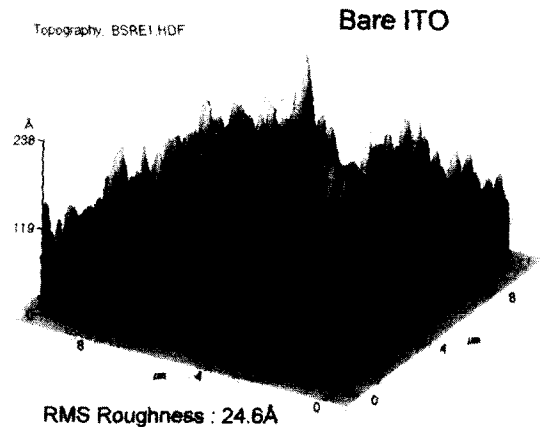


그림 1. 표면처리를 하지 않은 ITO 표면의 AFM 형상  
Fig. 1. AFM image of bare ITO surface.

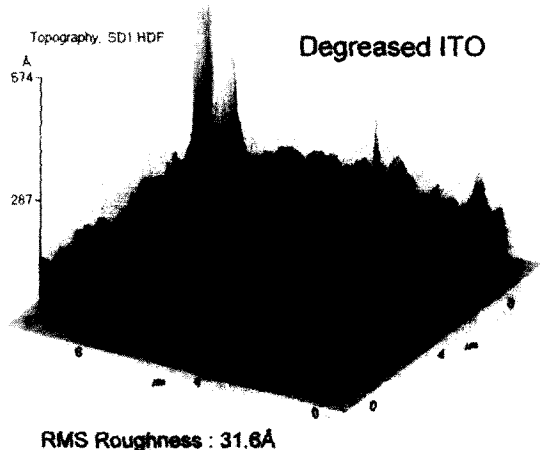


그림 2. 용매탈지 세척후의 ITO 표면의 AFM 형상  
Fig. 2. AFM image of degreasing ITO surface.

거칠음 정도가 RMS 값으로 22.8Å으로 많이 줄어들었다. 이것은 산소 플라즈마 처리를 함으로써 ITO 표면이 매우 적지만 에칭(etching)된 효과로 생각된다. 이 경우에 면적하은 19.09(Ω/□)이었다. 이러한 표면의 morphology 또는 roughness의 크기는 ITO막막의 누설 전류의 원인과 관련이 있다. 우리 실험실에서 제작된 대부분의 OLED소자의 전 두께는 ~1000Å으로 ITO의 표면의 거칠음 정도가 적은 기판을 선택하여 증착하였다.

이제 ITO표면을 여러 가지 방법으로 처리하고 이 ITO 표면을 구성하고 있는 원소들의 변화가 어떻게 이루어졌는지를 조사하기 위하여 Auger Electron spectroscopy(AES)장치를 이용하여 각 시료에 대한 스펙트럼(spectrum)을 얻었다. 그림 4부터 그림 8까지는 차례로 표면처리를 전혀 안한 시료 S1, 제3차 증류수로 세척한 시료 S2, 제3차 증류수 세척 및 150°C에서 30분 동안 가열 세척한 시료 S3, 초음파세척기를 이용하여 용매들로 세척한 시료 S4, 용매 및 O-plasma으로 세척한 시료 S5등에 대한 AES의 spectrum을 보여주고 있다. 이러한 spectrum에서 인듐(In) 피크(peak)를 같은 크기로 하여 규격화하였다.

Auger 전자 에너지265eV, 403eV, 422eV, 508eV에 대응되는 각 피크의 원소들은 차례로 탄소(C), 인듐(In), 주석(Sn), 산소(O)등이다. 342eV와 487eV에 대응되는 피크의 원소는 차례로 은(Ag)와 크롬(Cr)이다. 이것은 스테인리스 스틸(stainless steel)으로 된 지지대와 이 지지대에 시료를 부착시키기 위하여 사용된 실버

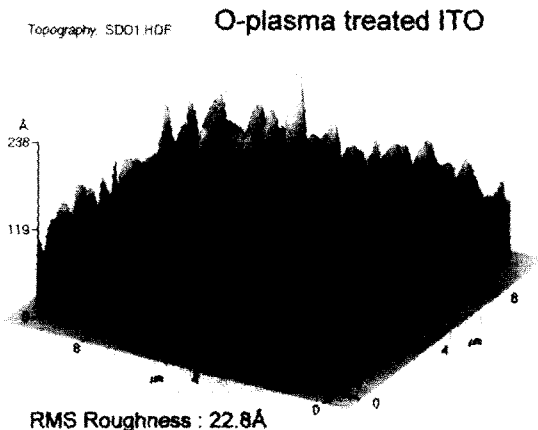


그림 3. O-plasma 처리후의 ITO 표면의 AFM 형상  
Fig. 3. AFM image of O-plasma treatment ITO surface.

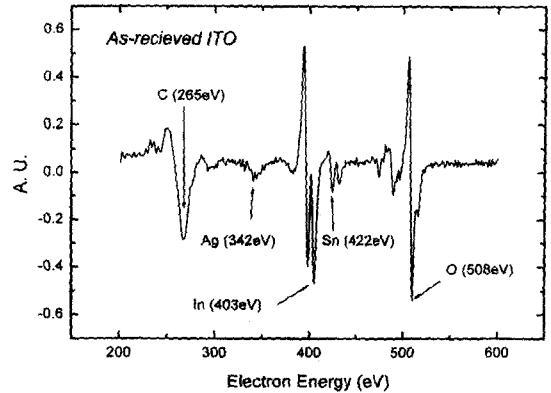


그림 4. 시료 S1 표면의 AES spectrum  
Fig. 4. AES spectrum of the sample S1 surface.

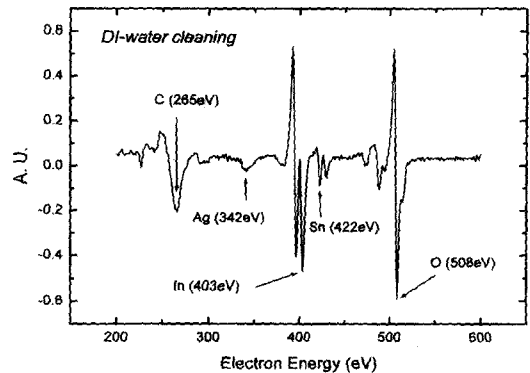


그림 5. 시료 S2 표면의 AES spectrum  
Fig. 5. AES spectrum of the sample S1 surface.

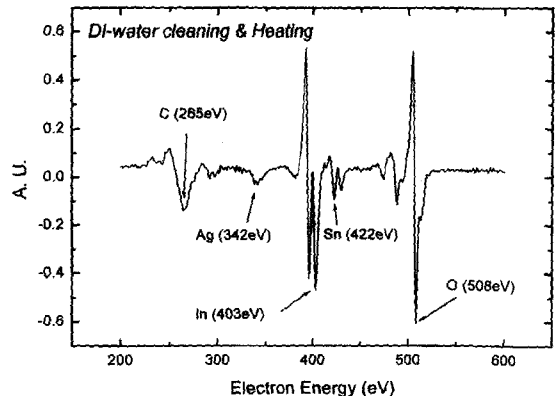


그림 6. 시료 S3 표면의 AES spectrum  
Fig. 6. AES spectrum of the sample S1 surface.

플(silver paste) 때문에 나타난 피크들이다. 이러한 시료들의 spectrum에서 각 원소에 해당하는 전자에너지의 위치는 모두 동일하다. 즉 이들 시료들을 서로 다르게 표면 처리한 것에 대해서 각 원소의 화학적인 결합의 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 중성의 In, Sn,

O의 원소의 Auger 전자의 에너지는 차례로 404eV, 430eV, 508eV으로 다소간의 차이를 보이지만 이것은 ITO내에서 인디움과 산소, 주석과 산소 원자들의 결합 상태에 따른 것으로 생각된다. 그러나 이러한 spectrum 으로부터 탄소원자의 봉우리의 크기는 표면 처리하는 순서대로 작아지는 것을 볼 수 있다.

그림 9, 10, 11 등은 차례대로 기관 시료S1과 시료S4, 기관 시료S1과 시료S5, 기관 시료S4와 시료S5 등의 AES spectrum 결과를 비교한 것이다. 이 그림에서 세 원소 C, Sn, O의 변화에 대한 각 피크의 크기의 변화를 직접 비교할 수 있다.

ITO 표면을 서로 다르게 표면 처리하였을 경우에 표면에서 원소들의 화학적인 조성비가 정량적으로 어떻

$$C_x(\%) = \frac{\phi_x}{\sum_{x=1}^n \phi_x} \frac{a_x}{\sum_{x=1}^n a_x}$$

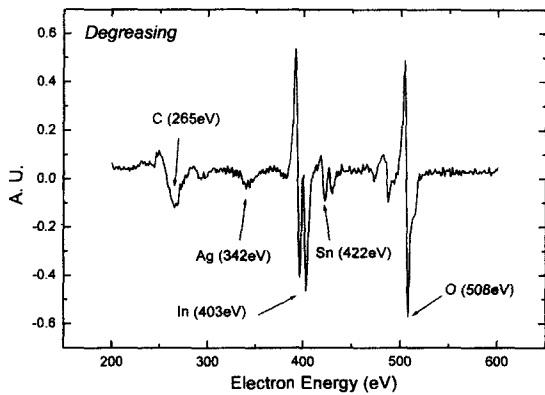


그림 7. 시료 S4 표면의 AES spectrum  
Fig. 7. AES spectrum of the sample S1 surface.

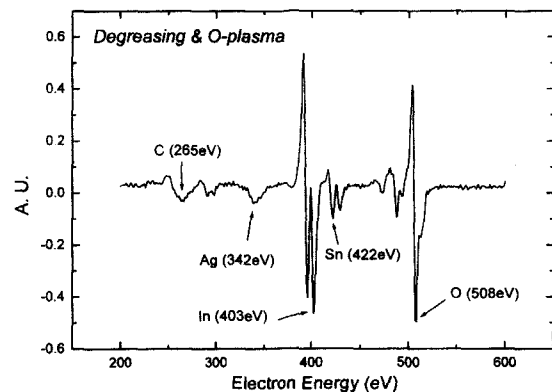


그림 8. 시료 S5 표면의 AES spectrum  
Fig. 8. AES spectrum of the sample S1 surface.

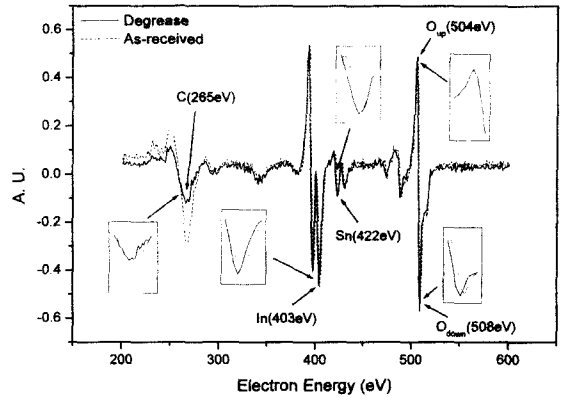


그림 9. 시료 S1 표면과 S4 표면의 AES spectrum  
Fig. 9. AES spectrum of sample S1 and sample S2

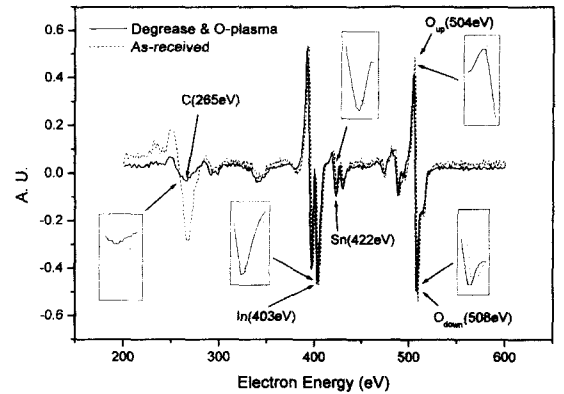


그림 10. 시료 S1 표면과 S5 표면의 AES spectrum  
Fig. 10. AES spectrum of sample S1 and sample S5.

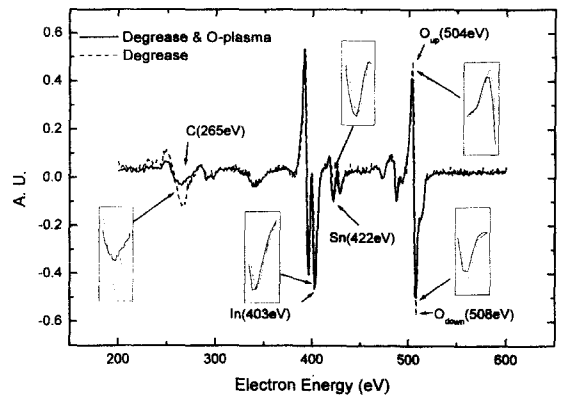


그림 11. 시료 S4 표면과 S5 표면의 AES spectrum  
Fig. 11. AES spectrum of sample S4 and sample S5.

×100(%)인 식을 이용하여 아래와 같은 표를 얻었다.  $C_x$ 는 원소  $x$ 가 표면에서 차지하는 백분율을 나타낸다.  $\phi_x$ 는 각 스펙트럼에서 원소  $x$ 의 가장 큰 위 봉우

리와 아래 봉우리의 크기(peak-to-peak)의 차이이고,  $\alpha_x$ 는 각 원소  $x$ 에서 나오는 Auger 전자의 민감도 (sensitivity)이다. 여기서 ITO 표면에는 네 가지의 원소 C, In, Sn, O만이 존재한다고 가정하였다.

표 1. 여러 가지 표면 처리된 ITO 표면 위의 원자들의 조성비

Table 1. Atomic fractions on ITO surfaces treated by various methods.

	C	In	Sn	O
As-received	40.9%	18.5%	3.7%	36.9%
DI-water cleaning	34.3%	19.9%	3.9%	41.9%
DI-water cleaning and heating	27.0%	21.8%	4.5%	46.7%
Degreasing	25.8%	23.0%	5.0%	46.2%
Degreasing and O-plasma	13.8%	29.3%	6.3%	50.6%

표 1은 박막을 증착하기 위해서 ITO기판의 표면을 일반적으로 처리하는 순서대로 나열되어 있다. 이 표로부터 탄소원소의 백분율이 위와 같이 처리한 순서대로 점점 감소된 것을 볼 수 있다. 특히 탈지 세척한 시료 ITO와 산소 플라즈마 처리한 시료 ITO의 표면에서 탄소원소의 조성비가 크게 작아졌음을 알 수 있다. 나머지 원소들의 변화는 탄소원소의 큰 변화 때문에 변한 것으로 실제로는 커다란 변화가 없었음을 알 수 있다. 특히 주석 원소들에 대한 조성비의 변화는 크지 않다.

이제 In을 기준으로 한 Sn원소, O원소, C원소에 대한 변화를 나타내는 표가 아래에 주어졌다.

표 2. 여러 가지로 표면처리된 ITO 표면 위의 원소들의 In에 대한 비값

Table 2. In-to-Sn, O, C ratios on various treatment ITO surfaces.

	Sn/In	O/In	C/In
As-received	0.200	1.995	2.211
DI-water cleaning	0.196	2.106	1.724
DI-water cleaning and heating	0.206	2.142	1.239
Degreasing	0.217	2.009	1.122
Degreasing and O-plasma	0.215	1.727	0.471

일반적으로 ITO 표면에서 Sn원소는 2가  $\text{Sn}^{2+}$ 와 4가  $\text{Sn}^{4+}$ 의 이온들로 구성되며  $\text{Sn}^{4+}$ 는 주계의 역할을 함으로써  $\text{Sn}^{4+}$ 의 증가는 ITO의 일함수를 감소시킨다. Yu 등은 O-plasma 처리한 경우에는 XPS분석에 따라 ITO 표면에서  $\text{Sn}^{4+}$ 가 감소하여 일함수가 증가된다고 보고하였다.<sup>[8,9]</sup> 그러나 우리의 AES 분석에 의하면 Sn/In의 비값은 용매 탈지한 시료와 용매 탈지후 O-plasma 처리한 경우에는 매우 적지만 오히려 증가하였다. 여기서  $\text{Sn}^{2+}$ 가 증가하고  $\text{Sn}^{4+}$ 가 감소하여 전체적으로 Sn 원소가 약간 증가할 수도 있지만 AES 분석으로는  $\text{Sn}^{4+}$ 와  $\text{Sn}^{2+}$ 를 구별하여 증가와 감소를 알 수 없었다. 실제로 Princeton 대학의 연구진들은 O-plasma 처리가 Sn의 변화를 주지 못한다고 보고하였다.<sup>[7]</sup>

ITO 표면에서 산소의 빈자리(vacancy)는 주계의 역할을 함으로써 산소 원소의 감소는 ITO의 Fermi 준위를 진공준위쪽으로 이동시켜 일함수의 감소를 일으키는 것으로 알려져 있다.<sup>[13]</sup> 우리 실험 결과에 따르면 ITO 표면에서 O/In 비 값의 변화는 산소 플라즈마 표면 처리한 경우에 약간 감소한 것으로 나타났으며 나머지의 표면처리에서는 거의 변화가 없다. 따라서 위의 이론에 따르면 우리 경우에는 ITO의 일함수의 크기가 적은 쪽으로 이동시킨 결과로 평가된다. 몇몇 연구진들은 O/In 비값이 증가하는 것으로 보고하였지만<sup>[3,12]</sup> 우리 결과는 다르게 나타났다. 유기용매를 사용하였을 경우 산소원소의 증가는 거의 무시될 수 있지만 유기용매 탈지와 산소플라즈마 처리인 경우에는 표면에서 산소의 적은 감소현상이 일어난 것으로 오히려 산소 원자가 떨어져 나간 효과가 나타난 것이다. 따라서 위에서 언급된 소자의 여러 가지 성능 향상은 ITO 표면에서 산소 원소 농도의 증가때문이라는 보고와는 다른 결과이다. 산소 plasma 처리 후의 ITO 표면에서 산소 원자 농도의 증가가 OLED 소자의 성능 향상과 관련이 있다는 결론을 얻을 수가 없었다. Sugiyama은 산소 plasma처리 후에 산소농도는 변화가 없었다고 보고하였다.<sup>[6]</sup> 이런 상반된 사실에 대한 이유는 산소 플라즈마 발생장치 및 조건 등에서 차이가 있는 것으로 생각된다.

ITO 표면에서 탄소 원자는 4족 원소로서 주계의 역할을 하므로 탄소 원소의 농도가 작아지면 작아질수록 ITO의 Fermi 준위 또는 일함수는 점점 더 커지게 된다. 따라서 표면에서의 오염된 탄소의 제거가 ITO의

Fermi 준위를 깊게 해주며 유기물의 HOMO 준위에 따른 장벽을 적게 한다.<sup>[9]</sup> 우리의 AES 측정 결과에 따르면 ITO표면을 위와 같이 처리한 순서대로 ITO표면의 탄소가 감소되는 것을 볼 수 있다. 유기 용매 탈지한 ITO의 표면은 대략 50%정도의 감소가 있으나 산소 마이크로 플라즈마 처리 후에는 대략 20%정도로 감소된 것을 알 수 있다.

이상과 같은 ITO 표면처리에 따른 ITO 표면에서의 구성 원소들의 조성비의 변화가 OLED소자를 제작하였을 경우에 어떠한 결과를 나타낼 것인가를 조사하기 위하여 초고진공 분자선 증착 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 이때 단순히 용매로 탈지 세척된 기판과 용매 탈지 세척 후에 O-plasma 처리된 두 종류의 기판을 동시에 사용하여 OLED소자를 제작하였다.

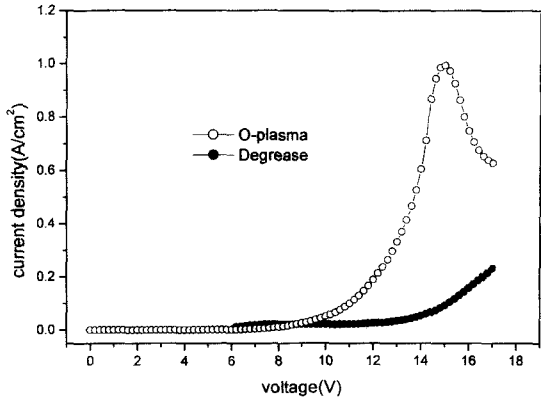


그림 12. OLED 소자 D4-a와 D5-a 의 J-V곡선  
Fig. 12. Current density-voltage characteristics of OLEDs D4-a and D5-a.

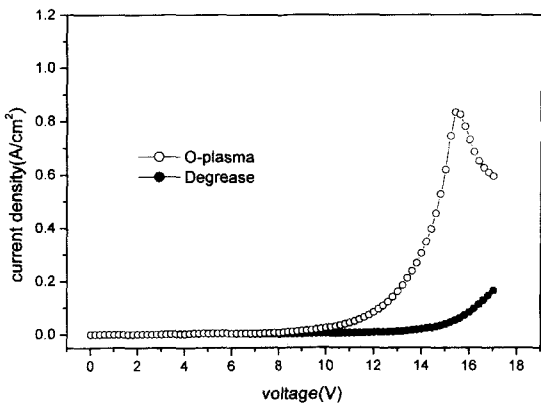


그림 13. OLED 소자 D4-b와 D5-b 의 J-V곡선  
Fig. 13. Current density-voltage characteristics of OLEDs D4-b and D5-b.

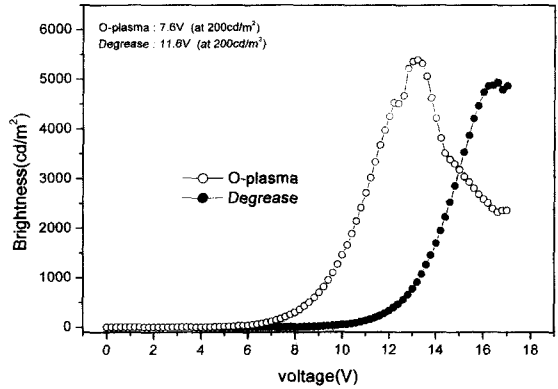


그림 14. OLED 소자 D4-a와 D5-a 의 밝기곡선  
Fig. 14. Luminance characteristics of OLEDs D4-a and D5-a.

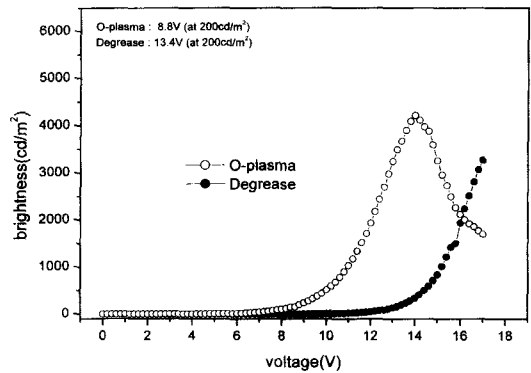


그림 15. OLED 소자 D4-b와 D5-b 의 밝기곡선  
Fig. 15. Luminance characteristics of OLEDs D4-b and D5-b.

그림 12와 13은 차례로 α-NPD층의 두께가 400Å, 500Å이고 Alq3층이 600Å, 500Å인 OLED소자의 전압-전류밀도 (J-V)곡선을 나타내고 있다. 그림 12-a는 단순히 용매로 세척한 ITO 기판S4 위에 증착된 OLED 소자 D4-a와 용매로 세척한 ITO 기판을 산소 마이크로 플라즈마로 표면 처리하여 증착된 OLED 소자 D5-a의 전압-전류밀도 (J-V)곡선이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 같은 전압에서 흐르는 전류밀도가 소자D5-a 보다는 소자D4-a 가 훨씬 큰 것을 볼 수 있다. 가령 소자 D5-a가 전압 10V에서 3배, 12V에서 7배만큼 더 많은 전류가 흐름을 알 수 있다. 소자 D5-b에서도 같은 경향의 결과를 얻을 수 있다. 우리 실험에서 사용된 모든 시료 소자에 있어도 같은 경향의 결과를 보여주었다. 이것은 ITO표면을 플라즈마 처리하였기 때문에 단순히 용매로 처리된 ITO보다는 발광층인 유기물로

정공의 주입이 용이하게 이루어졌다는 것을 의미한다.

그림 14는 OLED 소자 D4-a와 OLED 소자 D5-a의 전압에 따른 휘도(luminance) 또는 밝기를 보여주고 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 두 소자의 작동전압 8V에서 밝기의 비는 45배, 10V에서는 28배 정도로 차이가 있다. 소자 D5-a의 작동전압은 7.6V(at 200 cd/m<sup>2</sup>)인 반면에 소자 D4-a의 작동전압은 11.6V(at 200 cd/m<sup>2</sup>)이다. 작동전압이 소자D4-a보다는 소자 D5-a가 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 그림 15에서 볼 수 있듯이 D4-b와 D5-b의 작동전압사이에는 4.6V 정도의 차이가 있다. 다른 시료에 있어서도 S4형의 기판을 사용한 소자 D4의 작동전압이 S5형의 기판을 사용한 소자 D6의 작동 전압보다도 대체로 2V 내지 5V 정도로 높은 결과를 일관되게 얻을 수 있었다. 최대 밝기가 D5-a인 경우에 대략 13V에서 5500 cd/m<sup>2</sup>이지만 D4-a인 경우는 최대 밝기4300 cd/m<sup>2</sup>을 얻기 위해서는 15V가 필요한 것으로 나타난다. 전체적으로 S4형의 소자와 S5형의 소자가 같은 밝기를 얻기 위해서는 S4형의 소자가 3V내지 4V정도 더 많은 전압을 인가해야 하는 것으로 나타났다. 이런 현상은 인가전압의 다소의 차이는 있을 수 있었지만 준비된 모든 시료에서 일관되게 발생한 것으로 확인되었다. 즉, 산소 마이크로 플라즈마를 처리한 기판을 사용한 소자가 좀 더 낮은 전압에서 작동될 수 있었다. 이것은 열에 약한 OLED 소자에 있어서는 산소 마이크로 플라즈마로 처리된 기판을 사용한 OLED소자가 좀 더 안정되고 긴 수명시간을 가질 수 있다는 것을 의미하는 것이다.

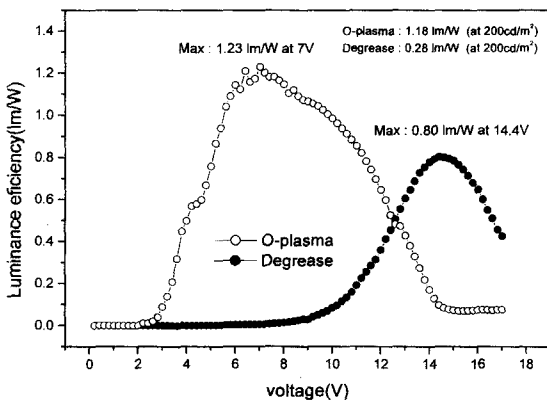


그림 16. OLED 소자 D4-a와 D5-a의 밝기효율  
Fig. 16. Luminance efficiency characteristics of OLEDs D4-a and D5-a.

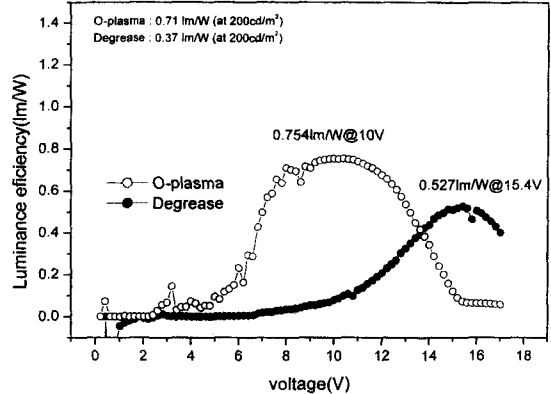


그림 17. OLED 소자 D4-b와 D5-b의 밝기효율  
Fig. 17. Luminance efficiency characteristics of OLEDs D4-b and D5-b.

시료소자 D4-a, D5-a와 또 다른 시료소자 D4-b, D5-b의 전압에 따른 밝기 효율(luminance efficiency)이 그림 16에 나타나 있다. 소자 a인 경우에 작동전압 6V에서 10V사이에서 소자 D4-a와 D5-a의 밝기 효율은 수십배 만큼의 차이가 있는 것을 볼 수 있으며, 같은 밝기 효율을 얻기 위해서는 대략 6V 내지 7V 정도의 작동전압 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 소자 b인 경우에도 비슷한 경향을 볼 수 있다. 서로 다른 표면처리에 따른 luminance efficiency가 200 cd/m<sup>2</sup>을 기준으로 할 때 소자 a인 경우에는 420%정도, 소자 b인 경우에는 190%정도의 차이가 있다.

그림 17은 시료소자 D4-a, D6-a와 또 다른 시료소자 D4-b, D5-b에 대한 전압에 따른 외부양자효율을 보여주고 있다. 밝기 효율일 때와 마찬가지로 외부양자효율이 두 소자 사이에는 작동전압 7V와 9V사이에서는 수십 배의 차이가 있다. 이것은 D5-a와 D5-b인 경우에 양극과 유기물층의 장벽이 낮아져서 많은 수의 정공이 발광층으로 주입되고 이것에 의하여 발광을 위한 엑시톤(exciton)의 형성이 많아졌다는 것을 의미한다. 밝기가 200cd/m<sup>2</sup>을 기준으로 할 경우에 외부 양자효율은 소자D5-a가 D4-a보다 대략 270%, 소자D5-b가 D4-b보다 대략 130%정도의 향상이 있었다. 작동전압 13V미만에서 같은 외부양자효율을 얻기 위한 전압은 두 소자사이에 적어도 6V이상의 차이가 있다.

표 3은 서로 다른 두 소자의 성능을 요약, 비교한 것이다.

위의 실험적인 결과로부터 용매로 처리하여 탈지 세척한 후에 O-plasma 표면 처리된 ITO 기판을 사용하



표 3. 서로 다른 두 소자의 성능  
Table 3. Performances of two different diodes.

structure	ITO treatment	turn on voltage at 200cd/m <sup>2</sup>	ext. quantum eff. at 200cd/m <sup>2</sup>	luminance eff. at 200cd/m <sup>2</sup>
400Å/600Å	degreasing	11.6V	0.33%	0.28 lm/W
	degreasing & O-plasma	7.6V	0.90%	1.18 lm/W
500Å/500Å	degreasing	13.4V	0.50%	0.37 lm/W
	degreasing & O-plasma	8.8V	0.63%	0.71 lm/W

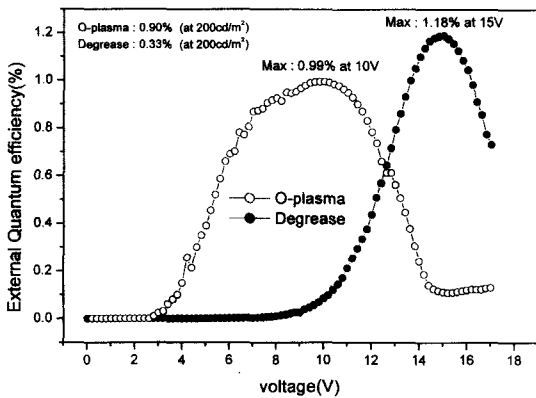


그림 18. OLED 소자 D4-a와 D5-a 의 외부양자효율  
Fig. 18. External quantum efficiency characteristics of OLEDs D4-a and D5-a.

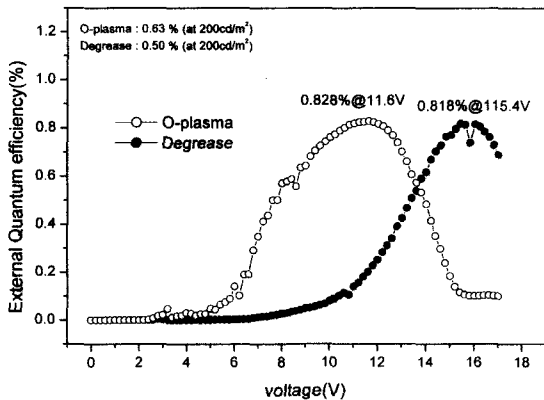


그림 19. OLED 소자 D4-b와 D5-b 의 외부양자효율  
Fig. 19. External quantum efficiency characteristics of OLEDs D4-b and D5-b.

여 제작된 OLED 소자가 단순히 용매 탈지 세척한 ITO 기판을 사용하여 제작된 OLED소자보다 작동성능 상에 여러 가지로 우수한 것이 확인된다. 이것은 O-plasma 처리 후에 ITO 기판 표면위에 오염된 탄소

를 제거하여 ITO의 일함수를 증가시키고 정공을 유기물 층으로 주입을 용이하게 한 결과이다.

#### IV. 결 론

유기발광다이오드소자 양극으로 널리 사용되고 있는 ITO를 서로 다른 방법으로 표면처리를 하고 이러한 표면처리가 ITO의 표면에서 어떠한 변화를 주는가를 AFM 형상과 AES 스펙트럼을 통하여 조사하였다. AFM의 결과에서 산소 plasma 처리 후에 표면의 거칠음 정도가 표면처리하지 않은 기판에 비하여 많이 줄었다. AES 결과 산소플라즈마로 표면 처리된 ITO 기판에서 표면 원소들의 조성비를 기준으로 탄소원소가 80% 정도의 감소가 있었음을 확인하였다. 또한 산소 플라즈마로 처리 후에 산소 원자 농도의 양은 매우 적지만 감소한 것으로 나타났다. 초고진공 분자선 증착 방법으로 유기 발광 다이오드소자를 제작하였다. 이때 사용된 ITO 기판은 용매들로 탈지 세척한 것과 용매 탈지 세척 후 산소 플라즈마로 표면 처리한 것이었다. 산소플라즈마로 표면 처리된 기판을 사용한 OLED소자는 탈지 세척한 기판을 사용한 OLED소자보다도 소자에 흐르는 전류밀도, 소자의 밝기, 밝기효율, 양자효율 등이 많이 향상되었다. 즉 밝기가 200cd/m<sup>2</sup>일 경우를 기준으로 구동전압은 4V이상, 밝기효율은 420%, 양자효율 270%등의 향상이 있었다. 이러한 성능 향상은 AES 분석 결과 ITO의 표면을 산소 플라즈마로 처리함으로써 표면에 오염된 탄소를 제거하여 ITO의 일함수를 증가시켰기 때문이다. ITO 표면에서 주계의 역할을 하는 4가의 주석이온의 감소되는 현상은 AES의 분석만으로 파악할 수 없었다.

### 감사의 글

AES 분석은 선문대학교 신소재공학과에 설치되어 있는 AES기기를 사용하였으며 이 기기를 우리가 직접 사용할 수 있도록 배려하여준 김대욱 교수님께 감사한다.

### 참 고 문 헌

- [1] M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", *Nature*, 403, p. 750, 2000.
- [2] F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto, and S. Z. Weisz, "Effects of aquaregia treatment of indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 70(20), p. 2741, 1997
- [3] M. G. Mason, L. Sl. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescence devices.", *J. Appl. Phys.* 86, p. 1688, 1999
- [4] Kugler T, Johansson A, Dalsegg I, Gelius U, Salaneck WR, "Electronic and chemical structure of conjugate polymer surfaces and interfaces-applications in polymer-based light-emitting devices.", *Synth. Met.* 91, p. 143, 1997
- [5] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, "Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 68(19), p. 2699, 1996
- [6] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by

ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies.", *J. Appl. Phys.* 87, p. 295, 2000.

- [7] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, "Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection.", *J. Appl. Phys.* 87, p. 572, 2000.
- [8] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, and Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A-M. Hor, and H. Aziz, "Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides.", *Appl. Phys. Lett.* 78, p. 2595, 2001.
- [9] I-Min Chan, W. C. Cheng, and F. C. Hong, "Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxides surfaces.", *Appl. Phys. Lett.* 80, p. 13 2002.
- [10] X. M. Ding, L. M. Hung, L. F. Cheng, Z. B. Deng, X. Y. Hou, C. S. Lee, And S. T. Lee, "Modification of the hole injection barrier in organic light-emitting devices studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy." *Appl. Phys. Lett.* 76(19), p. 2704, 2000.
- [11] J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Caciali, "Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes.", *Appl. Phys. Lett.* 74(21), p. 3084, 1999.
- [12] 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 devices.", *Appl. Phys. Lett.* 70, p. 1348, 1997.
- [13] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* 48, 3524 (1977).

### 저 자 소 개

金 宣 赫(正會員)

2000년 2월 : 세종대학교 자연과학대학 물리학과(이학사). 2002년 3월 : 세종대학교 전자공학과(공학석사). 현재는 알파디스플레이회사의 연구원

韓 正 桓(正會員)

1968년 2월 서울공과대학 응용물리학과 입학. 1975년 8월 서울대학교 자연과학대학 물리학과(이학학사). 1990년 5월 Department of Physics, North Carolina State University(이학박사). 1990년~현재 세종대학교 전자공학과 부교수. <주관심분야 : 적외선 탐지소자 재료인 HgCdTe의 나노구조물성, FPD용 유기물발광 다이오드>