

이온빔으로 조사된 ITO 전극 표면이 유기 EL 소자성능에 미치는 영향

오재영[†] · 주진수* · 이천안** · 박병국** · 김동환

고려대학교 신소재공학부
*고려대학교 물리학과
**서울대학교 전기공학과

The Influence of Surface-modified ITO by Ion Beam Irradiation on the Organic EL Performances

Jaeyoung Oh[†], Jinsoo Joo*, Chun An Lee**, Byung Gook Park** and Donghwan Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

*Department of Physics, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

**School of Electrical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(2003년 1월 10일 받음, 2003년 3월 18일 최종수정본 받음)

Abstract The influence of on ion beam irradiation to the indium tin oxide (ITO) substrate on the performance of the organic light-emitting diodes (OLEDs) was studied. ITO films were used as the transparent anode of OLEDs with poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) as a hole-injection/transport layer. Oxygen and argon plasma treatment of ITO resulted in a change in the work function and the chemical composition. For plasma treated ITO anodes, the device efficiency clearly correlated with the value of the work function. We also discussed the implications of our experimental study in relation to the modification of the ITO surface composition, transmittance, reflectance, and water contact angle (WCA).

Key words ITO, surface treatment, IIR, MEH-PPV, OLED

1. 서 론

유기 EL은 낮은 동작 전압으로도 고 휘도의 발광이 가능하여 디스플레이 분야에서 각광을 받고 있다. 1987년 C.W. Tang등이 발광 물질로 유기 금속 착물(Alq3)을 진공 증착함으로써 발광 소자를 구현하였고,¹⁾ 1990년 Cambridge의 Friend *et al.* 등이 DC 전압하에 발광을 하는 PPV라는 conjugated polymer를 합성하였다. PPV 물질은 J. H. Burroughes에 의해 LED 발광체로 개발되어 지금도 많은 유기물 소재에 적용되고 있다. 발광 디스플레이 소자로서 복합 고분자가 사용되기 시작하면서 OLED는 액정을 대체할 수 있는 물질로 각광을 받고 있다.²⁾ 유기 EL은 고분자 물질을 조작하여 다양한 물리, 화학적 성질을 얻을 수 있으며, 이를 통한 미세한 색 조절과³⁾ 간단한 구조라는 장점이 있기 때문에 full-color로 까지 양산되고 있다.⁴⁾

전극으로 ITO와 발광 물질로 고분자를 사용하는 정보 소자는 둘 사이의 접착력, 전기·광학적 성질로 인해 수명과 성능에 제한을 받게 된다.⁵⁾ 한편 이 문제들을 극복하기 위한 방법 중에 ITO 표면에 plasma 처리를 함으로써 세정효과와 일함수 (work function)변화로 유기

EL의 성능이 향상될 수 있음이 알려져 있다.^{6,7)}

본 실험에 적용된 내용은 다음과 같다. 양극 전극으로 사용되는 ITO 박막을 이온 주사 반응법 (ion irradiation reaction, IIR)으로 표면을 개질하여 광학적 특성을 평가하고, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene))를 발광체로 이용한 glass/ITO/MEH-PPV/MgAg 구조의 단층 유기 EL 소자를 제작하여 ITO 표면 개질 효과를 전기적 특성으로 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. IIR 방법에 의한 표면개질

IIR은 10^{-4} ~ 10^{-5} Torr의 진공 조건에서 이온원으로부터 발생된 이온을 일정한 가속 에너지로 표면에 조사하게 하는 방법이다. IIR은 저 에너지를 이용하여 효과적으로 안정적인 친수성 작용기를 형성시켜 표면성질을 변화시킬 수 있다. 표면 성질 개선으로 광투과도, 전기 전도도 등이 향상된다면 LCD, 유기 EL, anti-reflection coating⁸⁾ 등에 응용될 수 있을 것이다. 최근 J. Heo 등은 IIR 방법으로 CdS/CdTe 박막 태양전지의 효율 향상을 보고하였다.⁹⁾

본 실험에서는 $7.6 \Omega/\square$ 의 면 저항을 가지는 glass/ITO (2000Å, LG-Philips) 기판을 사용하였으며, Ar⁺과 O₂⁺

[†]E-Mail : solar@korea.ac.kr

이온을 1 keV의 낮은 에너지 조건에서 5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dose로 주사하였다.

2.2. 소자제작

소자 제작 순서는 다음과 같으며, Fig. 1, 2에 최종 구조와 에너지 밴드를 나타내었다.

- (i) glass/ITO cleaning - 에탄올 초음파 세척 5분, D. I water 6분, oven dry
- (ii) patterning - photolithography with AZ1512
- (iii) 고분자 spin coating - MEH-PPV, 3 ml, 500~2000 rpm

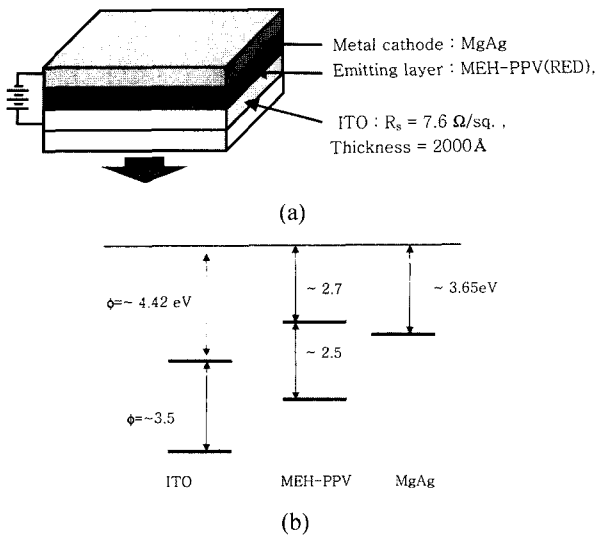


Fig. 1. Cell structure (a) and energy level schematic (b) of OLED.

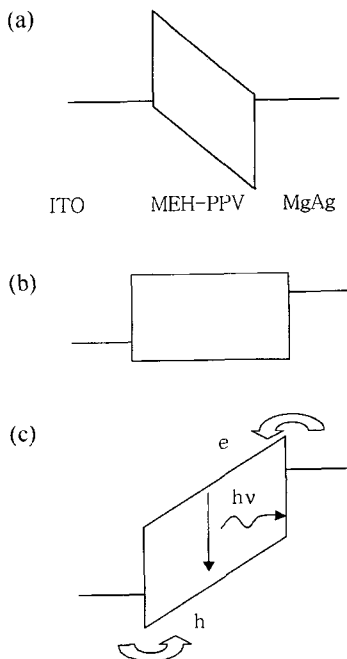


Fig. 2. Schematic band diagrams for the device at various value of forward bias. (a) Zero bias, (b) Flat band voltage, (c) Forward bias.

- (iv) 금속 전극 증착 - MgAg evaporation, 10^{-6} Torr with shadow mask

3. 결과 및 토론

먼저 플라즈마를 이용한 표면 처리가 ITO의 표면에 주는 영향을 살펴보기 위하여 water contact angle (WCA)을 측정해 보았다. Fig. 3은 Ar^+ 이온 조사량에 따른 WCA의 변화로써, 표면을 개질하기 전에는 85° 였으나, 개질 후 12° 까지 낮아지는 것으로 확인되었다. 이는 표면 개질 후 표면이 소수성 (hydrophobic)에서 친수성 (hydrophilic)으로 변했으며, 원자간의 결합 에너지가 증가되었음을 의미한다. 이로써 계면 성질이 향상 될 수 있음을 예측 할 수 있었다.

조성 변화를 분석해보기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 활용하였다. Fig. 4는 표면처리 하지 않은 박막과 dose량이 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 의 Ar^+ 과 O_2^+ 이온으로 표면 개질한 박막의 조성을 XPS로 분석한 결과이다. 그림에서 나타나듯이, ITO 박막에는 In, Sn, O이

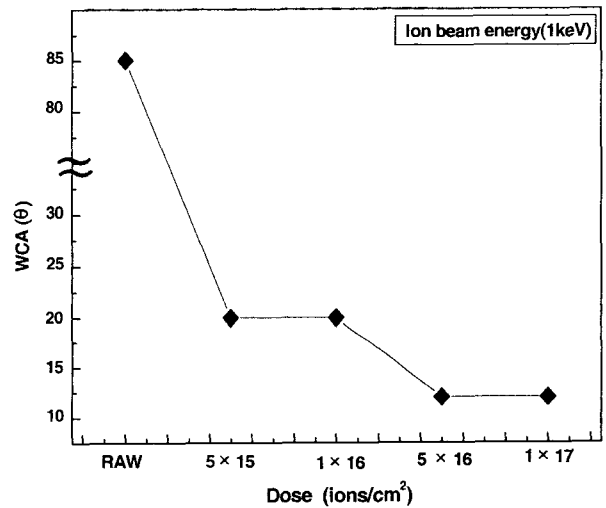


Fig. 3. Water contact angle of surface modified ITO by Ar ion.

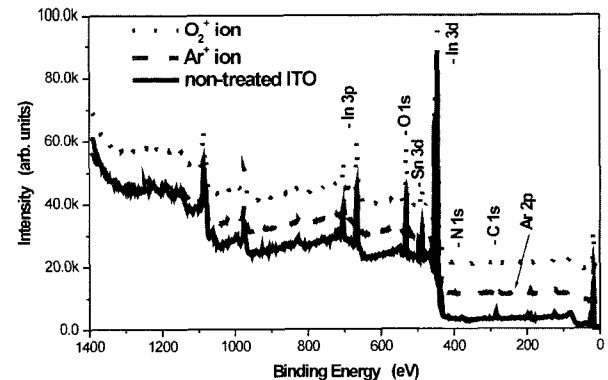


Fig. 4. XPS wide scan spectrum of non-treated ITO and treated ITO films by N^+ , and O_2^+ ions at $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Table 1. The atomic ratio of Sn and O component to In for the different ion treatments.

sample	ratio	O/In	O/(In+Sn)	Sn/In
Non-treated ITO		1.566	1.404	0.115
O ₂ ⁺ ion		2.023	1.898	0.066
Ar ⁺ ion		2.183	2.066	0.056

외에 표면을 개질하기 위해서 사용한 Ar⁺과 O₂⁺ 이온들이 잔존하고 화합물을 형성하고 있음이 확인되었으며, In, Sn과 O의 비를 Table 1에 나타내었다. 계산에 사용한 In, Sn과 O의 ASF (atomic sensitivity factors)는 각각 3.9, 4.3과 0.66이며, 수치는 상대적인 것이므로써 계산상 오차가 있을 수 있다. Table 1에서 O/In의 상대적인 비에서 알 수 있듯이 Ar⁺ 이온으로 처리한 경우에 가장 산소가 풍부한 ITO 박막이 되었다.

광 투과도 측정 결과(Fig. 5) 표면 처리 후에 광 투과도가 증가하는 경향을 보였으며, Ar⁺ 이온 보다 O₂⁺ 이온으로 조사했을 때에 조금더 증가하는 경향성을 보였다. 특히 발광 영역의 glass/ITO 전체의 광 투과도는 최대 약 5%까지 증가하였다. 반사도 측정 결과(Fig. 6), 광 투과

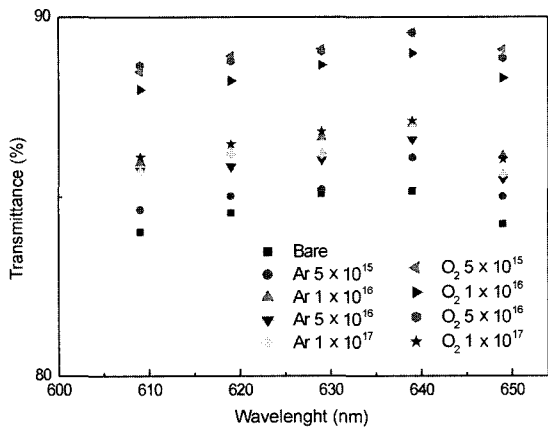


Fig. 5. Shows the transmittance of the ITO films after various surface treatments.

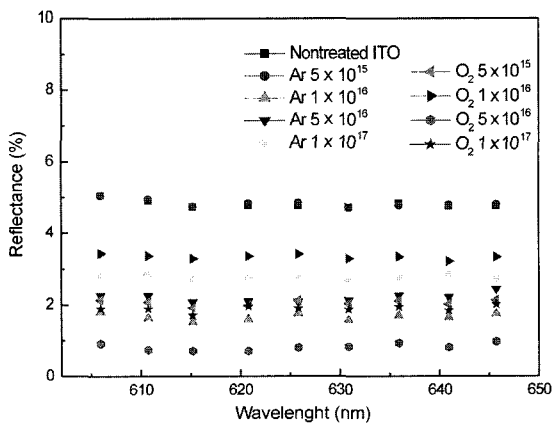


Fig. 6. Shows the reflectance of the ITO films after various surface treatments.

도와 반대의 경향을 보이며, 발광 영역에서 약 5% 감소를 보였다. 이는 표면 개질 후 ITO 표면에서 O원소 비율의 증가와 Sn 원소의 감소가 흡수계수와 굴절률 등을 변화시켰기 때문이라 생각된다.¹⁰⁾

다음으로 소자의 전류-전압 특성 분석 결과로써, Fig. 7은 O₂⁺ 이온으로 표면을 개질한 경우이며, Fig. 8은 Ar⁺ 이온으로 표면 개질한 경우의 특성이다. Fig. 7a에서 O₂⁺ 이온으로 표면 개질한 경우 dose량 증가에 따라 전류-전압 특성이 향상되었지만 최대 dose인 1×10¹⁷에서는 오히려 감소하였는데, 과도한 dose량으로 표면거칠기에 변화가 생겨 유기물과의 접촉 표면적이 감소했기 때문인 것으로 생각한다. M. Ishii 등이 보고한 결과에서도 플라즈마 처리 시간에 따라 유기 EL의 동작전압이 낮아졌으나 오히려 과도한 표면 개질은 동작 전압을 높이는 단점을 보였었다.¹¹⁾

Fig. 8a의 Ar⁺ 이온으로 개질한 경우 뚜렷한 경향성을 보이지는 않았지만 표면처리 후 전류-전압 특성이 향상되었음을 확인 할 수 있었다. 특히 dose량이 5×10¹⁵ 일 때 동작 전압 부근에서 좋은 특성을 나타내었다. 그러나 Ar⁺ 이온으로 표면 처리한 경우 ITO 박막내에 O/In의 비율이 높음에도 불구하고 O₂⁺ 이온으로 표면 처리한 경

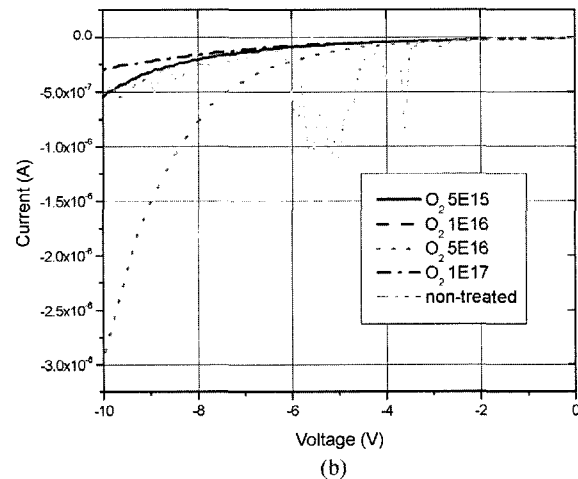
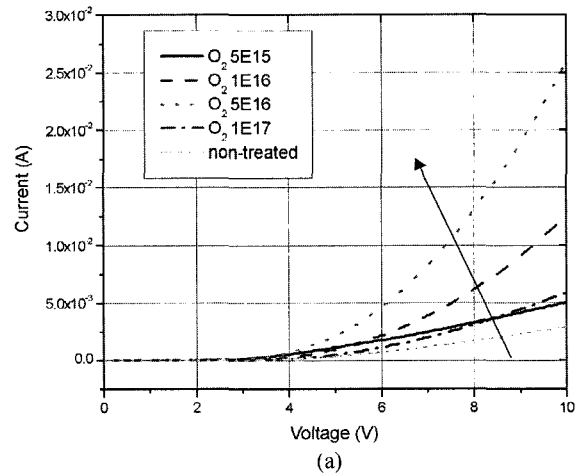


Fig. 7. I-V characteristics of OLED devices with oxygen plasma treated ITO substrates. (a) forward bias, (b) reverse bias.

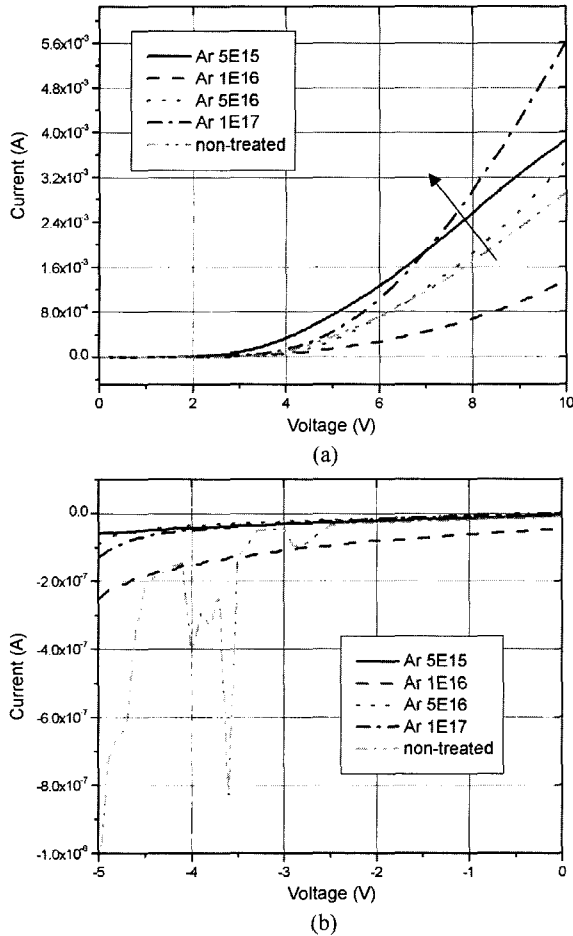


Fig. 8. I-V characteristics of OLED devices with argon plasma treated ITO substrates. (a) forward bias, (b) reverse bias.

우에 비해서 전류-전압 특성이 좋지 않았다. 이 결과는 ITO의 표면에서 O의 비가 크고 Sn의 비가 낮을 수록 일함수가 증가하여 hole 주입 효율이 증가하기 때문에 발광 효율이 증가 한다는 기존의 연구 결과 만으로는 해석되지 못한다. 이 문제에 관해 Younggun Han 등은 ITO 내의 성분 비 중에서도 OI/In (OI: 530.3 eV, OII: 531.9 eV)의 비가 높아야 일함수가 커진다고 제안하고 있다.¹²⁾

끝으로 표면 처리 전과 후의 역전압 특성을 살펴보면, Fig. 7b와 Fig. 8b의 두 결과 모두 역 전압시의 전류는 정전압시에 비해 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 표면처리를 하지않은 시료의 경우에 보여진 불안정한 특성이 사라지고 안정된 다이오드의 정류특성을 보임을 확

인 할 수 있었다.

4. 결 론

유기 EL의 성능 향상의 방법으로 전극에 사용되는 ITO를 O_2^+ 이온과 Ar^+ 이온으로 표면 개질 하였으며, 표면 개질된 ITO의 WCA 측정결과 소수성 (hydrophobic)에서 친수성 (hydrophilic)으로 변했음을 확인하였다. 그리고 Ar^+ 이온과 O_2^+ 이온으로 개질했을 경우에 표면에 산소 비율이 증가였으며, Sn 원소는 감소하였다. 또한 표면의 성분 변화는 약 5% 정도의 광 투과도 향상을 보여 휘도 특성이 향상될 수 있음을 보였다.

위와 같은 ITO 표면의 성분과 특성 변화는 다이오드 성능을 향상시켰으며, 특히 O_2^+ 이온 개질하였을 경우 광학 특성과 전기 특성이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원에(R01-2001-000002800) 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, Nature, **97**, 14 (1999).
2. D. J. Choo, A. talaie, Y. K. Lee, J. Jang, Thin Solid Films, **363**, 37 (2000).
3. D. D. D. Bradley, Synth. Met., **54**, 401 (1993).
4. K. Mori, Y. Sakaguchi, Y. Iketsu, J. Suzuki, DISPLAYS, **22**, 43 (2001).
5. Younggun Han and Donghwan Kim, Technical Report for University-Research Institute Cooperation Program, Korea Science Foundation, (2001).
6. S. M. Tadayyon, K. Griffiths, P. R. Norton, C. Tripp, J. Vac. Sci. Technol. A, **17**(4) (1999).
7. Y. park, V. Choong, and Y. Gao, Appl. Phys. Lett., **68**(19), 2699 (1996).
8. V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha, Sol. Energy Mater., **4**, 151 (1981).
9. Jangeun Heo, Rowoon Lee, Younggun Han, and Donghwan Kim, JSEM, the 4th Joint Seminar, Korea, 2001.
10. H. kim, and C. M. Gilmore, J. Appl. Phys. **86**(11), 6451 (1999).
11. M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Journal of Luminescence, **87**, 1165 (2000).
12. Younggun Han, and Donghwan Kim, to be published.