

ITO 기판의 산소 플라즈마 표면 처리에 의한 OLED의 전기적 · 광학적 특성에 관한 연구

論 文
54C-1-2

A Study on Electrical · Optical Properties of Organic Light Emitting Diode by Oxygen Plasma Surface Treatment of Indium-Tin-Oxide Substrates

梁基成* · 金炳祥** · 金斗錫*** · 辛熏珪§ · 權寧守†

(Ki-Sung Yang · Byoung-Sang Kim · Doo-Seok Kim · Hoon-Kyu Shin · Young-Soo Kwon)

Abstract - Indium tin oxide(ITO) surface treated by Oxygen plasma has been in situ analyzed using XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) and EDS(Energy Dispersive Spectroscopy), to investigate the relations between the properties of the ITO surface and the properties of OLED(Organic Light Emitting Diode). We measured electrical resistivity using Four-Point-Probe and calculated sheet resistance, and ITO surface roughness was measured by AFM(Atomic Force Microscope). We fabricated OLED using substrate that was treated optimum ITO surface. The plasma treatment of the ITO surface lowered the operating voltage of the OLED. We have obtained an improvement of luminance and decrease of turn-on voltage.

Key Words : OLED, 산소 플라즈마(Oxygen Plasma), ITO(Indium-Tin-Oxide), AFM, EDS, XPS

1. 서 론

유기전기발광소자(OLED)의 중점 연구분야는 화학적인 측면에서는 더 높은 내부 양자효율을 가지고 성막하기 쉬운 물질 개발이며, 낮은 구동전압에서 충분한 캐리어(carrier)를 발광층으로 주입시킬 수 있고 높은 형광효율을 가지는 유기 물질의 개발이다. 그리고 물리학적, 전기적인 측면에서는 전극과 유기물, 유기물과 유기물과의 계면(interface) 특성과 캐리어 주입 특성 및 발광 과정에 대한 더 자세한 연구가 필요하다[1,2].

OLED는 캐리어 주입형 소자이므로 양극과 음극으로부터의 정공과 전자의 주입과정이 중요하다. 그러나 OLED의 성능으로서 발광효율을 생각할 때에, 주입되는 전하의 절대량이 늘어나면, 캐리어 재결합(recombination)의 기회는 늘어나게 된다. 이로 인해 발광이 증가하지만, 문제는 외부에서 가해지는 에너지에 대해서 얼마나 캐리어 재결합을 많이 할 수 있느냐 하는 것이다. 따라서 캐리어 주입 과정에 대한 문제는 정공이 유기 물질의 표면으로 주입시 에너지 장벽 통과 문제와 정공과 전자의 주입량의 균형과 전압의 크기 문제로 나누어 생각해야 한다.

OLED의 효율을 향상시키고자 하는 노력은 다방면에서 진행되었다. 이러한 노력의 한가지로서 OLED에 사용되는

ITO 박막의 전처리가 있다[3,4]. ITO 박막은 In₂O₃에 Sn을 도핑시켜서 Sn⁴⁺ 이온이 In³⁺ 이온을 치환하고 이 과정에서 잉여 전자가 전기전도도에 기여하는 기본 구조이다. 박막의 성질이 산화물이므로 O₂에 의해서 전기전도도가 증가 또는 감소한다. OLED에서 이용되는 ITO 박막은 그 표면의 처리 방법에 따라서 표면 에너지 상태가 크게 변화한다[5].

표면처리 방법에는 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리 등의 방법이 있다. 이러한 표면처리 방법 중 플라즈마 처리는 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성을 등과 같은 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법으로 알려져 있다. 플라즈마는 고온에서 음전하를 가진 전자와 양전하를 띤 이온으로 분리된 기체 상태를 말하는데 이러한 양전하의 이온과 전자들이 다수가 모여 전체적으로 전기적인 중성을 가지며 이렇게 구성된 입자들의 상호작용에 의해서 독특한 빛을 방출하며 입자들의 활발한 운동 때문에 높은 반응성을 갖게 되는데 이러한 상태를 흔히 이온화 된 기체 또는 플라즈마라고 부른다. 플라즈마를 이용한 표면처리는 에너지 입자가 고분자 표면과 충돌을 일으키므로 표면의 공유결합을 끊어서 반응성이 있는 라디칼이 생성된다. 일반적으로 표면처리에 사용되는 플라즈마 가스는 아르곤, 헬륨과 같은 불활성 기체나 산소, 암모니아, 그리고 사불화탄소와 같은 활성 기체로 분류된다. 이러한 기체 종류에 따라 표면에 생성된 라디칼에 의해 특정 관능기를 표면에 도입함으로써 표면을 개질 한다고 알려져 있다[2,4,5].

금속/유기물 계면에서 발생하는 정공 주입시의 에너지 장벽은 금속의 일함수와 유기물의 HOMO와의 차이에 그 원인이 있으며, 전자 주입시의 에너지 장벽은 금속의 일함수와 유기물의 LUMO와의 차이에 그 원인이 있다. 전처리 과정

† 교신저자, 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 教授 · 工博

E-mail : yskwon@daunet.donga.ac.kr

* 學生會員 : 東亞大學 電氣工學科 碩士課程

** 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 博士課程

*** 正會員 : 東亞大學 港灣物流시스템工學科 博士課程

§ 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 研究教授 · 工博

接受日字 : 2004년 8월 12일

最終完了 : 2004년 11월 23일

을 거치지 않은 ITO의 일함수는 4.5~4.9[eV]의 값을 가지는 것으로 보고 있으며, 전처리 과정을 거치는 경우에는 4.2~4.7[eV]의 큰 변화 폭을 보이는 것으로 보고되고 있다[6].

본 연구의 목적은 기존에 보고된 현상인 금속/유기물, 즉 ITO/정공 전달 물질 계면에서의 정공 주입을 위한 에너지 장벽을 낮추는 것의 이해를 통하여 ITO 표면 처리에 의한 ITO 박막의 성분, 전기 저항 특성과 표면 거칠기를 개선하고, 대면적 기판에서도 최적의 조건을 확립할 수 있기 위함이다. 또한 실제 소자에서의 적용을 통해 정공이 소자 구동 및 발광 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

정공 수송층 유기 저분자 물질은 정공 이동도가 빨라야 하며, 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화 포텐셜이 ITO 전극층과 발광층 사이의 적절한 값을 가지는 것이 매우 중요하다. 또한 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다. 본 실험에서는 대표적인 물질인 N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-dibenzylbenzidine(이하:TPD)를 정공수송층으로 사용하였다. 그리고 발광층은 현재까지 개발된 물질 중 가장 발광 특성이 우수하다고 알려져 있는 녹색 저분자 발광물질인 Tris-(8-hydroxy-quinoline)-aluminium(이하:Alq₃)을 사용하였다[7]. 본 실험에서는 0.15 [T] 두께의 유리 기판 위에 ITO 박막이 1700[Å] 성막되고, 표면저항이 15[Ω/□]인 ITO 유리기판을 사용하였다.

먼저 ITO 유리기판에 묻어있는 particle을 제거하기 위하여 D.I.(de-ionize) water, 아세톤, 에탄올 순서로 각각 5분간 초음파 세척하였다. 이 과정이 끝나면 photoresist(PR)을 도포 후, UV에 노광하고 현상하여 원하는 ITO 전극 패턴을 형성하게 된다. 다음은 PR층의 패턴을 통해 선택적으로 ITO 박막을 식각하는 습식 식각(WET ETCH) 공정방법이다. HCl : HNO₃ : D.I. water를 1 : 0.08 : 1로 혼합하여 10분간 식각하였다. ITO 박막이 식각된 후, 패턴 된 ITO 위에 남아있는 PR을 제거한다. 그리고 RIE(Reactive Ion Etching) System을 사용하여 산소 플라즈마 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 flow를 5 ~ 20[sccm]으로 하였다. 표면처리 된 ITO

박막의 성분 변화를 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 비교 분석하였다. ITO 표면의 거칠기 측정은 Digital Instruments Inc.의 Nanoscope IV AFM Mode를 사용하고, 전기저항은 Sheet Resistance Measurement System (CMT-SR2000N, Changmin Tech Co.)을 사용하여 측정하였다. 그리고 Multi-Evaporation System(JBS Inc.)을 사용하여 진공-열 증착법으로 OLED를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO/TPD(25nm)/Alq₃(40nm)/Al(120nm)로 동일하게 구성하였다. 정공수송층인 TPD의 박막 두께는 25[nm]로 일정하게 하고, 발광층으로 사용된 Alq₃는 40[nm]의 두께로 약 0.5~1.0[Å/s]의 비율로 1×10⁻⁶[Torr] 정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였다. 음극으로 사용된 Al 전극은 1×10⁻⁶[Torr]의 진공도에서 5~10[Å/s]의 비율로, 120[nm]를 증착하였다. 발광 면적은 마스크를 사용하여 0.3×0.3[cm²]의 크기로 하였으며, 모든 측정은 DC 전압에서 측정하였다. JBS Inc.의 Flat Panel Display Analysis System(The Model 200-AT)을 사용하여 OLED의 전기적 특성과 광학적 특성을 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 ITO 박막의 표면 및 성분 분석

EDS로 벌크 성분을 분석하고 XPS로 표면 성분을 분석하여 ITO 박막의 보다 정확한 표면처리 특성을 살펴보았다. 또한 벌크와 표면 성분을 비교 분석하여 O 농도 변화에 따른 전도도의 변화를 예측하였다. 표 1은 RIE System을 사용한 산소 플라즈마 시의 O₂ 유량의 변화에 따른 ITO 박막의 주요 성분인 O, In, Sn을 정량 분석한 것이다. O는 산소 플라즈마 처리하면서 증가하다 15[sccm]부터 감소하기 시작하였다. In과 Sn은 10[sccm]까지는 거의 비슷한 비율을 유지하다가 15[sccm]부터 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 산소 가스를 주입한 플라즈마 조사에 의해 ITO 표면이 산화되어 산소의 양이 많아졌기 때문이며, 유량을 계속 증가시키면 표면의 식각으로 인해 O의 양이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

3.2 ITO 박막의 표면저항 및 표면거칠기 분석

그림 1은 O₂의 유량 변화에 따른 산소 플라즈마 표면 처

표 1 산소 플라즈마에 의한 ITO 박막의 정량 분석

Table 1 The ingredient analysis of the ITO thin film by oxygen plasma at different O₂ flux

O ₂ flux	O element content		In element content		Sn elementcontent	
	Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]	Bulk [%]	Surface [%]
no treatment	47.08	37.507	13.37	28.449	7.08	3.225
5	48.44	37.616	13.42	28.363	7.10	3.203
10	49.82	38.966	13.35	28.556	7.06	3.239
15	49.26	37.425	11.78	25.051	6.02	2.763
20	45.12	35.285	11.39	26.473	5.95	2.820

리 후의 ITO 박막의 표면을 Digital Instruments Inc.의 Nanoscope IV AFM Mode로 측정한 이미지이다. 산소 플라즈마의 O₂ 유량이 증가함에 따라 ITO의 표면 거칠기가 평탄해 지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 플라즈마 처리 시 기판 표면에 자유 라디칼을 증가시키고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호 작용에 의해 표면 거칠기가 낮아지는 것으로 판단된다[8]. ITO 박막의 정확한 저항을 확인하기 위하여 표면 저항 측정 장치(CMT-SR2000N, Changmin Tech Co.)를 사용하여 측정하였다. 표 2는 산소 플라즈마의 O₂ 유량의 변화에 따른 표면 저항, 표면 거칠기의 상관관계를 나타내었다. O₂ 유량의 증가에 따라 표면 거칠기는 계속 감소하지만, 표면 저항은 10[sccm]까지는 감소하다가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 표에서 보듯이 표면 저항은 O₂ 유량의 증가에 따라 감소하다가 증가하며, O 농도 변화에 반대로 변화하는 것을

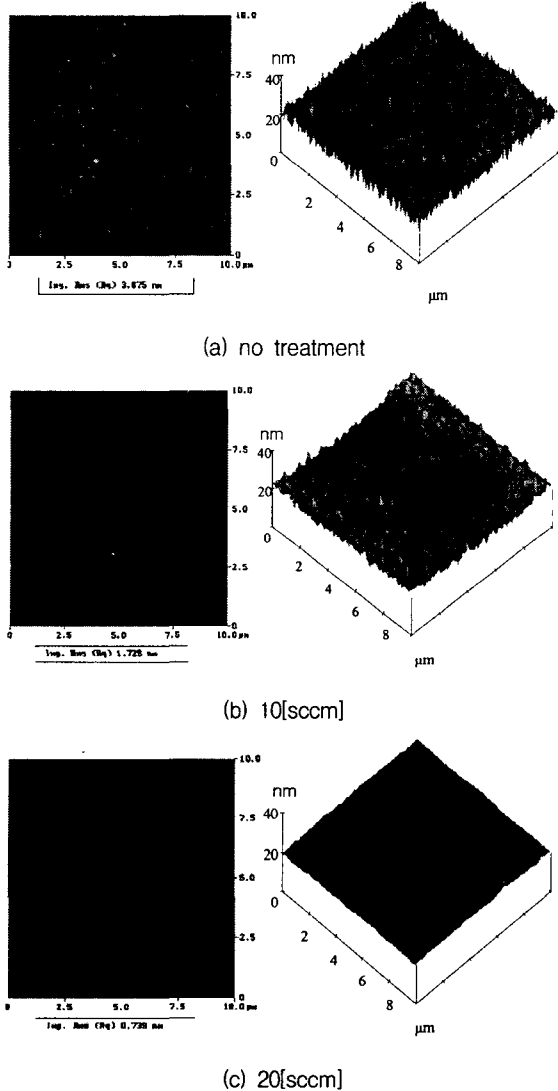


그림 1 O₂ 유량 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후의 ITO 박막의 표면 AFM 이미지

Fig. 1 AFM images of the ITO surface by oxygen plasma at different O₂ flux

표 2 O₂ 유량 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후의 ITO 박막의 표면 저항과 거칠기의 변화

Table 2 Sheet resistance and surface roughness of the ITO thin film by oxygen plasma at different O₂ flux

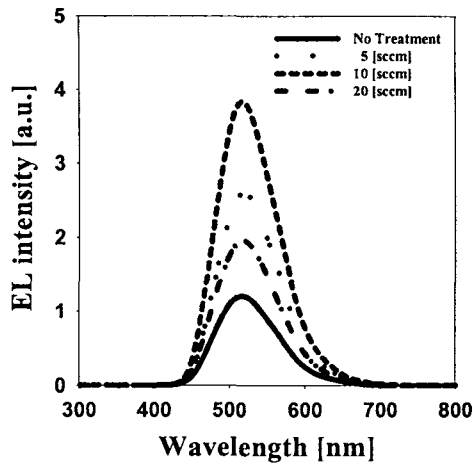
O ₂ flux [sccm]	Sheet resistance [Ω/\square]	RMS roughness [nm]
no treatment	15.0	3.675
5	14.4	3.108
10	13.2	1.728
15	14.7	1.231
20	15.8	0.739

확인할 수 있다. O₂ 유량의 변화에 따른 전기저항의 변화는 ITO 박막의 성분에 존재하는 O 농도와 밀접한 관계가 있음을 확인하였고, O₂ 유량이 10[sccm]에서 표면 저항이 13.2 [Ω/\square]로 가장 낮아 전도도 향상에 따른 최적의 공정조건임을 확인할 수 있었다.

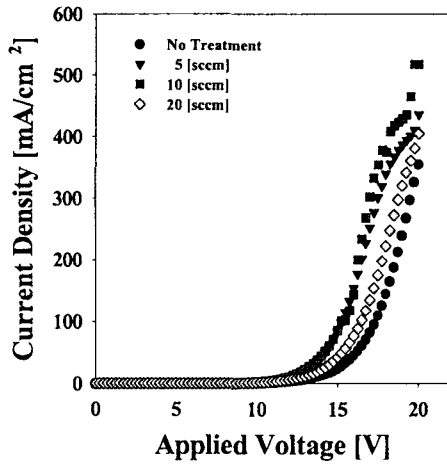
3.3 유기전기발광소자의 전기적·광학적 특성

산소 플라즈마 처리된 ITO 기판을 이용하여 유기전기발광소자를 제작하고 전기적·광학적 특성을 평가하였다. 소자의 전압-전류(I-V)특성과 전압-휘도(V-L)특성 등의 실험은 Keithley 2400과 617 electrometer, Si-photodiode를 이용하여 대기중에서 측정하였다. 측정 시 Keithley 2400을 이용한 2단자 법에 의해 전압을 인가하여 전류를 검출하면서 동시에 휘도를 측정하였다. 측정 결과, EL 스펙트럼에서의 최대 피크는 510[nm]로서 녹색 발광하는 것을 알 수 있다. 그림 2 (a)EL 스펙트럼, (b)전압-전류, (c)전압-휘도 특성에서 보듯이, O₂ 플라즈마로 ITO 표면 처리 시 10[sccm]에서 발광 세기가 가장 크며, 구동 전압은 감소하고 전류 밀도는 증가하였다. 휘도 역시 10[sccm]에서 1,258[cd/m²]으로서 처리하기 전에 비해 약 2.5배 상승한 것을 알 수 있다. 그러나 15~20[sccm]에서는 오히려 구동 전압이 증가하고, 전류 밀도와 휘도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 O₂ 유량의 증가로 인해 표면이 식각되고, 표면 저항이 증가하여 전기전도도가 떨어졌기 때문이다.

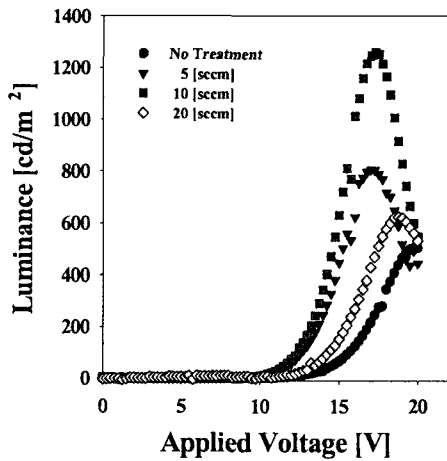
그림 2에서 보여주고 있는 전압-전류 특성에 대한 결과를 log(J)-log(V)로 그림 3에 나타내었다. 그림에서 저전계 영역과 고전계 영역이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 저전계 영역에서는 이론상 전압과 전류가 비례하는 $J \propto V$ 인 ohmic 구간이 나타난다. 본 실험결과에서도 $J \propto V$, 즉 전류 밀도와 전압이 비례하고 있음을 알 수 있으며, 고전계 구간에서는 $J \propto V^8$ 의 관계임을 알 수 있다. 이와 같이 저전계 구간에서는 전류 밀도가 전압에 따라 낮은 차수에 비례하지만 고전압 구간으로 가면서 전류 밀도가 전압에 비례하는 차수가 급속하게 증가하는데, 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 저전계에서는 유기 분자 내에 존재하는 트랩(trap) 및 입자 경계(grain boundary) 등에 존재하는 트랩 등 다양한 트랩에 의해서 흐르는 전자들이 포획되어 전류의 흐름을 억제하



(a)



(b)



(c)

그림 2 O₂ 유량 변화에 따른 OLED의 (a) EL 스펙트럼, (b) 전압-전류, (c) 전압-휘도 특성

Fig. 2 (a) EL spectrum, (b) voltage vs. current density, (c) voltage vs. luminance characteristics of OLED at different O₂ flux

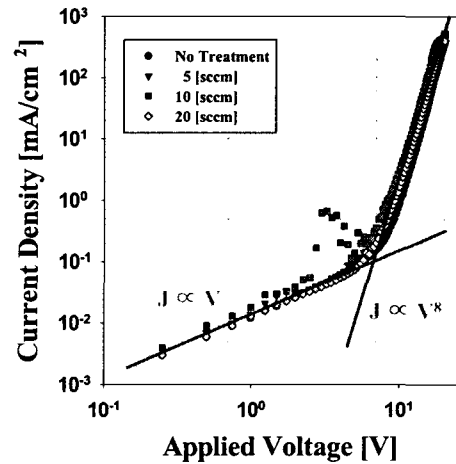


그림 3 O₂ 유량 변화에 따른 OLED의 전압-전류 특성 (log-log plot)

Fig. 3 Voltage vs. current density characteristics(log-log plot) of OLED at different O₂ flux

여 전류밀도가 낮으나, 더 높은 전계에서는 서서히 트랩들에 전하가 채워지기 때문에 전류가 서서히 증가하게 되며 아주 높은 전계에서는 공간 전하 제한 전류(space charge limited current: SCLC) 특성이 나타난다. 더욱 전압을 증가시키면 전류가 급격히 증가하여 일종의 절연 파괴 현상이 나타난다. 이 때 전류와 전압은 $J \propto V^8$ 의 관계가 나타난다. 공간 제한 전류는 전극이 유기물 층에서 전도되거나 재결합되는 전하 수송자(carrier) 보다 훨씬 많은 운반자를 주입할 수 있는 능력이 될 때 발생한다. 즉 전극에 의해서 운반자가 지수함수적으로 주입되는 것을 말한다[8].

3. 결론

유기 발광 다이오드(OLED)의 개발에 있어 핵심적인 내용은 제어 대상의 선별과 그 거동에 관한 연구이다. 또한 OLED에서 가장 중요하게 다루어져야 할 부분은 금속/유기물의 계면 현상이며 계면 현상에 대한 이해는 소자의 이론적인 모델링을 위해서도 필수적이다.

본 연구에서는 ITO 표면 처리에 의한 ITO 박막의 성분, 전기 저항 특성과 표면 거칠기를 개선할 수 있는 최적의 공정 조건을 확립하였다. O₂의 유량이 10[sccm]에서 전기저항 특성이 가장 낮았으며, 반대로 전기 전도도는 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한, ITO 표면처리 후 제작된 OLED의 최고 휘도는 O₂의 유량이 10[sccm]일 때, 1,258[cd/m²]로서 처리 전과 비교해 약 2.5배 상승하였고, 최고 발광 효율은 1.6[lm/W]이었다. RIE System을 사용하여 최적의 공정조건으로 ITO 박막에 산소 플라즈마 표면 처리한 후 OLED를 제작하면 구동전압이 낮아지고, 발광특성 또한 증가하게 되었다.

이러한 연구는 ITO의 표면에너지 상태가 정공의 주입에 있어서 매우 큰 영향을 준다는 가설을 뒷받침하는 결과이다. 바꾸어 말하면, 유기물과 계면을 이루고 있는 고체의 표면 에너지 상태는 OLED의 구동에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 또한 금속/유기물의 계면 안

정화를 통해 정공 주입이 향상되어진다는 것을 알 수 있었으며, 향후 개선된 ITO 박막에 완충층(Buffer layer)을 성막하여 OLED를 제작한다면 더욱 효율이 좋은 소자를 만들 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

[1] K. Book, H. Bassler, A. Elschner, S. Kirchmeyer, "Hole injection from an ITO/PEDT anode into the hole transporting layer of OLED probed by bias induced absorption", *Organic Electronics*, Vol. 4, pp. 227-232, 2003.

[2] 박상무, 김형권, 신백균, 임경범, 이덕출, "RF 플라즈마를 이용한 유기EL 소자의 발광 효율에 관한 연구", 대한 전기학회 논문지, 52C호, 제9권, pp.400-406, 2003.

[3] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, "Improvement of organic electroluinescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface", *Journal of Luminescence*, Vol. 87-89, pp. 1165-1167, 2000.

[4] 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, pp. 235-241, 2002.

[5] Dan Lu, Ying Wu, Jianhua Guo, Guang Lu, Yue Wang, Jiacong Shen, "Surface treatment of indium tin oxide by oxygen-plasma for organic light-emitting diodes", *Materials Science and Engineering*, Vol. B97, pp.141-144, 2003.

[6] Y. Park, V. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Y. Gao, "Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 68, pp. 2699-2701, 1996.

[7] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluinescent diodes", *Applied Physics Letter*, Vol. 51, No. 21, pp. 913-915, 1987.

[8] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, No. 3, pp.1656- 1666, 1987.

저 자 소 개



양기성 (梁基成)

1976년 10월 13일생. 2003년 동아대 전자공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

Tel : (051) 200-6949

Fax : (051) 200-7743

E-mail : yangkiss@donga.ac.kr



김병상 (金炳祥)

1959년 12월 29일생. 1983년 경북대 전자공학과 졸업. 현재 동아대 대학원 전기공학과 박사과정수료. 대구산업정보대학 정보통신공학과 교수.

Tel : (053) 749-7220

Fax : (051) 200-7743

E-mail : bskim@mail.tpic.ac.kr



김두석 (金斗錫)

1956년 4월 17일생. 1985년 홍익대 전기공학과 졸업. 현재 동아대 대학원 항만물류시스템학과 박사과정수료. 포항공대 나노기술집적센터 행정지원팀장.

Tel : (054) 279-3825

Fax : (051) 200-7743

E-mail : dsk@postech.ac.kr



신훈규 (辛熏珪)

1967년 11월 26일생. 1993년 동아대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 동아대 지능형통합항만관리연구센터 연구전담교수.

Tel : (051) 200-6553

Fax : (051) 200-7743

E-mail : shinhk@daunet.donga.ac.kr



권영수 (權寧守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 대학원 전자물리공학과 졸업(공학). 현재 동아대 전기전자컴퓨터공학부 교수, 한국과학재단지정 지능형통합항만관리연구센터 소장, (재)부산테크노파크 사업단장.

Tel : (051) 200-7738

Fax : (051) 200-7743

E-mail : yskwon@daunet.donga.ac.kr