

논문 2007-44IE-2-2

# 고효율 OLED 제작을 위한 플라즈마 조건 변화에 따른 ITO 특성 분석

(Characteristic Analysis of ITO by Variation of Plasma Condition to  
Fabricate OLED of High Efficiency)

김 중 연\*, 강 명 구\*\*

(Jung-Yeoun Kim and Myung-Koo Kang)

## 요 약

본 논문에서는 고효율의 유기발광소자 제작을 위해 플라즈마 조건 변화에 따른 ITO 특성을 분석하였다. N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 가스로 RF 플라즈마 출력은 100 W, 200 W, 400 W로 가스압력은 12 mTorr, 120 mTorr로 변화실험을 하였다. N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 플라즈마 처리한 ITO의 일함수는 4.88~5.07 eV의 값을 나타내었고 O<sub>2</sub> 가스를 이용하여 플라즈마 처리한 ITO는 4.85~4.97 eV의 일함수를 나타내었다. N<sub>2</sub> 가스에서 가스의 압력이 120 mTorr이면서 플라즈마 출력이 200 W의 조건에서 RF 플라즈마 처리한 ITO의 특성이 우수하였다. ITO 표면의 rms roughness는 AFM 이미지에서 계산하여 나타난 수치로써 N<sub>2</sub> 와 O<sub>2</sub> 가스가 주입된 플라즈마로 처리된 ITO는 플라즈마 출력이 200 W일 때 각각 25.2 Å 과 30.5 Å로 나타났으며 플라즈마 처리되지 않은 ITO는 44.5 Å이었다. ITO 박막의 투과율 측정에서는 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 가스의 압력을 변화시켜도 ITO의 투과율은 거의 변동이 없었다.

## Abstract

This paper aims to analyze the characteristics of ITO which are caused by variation of plasma condition to fabricate the OLED of high efficiency. We treated N<sub>2</sub> gas and O<sub>2</sub> gas plasma on the surface of the ITO by changing their RF plasma power into 100 W, 200 W, 400 W and by changing their gas pressure into 12 mTorr, 120 mTorr. The work function of ITO that plasma treatment was done by using N<sub>2</sub> gas had value of 4.88~5.07 eV, and that by using O<sub>2</sub> gas, 4.85~4.97 eV. The characteristics of the ITO were most efficient in the N<sub>2</sub> gas plasma with the RF power of 200 W and gas pressure of 120 mTorr. The rms roughness of ITO surface is the value from AFM image. In this case, ITO obtained 25.2 Å and 30.5 Å in the N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas plasma respectively when it had the RF power of 200 W. But ITO that didn't have plasma treatment was 44.5 Å. The variation of ITO transmittance was almost not discovered by the change of N<sub>2</sub> gas and O<sub>2</sub> gas pressure.

**Keywords :** plasma, OLED, work function, ITO, N<sub>2</sub>

## I. 서 론

21세기 정보화시대의 개막에 따라 일상생활에서의 전자기기는 단순한 생활의 보조가 아닌 생활의 한 부분으로 자리 잡게 되었으며, 전자기기의 정보표시장치로

서 평면 디스플레이의 필요성 및 중요성이 대두되었다. 평면 디스플레이로서 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD), 유기발광소자(Organic Light Emitting Device, OLED), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP), 전계방출 디스플레이(Field Emission Display, FED), 전기발광 디스플레이 등이 있다<sup>[1]</sup>.

유기물질에 의한 전계발광은 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자(Electron)과 정공(Hole)이 재결합(Recombination)하여 여기자(Exiton)를 형성하고

\* 정회원, SK 텔레콤  
(SK Telecom.)

\*\* 정회원, 극동정보대학 자동차전자과  
(Dept. of Car Electronics, KeukDong College)  
접수일자: 2007년2월5일, 수정완료일: 2007년6월4일

형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1963년 M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnate에 의해 안트라센(anthracene)의 단결정에서 처음 발견되었다<sup>[2]</sup>. 그 후 다른 많은 유기물에서의 발광특성이 계속적으로 연구 발표되었다<sup>[3-5]</sup>.

유기발광소자의 양극재료로 쓰이는 ITO는 LCD, OLED 산업에 쓰이고 있는 재료이며 550 nm에서 90% 이상으로 높은 투과율을 가지고 있다. 반면에 낮은 저항과 공정이 용이한 장점을 가지고 있으며 높은 일함수를 가지고 있다.

ITO는 Indium Tin Oxide( $In_{2-x}Sn_xO_3$ )로  $In_2O_3$ 와  $SnO_2$ 가 90% 대 10%의 비율로 이루어져 있다. 이로 인해 ITO의 일함수는 약 4.7 eV에서 5.1 eV까지 표면처리 에 의해 변화가 가능하다<sup>[6,7]</sup>. 또한 표면처리에 의해 소자의 장수명화를 이루었다는 보도도 있다<sup>[8,9]</sup>. 유기물/금속 계면에서의 정공주입을 증가시키기 위해서는 ITO의 일함수가 유기물의 HOMO 레벨보다 클수록 좋다. 플라즈마 처리에 의해서 일함수가 변하게 되고 일함수의 변화에 따라 전기적인 특성도 변화하게 된다<sup>[8]</sup>.

플라즈마 화학작용의 장점은 높은 온도의 열적반응에서나 가능했던 기존의 화학반응이 낮은 시료의 온도에서도 일어날 수 있다는 것이다. 따라서 플라즈마를 이용하면 열 안정성이 없는 기판에서도 막을 증착하고 성장시키는 것이 가능해 진다.

저진공 챔버 내부에 Ar,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  등의 가스를 표면재질에 따라 단독 또는 혼합하여 투입하면서 전기적 에너지를 가하면 가속된 전자의 충돌에 의하여 투입된 가스가 플라즈마 상태로 활성화 된다. 이러한 플라즈마 상태에서 발생하는 가스의 이온 또는 라디칼 등이 피처리 재료 표면에 충돌하여 미세 유막 제거, 미세 조도 형성 등, 표면의 물리 화학적인 변화를 유도함으로써 각종 접착 밀착력 향상, 플라스틱 사출 도장의 불량 방지, 각종 코팅 밀착력을 증대 시키는 역할을 한다.

본 논문에서는 고효율의 유기발광소자 제작을 위해 질소( $N_2$ )와 산소( $O_2$ ) 가스 압력은 12 mTorr, 120 mTorr로 변화시켰으며, 플라즈마 출력은 100 W, 200 W, 400 W로 변화시키면서 ITO(Indium Tin Oxide) 박막의 특성을 비교 분석하였다.

## II. 실험

$N_2$  가스가 주입된 플라즈마와  $O_2$  가스가 주입된 플라즈마로 처리한 ITO 박막의 특성을 분석하기 위하여

투명전극인 양극 기판으로 유리기판 위에 코팅된 ITO를 사용하였다. 실험에 사용된 ITO의 두께는  $1000 \text{ \AA} \pm 10 \%$ 이며 면저항(sheet resistance)은  $14 \text{ } \Omega/\square$ 인 제품을 사용하였다.

플라즈마 처리를 하기 전에 ITO 패턴 형성 및 식각을 위하여 ITO 유리기판의 크기를  $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$  절단하여 사용하였으며 양극으로 사용되는 ITO 패턴의 크기는  $9 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ 으로 일정한 패턴에 따라 식각하였다. 패턴 형성된 ITO 표면에 붙어있는 불순물을 제거하기 위하여 열판에서 중성세제(detergent)로 20분간 가열하였으며 메탄올과 아세톤으로 세척한 후 탈이온수(D.I water)로 세척하였다. 다시 탈이온수가 들어있는 초음파 세척기로 15분간 세척한 후, 질소 가스로 남아 있는 용액들을 건조시켰다.

사진공정은 ITO의 접착력을 높이기 위해 먼저 HMDS(hexa-methyldisilane)를 도포하고, 양성 감광액 AZ7220 1ml로 스펀코터를 사용하여 약  $2 \mu\text{m}$  두께의 감광막을 형성하였다. 감광막에 존재하는 잔류 유기용제를 제거하기 위하여  $90^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 30분 동안 소프트 베이킹(soft bake)를 하였다. 노광(exposure)은 수은램프를 이용하여 자외선을 12초 동안 쬐어 주었다. AZ300 100% 용액에서 현상(development)을 70초 동안 하였으며  $60^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 30분 동안 베이킹을 하였다. 소자에 필요한 ITO를 제외한 나머지 부분을 제거하기 위한 ITO 식각은 염산(HCl) : 질산( $HNO_3$ ) : 탈이온수(D.I)가 10 : 1 : 2로 혼합된 용액에서 10분간 실시하였으며 감광액을 제거하기 위해 PR제거제(Stripper)는 AZ700으로 30분간 처리하여 원하는 패턴을 얻었다. 그림 1은 ITO 식각을 위해 제작한 마스크 패턴이다.

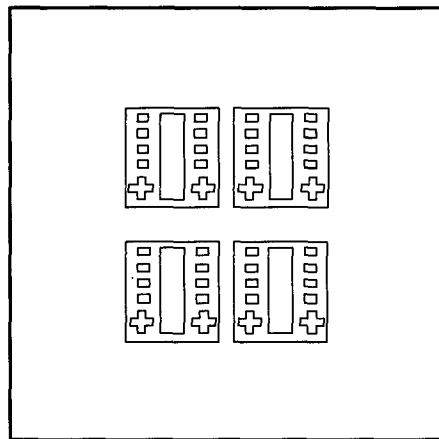


그림 1. ITO 식각을 위한 마스크 패턴  
Fig. 1. Mask pattern for etching ITO.

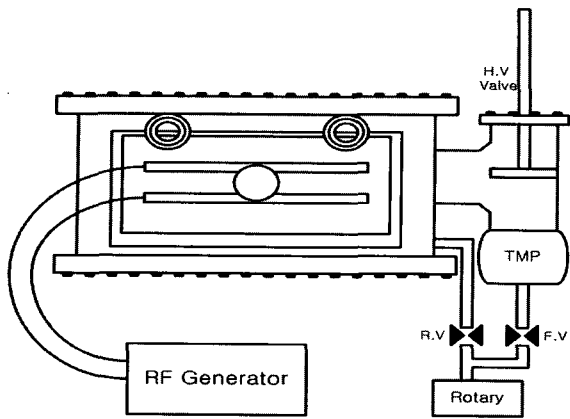


그림 2. 플라즈마 챔버 구성도  
Fig. 2. Block diagram of plasma chamber.

세척된 ITO 박막의 표면처리를 위한 RF 플라즈마 처리공정을 수행하기 위하여 그림 2와 같이 진공증착기의 Loading chamber에 극판을 설치하고 외부에 RF 제너레이터 및 매칭 박스를 설치하여 플라즈마 챔버를 구성하였다. 장비 구성은 로딩 챔버 내에 양극 기판이 구성되어 있는 형태로 되어 있으며 처리할 유리기판을 양전극 사이에 넣고 진공을 잡은 후  $5 \times 10^{-7}$  Torr 고진공까지 진공을 유지하여 챔버 내부에 있는 다양한 종류의 기체를 제거한 후 플라즈마 처리를 하였다.

패턴 형성 공정에서 제작된 ITO 소자의 기판을 로딩 챔버에 넣은 후 펌핑하여 고진공이 될 때까지 펌핑하였다. 고진공으로 진입을 확인한 후 챔버의 고진공 밸브를 닫고 MFC로 제어할 수 있는 활성가스를 주입하였다. 활성가스를 주입함에 따라 진공도는 상승하며 공정을 위한 진공도를  $1.2 \times 10^{-1}$  Torr까지 주입한 후 공정 진행 간 진공상태의 평형을 유지하기 위하여 챔버의 러핑밸브를 열어 주입하는 양과 배기되는 양이 일정하게 되도록 조절한 후 진공도가 안정이 되면 플라즈마를 작동한다.

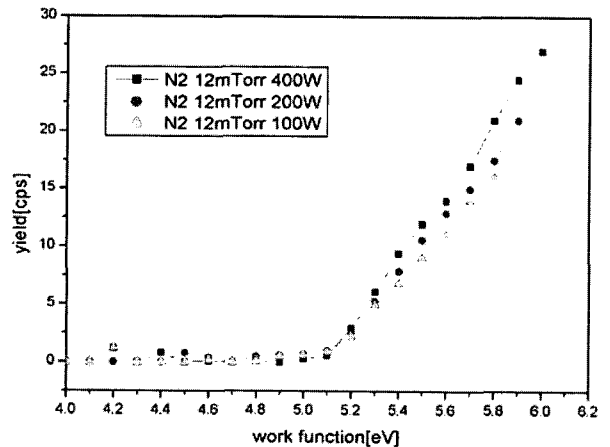
### III. 측정 및 고찰

ITO의 특성을 측정하기 위하여 프로세스 챔버의 진공도는  $1.2 \times 10^{-1}$  Torr로 유지하였고 공정 시간은 5분간 실시하였다. 반응가스는  $N_2$  가스와  $O_2$  가스 두 가지를 사용하였으며 가스 압력과 플라즈마의 출력을 변화시켜가며 실험하였다. ITO 표면의 일함수 측정은 Riken Keiki 사의 atmospheric photoelectron emission analyzer(AC-2)를 사용하였으며 ITO 표면의 rms roughness는 AFM(Atomic Force microscopy)을 이용하여 측정하였고 투과율은 Transmission Measurement

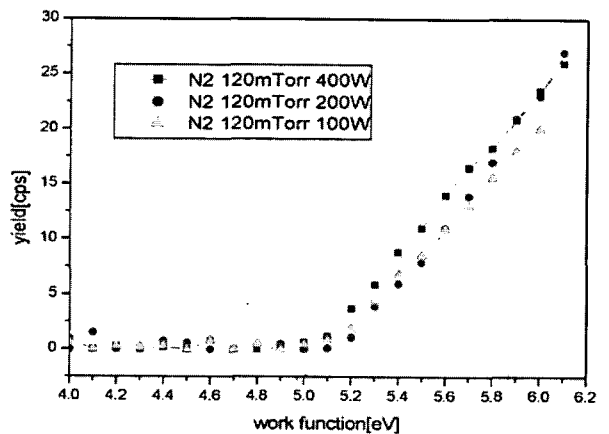
System으로 측정하였다.

#### 1. $N_2$ 가스로 처리된 ITO 특성평가

그림 3-(a)는  $N_2$ 를 반응가스로 하여 동일한 압력 12 mTorr에서 플라즈마의 출력을 변화시켜 ITO의 일함수를 측정한 것이다. 그림의 y축은 전자장에 의해 센서의 그리드를 통과하여 전자 애벌런치에 의해 형성된 양이온의 개수로서 그래프상 법선과 x축의 교점으로 일함수를 결정하게 된다.  $N_2$  가스 압력이 12 mTorr에서 플라즈마 처리를 진행한 결과 플라즈마 출력이 증가함에 따라 일함수도 약간 증가하였다. 그리고 그림 3-(b)에서와 같이 120 mTorr에서는 플라즈마 출력이 증가할수록 일함수는 증가하다가 감소하였다.  $N_2$  가스를 이용하여



(a)  $N_2$  12 mTorr



(b)  $N_2$  120 mTorr

그림 3.  $N_2$  가스 압력과 플라즈마 출력 변화에 따른 일함수의 변화

(a)  $N_2$  12 mTorr (b)  $N_2$  120 mTorr

Fig. 3. The variation of work function at the ITO surface by changing  $N_2$  gas pressure and plasma power.

(a)  $N_2$  12 mTorr (b)  $N_2$  120 mTorr

표 1. N<sub>2</sub> 가스 압력 및 플라즈마 출력 변화에 따른 ITO일함수의 변화

Table 1. The variation of work function at the ITO surface by changing N<sub>2</sub> gas pressure and plasma power.

Gas 종류	N <sub>2</sub>					
	12mTorr			120mTorr		
출력	400W	200W	100W	400W	200W	100W
일함수	4.91 eV	4.90 eV	4.88 eV	4.98 eV	5.07 eV	5.00 eV

플라즈마를 실시한 결과 일함수는 4.88~5.07 eV의 값을 나타내었다.

표 1은 N<sub>2</sub> 가스의 압력 및 플라즈마 출력변화에 따른 일함수의 변화를 나타내고 있다. 한편 플라즈마 처리를 하지 않은 As-received ITO의 일함수는 4.80 eV로 나타났으며 N<sub>2</sub> 가스로 플라즈마로 처리한 ITO의 일함수가 0.08 ~ 0.27 eV로 높았다.

2. O<sub>2</sub> 가스로 처리된 ITO 특성

그림 4-(a)는 O<sub>2</sub>를 반응가스로 하여 동일한 압력 12 mTorr에서 플라즈마의 출력을 변화시켜 ITO의 일함수를 측정된 것이다. O<sub>2</sub> 가스를 이용하여 12 mTorr에서 플라즈마 처리를 한 경우에 일함수의 편차가 크게 발생하지 않았다. 이에 반해 그림 4-(b)에서와 같이 120 mTorr에서 처리한 ITO는 플라즈마의 출력이 100 W일 경우 가장 높은 일함수가 측정되었다.

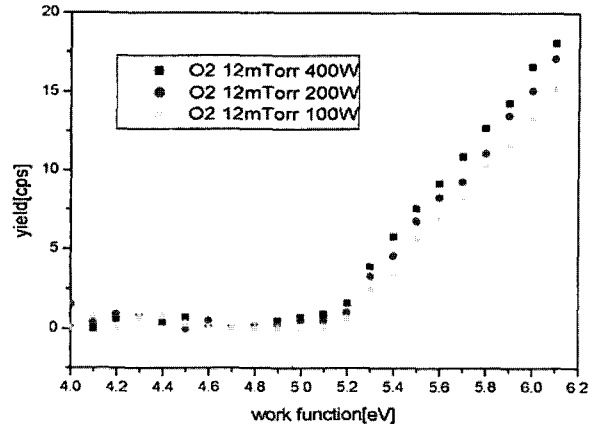
O<sub>2</sub> 가스를 이용하여 플라즈마 처리를 한 ITO는 4.85~4.97 eV의 일함수를 나타내었다. 표 2는 O<sub>2</sub> 가스의 압력 및 플라즈마 출력변화에 따른 일함수의 변화를 나타내고 있다.

ITO의 플라즈마 처리에 따른 일함수의 증가는 ITO

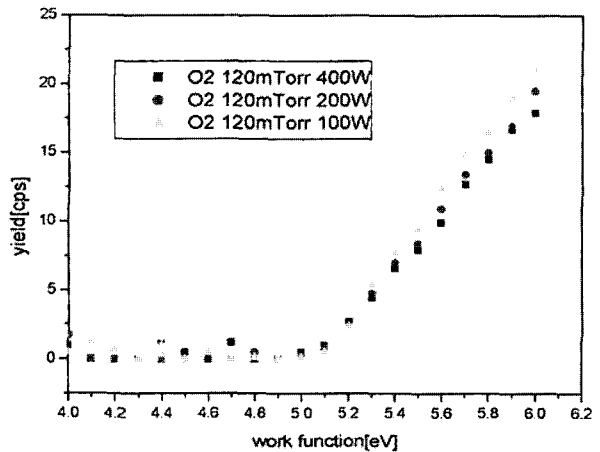
표 2. O<sub>2</sub> 가스 압력 및 플라즈마 출력 변화에 따른 ITO 일함수의 변화

Table 2. The variation of work function at the ITO surface by changing O<sub>2</sub> gas pressure and plasma power.

Gas 종류	O <sub>2</sub>					
	12mTorr			120mTorr		
출력	400W	200W	100W	400W	200W	100W
일함수	4.86 eV	4.86 eV	4.85 eV	4.91 eV	4.95 eV	4.97 eV



(a) O<sub>2</sub> 12 mTorr



(b) O<sub>2</sub> 120 mTorr

그림 4. O<sub>2</sub> 가스 압력과 플라즈마 출력 변화에 따른 일함수의 변화

(a) O<sub>2</sub> 12 mTorr (b) O<sub>2</sub> 120 mTorr

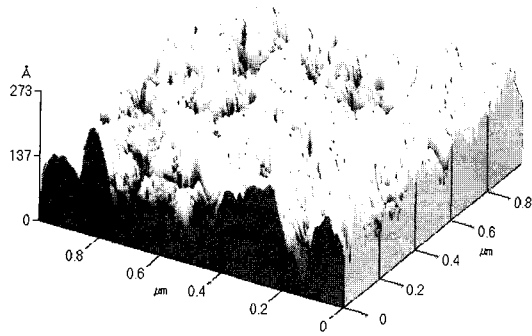
Fig. 4. The variation of work function at the ITO surface by changing O<sub>2</sub> gas pressure and plasma power

(a) O<sub>2</sub> 12 mTorr (b) O<sub>2</sub> 120 mTorr

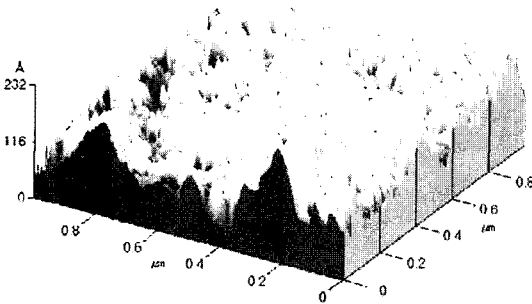
와 정공 주입층 계면의 에너지 장벽을 낮추어 유기물 층으로 정공 주입을 원활하게 하여 유기발광소자의 효율을 높이는 역할을 한다. ITO의 일함수는 플라즈마 표면처리에 의해 표면의 도핑 농도비의 변화가 일어나게 되고 ITO의 일함수가 변하게 된다. O<sub>2</sub> 가스로 플라즈마로 처리된 ITO의 일함수보다 N<sub>2</sub> 가스로 플라즈마 처리된 ITO의 일함수가 0.03~0.10 eV 높았으며 플라즈마 처리하지 않은 시료보다는 0.05~0.17 eV 높았다.

3. ITO 표면의 rms roughness 특성

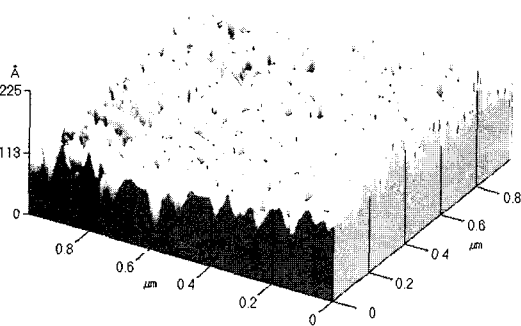
ITO 표면의 rms roughness는 AFM 이미지에서 계산하여 나타낸 수치로써 그림 5-(a)에서 As-received ITO의 rms roughness는 44.1 Å이고, 그림 5-(b)에서



(a) As-received ITO 표면



(b) O<sub>2</sub> 가스 플라즈마 처리된 ITO 표면



(c) N<sub>2</sub> 가스 플라즈마 처리된 ITO 표면

그림 5. As-received ITO 와 플라즈마 처리된 ITO 표면의 AFM 사진

- (a) As-received ITO 표면
- (b) O<sub>2</sub> 가스 플라즈마 처리된 ITO 표면
- (c) N<sub>2</sub> 가스 플라즈마 처리된 ITO 표면

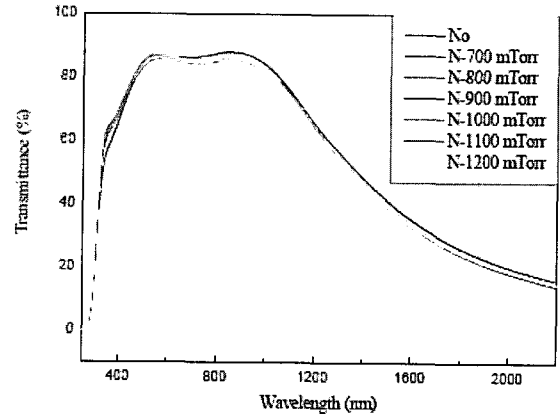
Fig. 5. AFM images of the ITO surface treated by plasma and as-received ITO.

- (a) As-received ITO srface
- (b) ITO surface treated by O<sub>2</sub> plasma
- (c) ITO surface treated by N<sub>2</sub> plasma

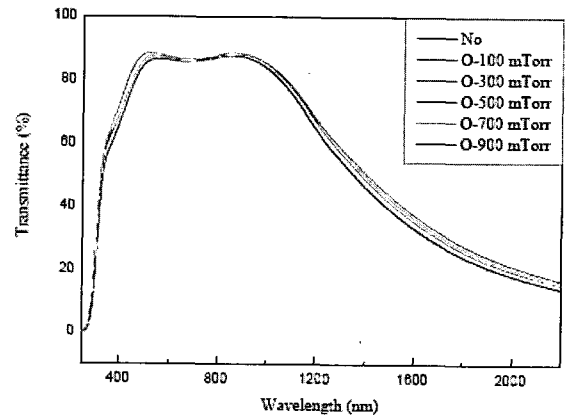
O<sub>2</sub> 가스 플라즈마로 처리된 ITO는 플라즈마 출력이 200 W일 때 30.5 Å로 나타났으며, 그림 5-(c)에서 N<sub>2</sub> 가스 플라즈마로 처리된 ITO는 플라즈마 출력이 200 W일 때 25.2 Å로 나타나 N<sub>2</sub> 가스로 처리된 시료에서 rms roughness가 가장 양호함을 알 수 있었다.

#### 4. 가스압력 변화에 따른 ITO 투과율 특성

그림 6은 ITO 박막의 특성 변화를 관찰하기 위해 가스 압력의 변화에 따른 ITO 박막의 투과율의 변화를 나타내었다. 반응가스의 종류와 가스의 압력을 변화시켜도 ITO 박막의 투과율은 거의 변동이 없음을 알 수 있었다.



(a) N<sub>2</sub> gas



(b) O<sub>2</sub> gas

그림 6. 가스 압력의 변화에 따른 ITO 투과율의 변화

- (a) N<sub>2</sub> gas (b) O<sub>2</sub> gas

Fig. 6. The variation of ITO transmittance by changing of gas pressure.

- (a) N<sub>2</sub> gas (b) O<sub>2</sub> gas

#### IV. 결 론

본 논문에서는 고효율의 유기발광소자 제작을 위해 ITO(Indium Thin Oxide) 박막에 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 가스로 RF 플라즈마로 전처리하여 양극전극과 정공주입층 사이의 에너지 갭을 낮추어 정공 주입을 원활하게 하기 위해서 일함수의 변화실험을 하였다.

N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 플라즈마 처리한 ITO의 일함수

는 4.88~5.07 eV의 값을 나타내었고 O<sub>2</sub> 가스를 이용하여 플라즈마 처리한 ITO는 4.85~4.97 eV의 일함수를 나타내었다. N<sub>2</sub> 가스에서 가스의 압력이 120 mTorr 이면서 플라즈마 출력이 200 W의 조건에서 RF 플라즈마 처리한 ITO의 일함수가 가장 크게 나타나 ITO와 정공 주입층 계면 간의 에너지 장벽을 낮추어 유기물 층으로 정공의 주입을 원활히 할 수 있음을 알 수 있었다. ITO 표면의 rms roughness는 AFM 이미지에서 계산하여 나타낸 수치로써 As-received ITO의 rms roughness는 44.1 Å이고 O<sub>2</sub> 가스 플라즈마로 처리된 ITO는 플라즈마 출력이 200 W일 때 30.5 Å로 나타났으며 N<sub>2</sub> 가스 플라즈마로 처리된 ITO는 플라즈마 출력이 200 W일 때 25.2 Å로 나타나 N<sub>2</sub> 가스로 처리된 시료에서 rms roughness가 가장 양호함을 알 수 있었다.

또한 ITO 박막의 투과율 측정에서는 반응가스의 종류와 가스의 압력을 변화시켜도 ITO의 투과율은 거의 변동이 없어 ITO 박막특성의 변화가 없음을 알 수 있었다.

organic light emitting diodes”, J. Crystal Growth, Vol. 260. Iss. 1-2, pp. 186, 2004.

---

저 자 소 개

---

김 중 연(정회원)  
대한전자공학회 논문지  
제39권 TE편 2호 참조

강 명 구(정회원)  
대한전자공학회 논문지  
제39권 TE편 2호 참조

### 참 고 문 헌

- [1] M. Morimoto, and H. Watanabe, “Flat Panel Displays”, NEC Technical Journal, Vol. 49, No. 1, pp. 82-86, 1996.
- [2] M. Pope, H.P. Kallmann and P. Magnate, J. Chem. Phys., No. 38, p.2042, 1963.
- [3] Seizo Miyata, and Hari Singh Nalwa, “Organic Electroluminescent Materials and Devices”, pp. 31-33, 1997.
- [4] Florian Pschenitzka, and J.C. Sturm, “Three - Color organic light-emitting diodes patterned by masked dye diffusion”, Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No.13, March, 1999.
- [5] C. W. Ko and Y. T. Tao, “Bright white organic light-emitting diode”, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, NO. 25, pp.4234-4236, 2001.
- [6] J. S. Kim, M. Grandtorn, and R. H. Friend, “Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes”, J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 12, pp.6859-6870, 1998.
- [7] J. Kido, 유기 EL 재료, pp.258-266, 2001.
- [8] S. Jung, N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim, K. H. Choi, Y. J. Cho, Y. K. Kim and Y. S. Kim, “Surface treatment effects of indiumtin oxide in organic light-emitting diodes”, Optical Materials, Vol. 21, pp.235-241, 2003.
- [9] H. T. Lu and M Yokoyama, “Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for