

# OLED의 잉크젯 공정을 위한 SAM형 습식 표면개질

지승현 박사과정 (건국대 신기술융합학과) | 윤영수 교수 (건국대 신기술융합학과)

## 1. 서론

현재, 전기 전도율 및 광투과율이 우수한 Transparent Conductive Oxide (TCO : 투명산화물 전도체)는 Liquid Crystal Display (LCD), Organic Light Emitting Diode (OLED), Touch Screen, Electronic Mirror 등 많은 광학 디바이스의 전극으로 사용되어지고 있다. Indium Tin Oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  : ITO)는 다른 TCO에 비해 높은 전기 전도율 및 광투과율을 가지는 물질로 현재 대부분의 디스플레이 소자 및 차세대 디스플레이로서 각광 받고 있는 Organic Light Emitting Diode (OLED)의 투명전극으로 ITO박막을 사용하고 있다[1, 2, 3]. 그러나 ITO 전극으로부터 OLED의 홀주입층에 정공이 주입될 때, ITO와 발광층 사이의 계면에 일함수 차이로 생기는 큰 에너지 장벽이 존재하기 때문에 전극 재료의 일함수가 해당 발광층 또는 유기반도체를 구성하는 유기화합물의 일함수가 거의 동일한 값 또는 그 이상을 가지게 하여 계면에서 Ohmic 접촉이 가능하도록 하여야 한다[3]. 현재 OLED에서 사용되고 있는 정공 수송층 (NPB : N,N'-Bis(Naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(Phenyl) Benzidine, TPD : N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(Phenyl)Benzidine)의 Highest Occupied Molecule Orbital은 약 5.2~5.3 eV 이다[3, 4]. 따라서 ITO의 일함수가 4.5~4.7 eV임을 감안하면, ITO를 사용하는 전극과 유기물 사이에서

매우 큰 에너지 장벽이 존재하게 된다. 그림 1은 OLED 내부에서의 에너지 밴드 다이어그램과 양극에서의 표면개질에 의한 Ohmic Contact 형성을 나타낸 것이다. ITO에서 홀주입층 (HIL)으로 홀이 주입될 때, ITO의 일함수와 홀 HIL층의 HOMO의 차이만큼 발생하는 에너지 장벽이 생겨 홀의 주입을 방해하게 된다. 이를 해결하기 위해 일함수가 큰 다른 물질 및 투명전극들을 사용하고 있지만, 광투과도 및 공정의 편의성, 가격 등의 문제로 아직 ITO를 대체할 일함수 높은 투명 전극이 개발되지 못하고 있다. 최근 UV, 산소플라즈마 방법 등 이용한 표면개질을 통해 전극의 일함수를 증가시키는 연구가 진행되고 있으나, 그 일함수 증가의 폭이 작고, 고가의 장비를 사용해야 하는 단점을 가지고 있다[4, 5].

최근 고분자 소재를 사용하여 잉크젯 공정을 적용한 OLED의 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 OLED에서도 투명전극과 유기물층사이의 에너지 장벽에 의한 홀 주입의 방해가 발생하기 때문에 이를 해결해야 OLED의 성능을 높일 수가 있기 때문에 에너지 장벽을 제거하는 연구는 필수적이라 할 수 있다. 또 하나의 문제점은 Photolithography 공정에 비해 신뢰성 높은 패터닝의 구사가 힘들다는 점이다. 잉크젯 공정 시 잉크젯 프린터의 노즐과 기판사이의 거리 또는 잉크 분사 제어 연구로 그동안 패터닝의 제어 기술이 많이 개선되었으나, 아직 정확한 위치에 잉크가 떨어지지 못하여 불량률을 초래하는 경우가 발생하여 지금까지도 잉크젯 공정의 가장 큰

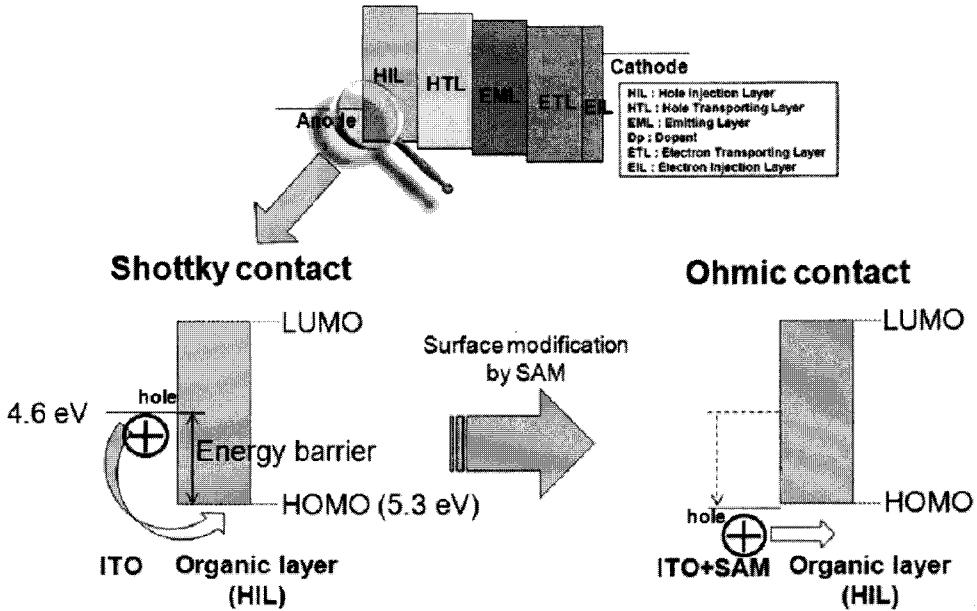


그림 1. OLED 내부에서의 에너지 밴드 다이어그램과 양극에서의 표면개질에 의한 Ohmic Contact 형성.

문제점이기도 하다. 현재 이러한 문제를 해결하기 위하여 OLED 픽셀과 픽셀 사이에 아크릴 소재의 격벽을 설치하여 패터닝의 신뢰성을 높이려 하지만, 이 또한 공정 단계를 증가시켜 단가를 상승시키는 문제점을 가진다. 이러한 문제점들을 모두 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는데, 가장 대표적인 연구가 표면개질에 의한 OLED의 특성향상 연구라 할 수 있다.

표면개질이란 물질표면의 물리적, 화학적 특성을 바꾸거나 향상시키는 표면처리 기술이다[4]. 최근, 기능성 재료의 전기, 전자, 기계 및 바이오 분야의 응용에 있어서 마찰, 마모 저항성, 부식, 전기·광학적 물성을 향상시키고자 하는 문제는 대부분의 그 물질 또는 재료의 표면의 특성에 의해서 결정되기 때문에 재료의 표면만을 원하는 성질을 갖도록 하는 여러 가지 표면개질의 기술이 연구 발전되어 왔다[5]. 현재까지 국내·외적으로 표면개질과 관련된 기술은 크게 진공 시스템을 사용하는 플라즈마, e-beam 등의 건식 표면개질 방법과 Hydrogen Passivation, Hydrogen-bonded Fluorinated Monolayer, 및 Self-

assembled Monolayer (SAM) 등과 같은 화학물질을 사용하는 습식의 방법의 두 가지 방식으로 진행되어 왔다[6].

그 중, SAM형 표면개질은 SAM과 강하게 흡착되어 있고 열적, 화학적 안정도가 매우 우수하고 물리적 강도도 우수하다. 또한 만들기 쉬워서 MEMS, DNA칩, 표면처리분야 등에서 많이 이용되고 있으며, 다른 방법들에 비해 공정의 단순함은 물론 대면적의 용이함을 가지고 있다. 또한 SAM형 표면개질은 기판의 표면에 물리적, 화학적 손상을 주지 않고 표면의 특성을 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[6]. 최근 해외에서 SAM형 표면개질을 이용하여 전극의 일함수 증가 및 OLED의 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있지만 국내에서는 아직 이에 대한 연구가 적고, 상용화의 보고는 아직 없는 실정이다 [7]. 또한 투명전극의 일함수 증가 및 잉크젯 공정을 위한 표면에너지 조절을 동시에 만족하는 선택적 표면개질에 대한 연구는 전 세계적으로 아직 보고된 적이 없다.

본 연구에서는 SAM을 이용해 표면개질한 ITO를

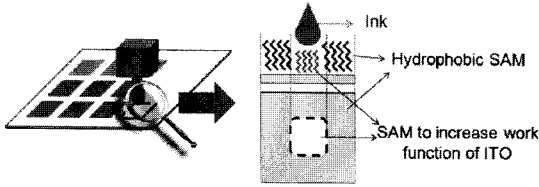


그림 2. 잉크젯 공정에서의 SAM형 습식 표면개질.

유기 디스플레이의 투명전극으로 사용 시에 전극과 유기 반도체 사이에 정공의 주입이 원활하게 이루어질 수 있도록 하기 위해 일함수를 유기 반도체 이상으로 증가시킴으로써 ITO 전극과의 Ohmic 접촉을 이루며, 동시에 OLED의 잉크젯 공정 시 패터닝 된 OLED의 전극 사이에 유기발광잉크를 원하는 위치에만 접착을 할 수 있는 선택적 표면개질방법(그림 2)에 대해서 제시해보고자 한다.

## 2. 표면개질 기술의 필요성

기능성 재료의 전기, 전자 및 기계 분야의 응용에 있어서 마찰, 마모 저항성, 부식, 전기·광학적 물성을 향상시키고자 하는 문제는 대부분의 그 물질 또는 재료의 표면의 특성에 의해서 결정되기 때문에 재료의 표면만을 원하는 성질을 갖도록 하는 여러 가지 표면개질의 기술이 연구 발전되어 왔다. 현재까지 국내외적으로 표면개질과 관련된 기술은 크게 진공 시스템을 사용하는 건식의 방법과 Silane Coupling Agent, Aldehyde 또는 Poly-1-Lysine 등과 같은 화학물질을 사용하는 액상법의 두 가지 방식으로 진행되어 왔다. 진공 기술의 발전으로 건식의 표면개질은 빠른 기술적 발전을 이루었으며 다음과 같은 기술적인 특성을 보여주고 있다. 이온 빔에 의한 경우는 주로 고분자 계열의 재료에 의하여 수행되어

왔으며 그 외의 연구에 있어서 금속, 세라믹 표면은 Plasma, Plating과 같은 방법을 이용하여 개질되어 왔다. 최근에는 Composite Surface Coating 등을 이용한 기술에 의하여 여러 가지 중요한 문제점이 해결되어지고 있다. 금속, 세라믹, Polymer 등 표면의 개질은 Plasma, Laser, 전자빔 (Electron Beam) 등의 기술 발전으로 현재 Microelectronic, Communication, Power Plant 그리고 Heavy-duty Machinery 등의 광범위한 영역에서 널리 사용되고 있다. 화학물질에 의한 습식형의 표면 개질 방법은 Hydrogen Passivation, Hydrogen-bonded Fluorinated Monolayer, 및 Covalently-bonded Hydrocarbon Self-assembled Monolayer (SAM) 등이 있다. 건식과 습식의 경우 각각의 특·장점을 가지고 있는데 사용하는 기구적 측면 이외에 건식과 습식의 가장 큰 차이는 위에서 언급한 SAM의 구현이 건식에서는 매우 어려우며 습식의 경우가 보다 더 유리하다는 것이다. 이는 건식의 경우 표면개질 기본 기구 (Basic Mechanism)가 재료의 표면에 특정한 결합을 유도하는 것으로 세라믹 또는 금속보다 상대적으로 결합 강도가 작은 고분자의 표면개질에 유리하다. 즉, 건식의 경우 세라믹 또는 금속의 표면개질에는 기술적으로 뿐 아니라 표면 구조에 결합을 유도하기 때문에 그 사용이 제한적이 된다. 뿐만 아니라 건식 표면개질 중에 에너지를 가지고 있는 입자는 특정 재료에 대한 선택성이 적기 때문에 SAM 등의 목적으로 활용이 사실상 불가능하다. 최근에 LCD의 완전한 상용화에 이어 차세대 디스플레이 시스템으로 전 유기디스플레이(OLED, OTFT)의 연구 개발이 급속히 진행되고 있다. LCD 등에 비해 이러한 전유기 디스플레이 시스템은 상대적으로 경량화 및 단순화가 가능하다는 장점을 가지고 있으나 기존의 반도체 공정의 직접적인 활용이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 전 유기 디스플레이를 위한 핵심 소재가 반도체 공정에서의 Photolithography 작업과 Compatibility를 갖지 않는 것이 이러한 문제점을 야기하는 것으로 잘 정의된 반도체 공정을 활용할 수 없다는 것은 전 유기 디스플레이의 응용을 제한하는 결정적인 인자로 작용하게 되었다. 이러한 제한은 최근에 박막 제작 후 원하는 패턴을 만드는 방식에

서 탈피한 동시 패턴 공정에 의해 그 해결의 실마리를 가지게 되었다. 이것을 가능하게 한 기술적 배경으로는 고도로 발전한 잉크젯 프린팅 기술의 등장이다. 레이저 프린터에 그 자리를 내 줄 것으로 생각되었던 잉크젯 프린터가 MEMS 등과 같은 기술에 의해 고분해능을 갖는 잉크젯용 헤드 및 노즐이 개발되어 오히려 더욱 고분해능의 인쇄가 가능해지게 되어 레이저 프린터를 능가하는 상황까지 이르게 되었다. 전 유기 디스플레이를 위한 형광 물질이 잉크젯 프린팅이 가능한 잉크의 형태로 제작이 된다면 반도체식 Photolithography보다 아주 단순하면서도 신뢰성이 높은 패턴링의 구사가 가능해질 수 있다. 잉크 용액이 특정 기판 물질 또는 배선 물질에 대해 아주 높은 접착력 또는 선택적인 접착 특성을 가질 수 있다면 아주 용이하게 잉크젯 방식을 전 유기 디스플레이 제작에 도입할 수 있게 된다. 건식의 방법과는 다르게 습식의 방법은 특정 고체 물질의 표면에 결합을 만드는 것이 아니라 표면의 물리적 특성의 변화(일함수의 증가, 친수성 또는 소수성 기를 유도)하는 것을 특징으로 한다. 뿐만 아니라 습식 표면개질을 위한 용액의 제조 시에 특정 물질에만 반응하도록 하여 SAM 공정을 얻을 수 있게 된다. 즉, 습식법은 건식에 비해 공정의 단순함은 물론 대면적의 용이함을 가지고 있으며 건식에서 어려운 SAM의 구현이 가능한 탁월한 장점을 보여주고 있다. 따라서 특정 화학 물질로 구성된 액상에 의한 습식의 SAM형 표면개질은 전 유기 디스플레이에서 발광 물질의 특정 패턴을 잉크젯 방식으로 제작하는 경우 핵심 공정으로 판단된다. 이에 잉크젯 방식의 패턴링 공정에 의해 구현되는 전 유기 디스플레이 시스템을 위해서 아주 적절하면서도 원하는 표면 특성을 유도하는 습식의 SAM형 선택적 표면개질 공정의 개발이 절실히 필요할 것으로 판단된다.

### 3. 습식표면개질의 연구동향

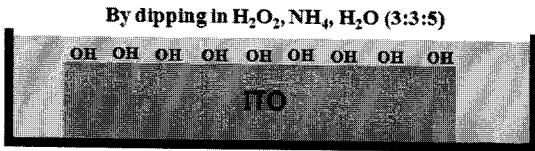
국내·외적으로 대부분의 표면개질에 대한 연구는 진공 시스템을 이용한 건식법이 주를 이루고 있으며 습식의 경우 바이오 분야 및 MEMS (Microelec-

tromechanical System)와 같은 3차원 구조물의 표면개질에 주로 활용된다. 바이오 분야의 대표적인 응용의 예는 DNA의 Immobilization을 위한 유리의 표면개질이 있으며 MEMS의 경우는 주로 구조물의 점착 (Striction) 방지를 위한 표면개질이 있다. SAM의 경우 미국 UC Berkeley의 Srinivasan 그룹에서 처음으로 발표되었는데 Monoalkyltrichlorosilanes (MTS,  $RSiCl_3$ ) 계열의 물질을 이용하여 실리콘 단결정 웨이퍼를 발수성을 갖도록 하는 것이 그 목적이다. 이 방법은 처리 공정 및 비용의 문제로 최근 국내에서는 MTS계 보다 간단한 Dichlorodialkylsilanes (DDS,  $R_2SiCl_2$ )를 이용한 방법이 연구되어지고 있다. 유리 등과 같은 산화물계 세라믹의 표면개질을 위해서는 국내외적으로는 Silane Coupling Agent를 이용하여 Siloxane Bonding에 의해 분자를 Cross-linking 시키는 방법이 주이다. 이때  $RSiX_3$  (Organosilicon)의 작용기를 갖는 R-group은 C-Si 결합에 의해 Si에 연결되며,  $SiX_3$  부분이 기판 표면과 결합하여 SAM을 형성하게 된다. 대표적인 예로써 1982년 Plueddemann에 의해 제안된 Alkoxysilane 결합 방법이 있으며 친수성으로의 표면개질을 위해 최근에는 국내외적으로 Aldehyde 방식과 Poly-1-Lysine 방식이 주로 연구되고 있으며 DNA 칩 응용을 위해서 상용화 제품도 발표되고 있다. 위와 같이 다양한 습식법에 의한 표면개질이 발표되고 시도되고 있으나 아직까지 투명전극의 표면 구조에 대해 선택적으로 SAM 표면처리를 시도한 보고는 발표되고 있지 않다. 뿐만 아니라 특정 물질에 SAM을 유도하기 위한 화학 물질 또는 그 반응의 부산물이 다른 물질에 대해 부반응을 유발하는지에 대한 연구도 이루어지고 있지 않은 실정이다.

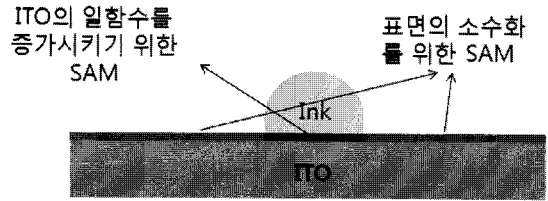
### 4. 여러 가지 방법에 의한 표면개질 공정 개발

#### 4.1 ITO 전처리 공정

SAM 표면처리 전 ITO와 SAM의 접착력을 높이기 위해, ITO 표면의 전처리 공정을 진행한다. 전처리 공정은 ITO 표면을 염기(OH)화 시켜, SAM이

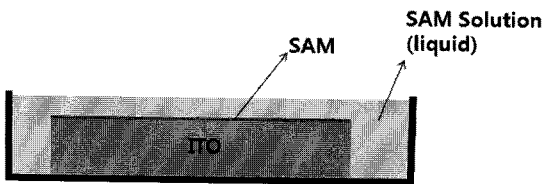


(a)

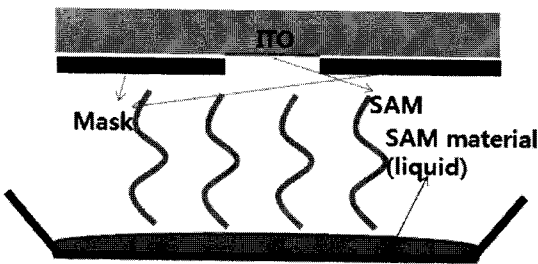


(e)

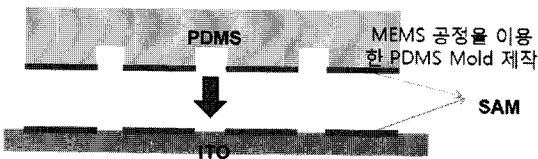
그림 3. SAM형 선택적 표면개질의 공정도. 전처리과정 (a), 담금법(b), 증발법(c), 도장법(d), 잉크젯 공정을 위한 복합적 표면개질(e).



(b)



(c)



(d)

ITO 표면과 화학적 결합이 잘 될 수 있도록 한다. ITO의 전처리 공정을 위해, 먼저 ITO를 초음파 세척기를 이용해 5분 동안 이소프로필알코올을 이용해 불순물을 제거하고,  $N_2$  가스로 건조시켜 이소프로필알코올을 완전히 제거시킨다. 세척된 ITO의 표면을 SAM 재료가 잘 형성될 수 있게 활성화시키는 재료로 과산화수소, 암모니아, 증류수를 3:3:5로 혼합한 혼합 용액을 사용하였으며, 이는 DNA칩을 위한 표면개질 시에 사용하였던 비율로 가장 SAM이 잘 결합하는 비율이라 할 수 있다. ITO 박막을 혼합용액에 5분간 담가 표면에 염기(OH)화를 유도한다. 그림 3은 전처리 과정 및 SAM 표면개질의 여러 가지 공정을 나타낸 그림이다.

#### 4.2 담금(Dipping)법에 의한 SAM 형성

SAM을 형성하는 많은 물질들 중, Phosphonic Acid와 Chlorosilane계를 기본으로 하는 SAM을 사용한다. Phosphonic Acid 및 Chlorosilane은 활성화된 금속이나 세라믹에 잘 형성되어 일함수를 높일 수 있는 재료로 알려져 있다[8]. SAM을 염기화를 위해 전처리 과정을 거친 ITO의 표면에 형성하기 위해, 메탄올과 클로로포름을 3:7로 혼합하여 SAM 물질을 각각 10 mM의 농도로 10분간 담금을 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작한다(그림 3(b)).

#### 4.3 증발(Fume)법에 의한 SAM 형성

SAM을 형성하는 많은 물질들 중, 상온에서 액체

상태로 존재하며, 대기 중으로 자연 증발될 수 있는 Trichlorosilane계의 SAM을 사용한다. SAM을 염기 화를 위해 전처리 과정을 거친 ITO의 표면에 형성하기 위해, 밀폐된 공간에서 N<sub>2</sub>가스 분위기에서 SAM을 증발시켜 2분간 ITO의 표면에 SAM의 증발된 흡(Fume)이 ITO 표면에 접촉할 수 있도록 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작한다. 이 때, SAM이 마스크를 이용하여 원하는 위치에만 SAM이 형성될 수 있도록 하여 선택적 표면개질 공정을 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작한다(그림 3(c)).

#### 4.4 도장(Stamp)법에 의한 SAM 형성

SAM을 형성하기 위해 패틴이 형성된 PDMS를 MEMS 공정을 이용하여 제작한 후, 이용하대기 중으로 자연 증발되는 Chlorosilane계의 SAM을 사용하여 PDMS에 SAM을 접착시킨다. 이때 PDMS와 SAM이 화학적 결합을 하지 않도록 PDMS는 전처리 과정을 거치지 않으며, PDMS 도장 패틴의 높이는 약 10 um 이상으로 제작하여 원하지 않은 부분에 SAM이 형성되지 않도록 한다. SAM이 접착된 PDMS 도장을 50 g/cm<sup>2</sup>의 압력으로 약 2분간 ITO의 표면에 밀착시켜 ITO표면에 SAM을 형성시킨다. 이 때, PDMS 도장의 여러 가지 패틴을 이용하여 원하는 위치에만 SAM이 형성될 수 있도록 하여 선택적 표면개질 공정을 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작한다(그림 3(d)).

#### 4.5 복합적 방법에 의한 선택적 표면개질

SAM형 선택적 표면개질을 위해, 담금법, 증발법, 도장법을 복합적으로 이용하여 채널부분의 경우에는 ITO의 일함수 증가를 위한 SAM과 채널을 제외한 부분에는 소수성을 위한 SAM이 가장 잘 형성될 수 있는 공정을 선택하여 잉크젯 공정에 적합한 유기 디스플레이를 위한 SAM형 선택적 표면개질이 될 수 있도록 진행하여 일함수가 높아진 ITO박막을 제작한다(그림3(e)).

## 5. SAM에 의한 ITO의 일함수 증가

그림 4는 표면개질에 이용된 다양한 SAM 재료인 Phosphonic Acid (4-CPPA, 3-NPPA, 2-CEPA) 및 Chlorosilane (4-CPTS, CMTS)의 분자 모형을 보여 준다. SAM 물질은 뿌리(Root) 그룹과 꼬리(Tail)그룹으로 구성되어 있다. 기판은 뿌리그룹이 결합하며 꼬리그룹은 다른 분자와 결합을 하지 않게 되어 SAM이 단층으로 이루어지게 된다. 그림 5는 SAM 물질을 이용하여 SAM형 표면개질된 ITO의 일함수와 표면개질 되지 않은 ITO의 일함수를 Kelvin Probe로 측정하여 나타낸 것이다. SAM이 형성된 ITO의 일함수는 표면개질 되지 않은 ITO의 일함수와 비교했을 때, 약 0.6~1 eV가 증가하였다. TPD, NPB과의 비교에서는 약 +0.1 ~ +0.3 eV 정도를 나타내어, TPD, NPB 등의 유기물층과 ITO 전극사이의 큰 에너지 장벽을 줄임으로써, 유기물층과 ITO 전극과의 Ohmic 접촉이 가능한 수준이 되어 성능 개선의 가능성을 제시하였다. 특히 CMTS는 표면개질된 ITO의 일함수를 약 1 eV 증가시키며, OLED, OTFT의 성능을 가장 크게 개선 시켜줄 수 있는 SAM 재료이며, 상온에서 증발하는 성질을 가지고 있어, 담금(Dipping)법, 증발(Fume)법, 도장(Stamp)법에 모두 사용되어질 수 있어, 가장 유용한 SAM 재료 중 하나이다.

그림 6은 여러 가지 방법에 의한 SAM형 습식 표면개질에 의한 일함수 증가량을 나타내었다. 모든 방법의 경우, 일함수 증가량은 담금법에 의한 SAM 표면개질 방법이 가장 높은 일함수를 나타내었고, 증발법과 도장법은 5.4 eV 정도로 비슷한 수준을 나타내었다. 담금법에 의한 방법은 처리 시간이 다른 방법보다 길고 ITO와 SAM이 결합하는 과정에서 가장 결합이 강하게 이루어져 가장 높은 일함수를 나타내는 것으로 예측된다. 이러한 여러 가지 방법에 의한 표면개질 공정은 ITO의 일함수를 OLED의 홀주입층의 HOMO 이상의 값으로 증가시켜 홀주입시 발생하는 에너지 장벽을 줄일 수 있거나 제거할 수 있을 것으로 예상된다.

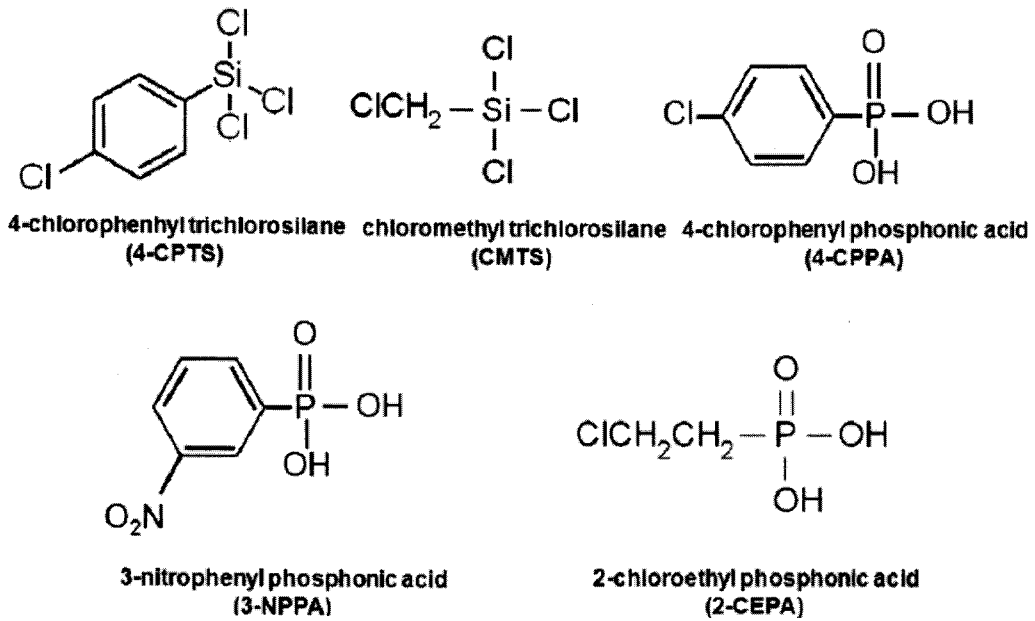


그림 4. SAM형 표면개질을 위한 SAM 재료.

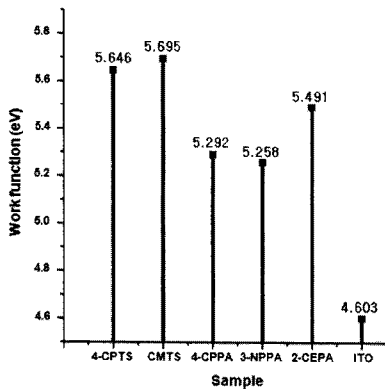


그림 5. SAM형 습식 표면개질에 의한 일함수.

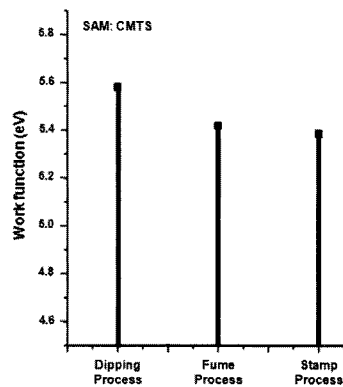


그림 6. 여러 가지 방법에 의한 SAM형 습식 표면개질에 의한 ITO 일함수.

## 6. 잉크젯 패턴을 위한 SAM 표면개질

신뢰성이 높은 패턴을 위한 SAM형 표면개질의 경우, 잉크 용액이 특정 기관 물질 또는 배선 물질에 대해 아주 높은 접착력 또는 선택적인 접착 특성을

을 가질 수 있도록 하여야 한다. ITO 전극위치를 제외한 다른 부분을 소수성을 위한 SAM 물질로 표면개질을 진행하였다. 그림 7은 소수성을 위한 여러 가지 SAM형 습식 표면개질에 의한 ITO의 접촉각 특성을 보여준다. OTS는 OTFT의 공정에서 잘 알려진

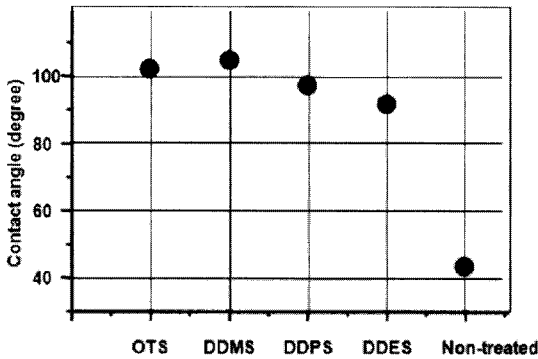


그림 7. 소수성을 위한 여러 가지 SAM형 습식 표면개질에 의한 ITO의 접촉각.

SAM물질이며, DDS 계열의 물질은 MEMS 공정에서 표면 점착방지를 위해 사용되어지는 SAM물질이다. 이를 잉크젯 공정을 위한 SAM형 선택적 표면개질 공정에 사용하여 본 결과, ITO의 접촉각 특성을 약 50° 증가시켜 잉크젯 공정 시 발생되어지는 잉크 분사를 정확한 제어를 가능하도록 하여 신뢰성 높은 패터닝의 구사 가능성을 제시해 준다. 현재 SAM형 선택적 표면개질 공정은 아직까지 기초연구에 불과하여, 잉크젯 공정에 직접적으로 적용되어지지 못하였으나, 이번 연구결과로 인하여 잉크젯 공정에 바로 적용할 수 있는 수준까지 진행이 되었으며, 이를 이용할 경우 잉크젯 공정의 특성 향상 및 불량 저하로 인한 수율 증가가 예상된다.

▶ ITO의 일함수 증가 원인

본 연구를 통해 ITO의 표면 조건과 표면 원자들의 결합에너지는 일함수의 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. SAM을 이용한 표면개질을 통한 ITO의 일함수 증가에 대한 원인을 찾기 위해 XPS를 통해 그 원인을 분석하고자 하였다. 그림 8은 표면개질된 ITO와 표면개질 되지 않은 ITO의 XPS 스펙트럼 분석을 나타내었다. 그림 8(a)는 SAM의 원자들에 의한 피크가 나타나 있으며, 따라서 ITO 표면에 SAM의 분자들이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

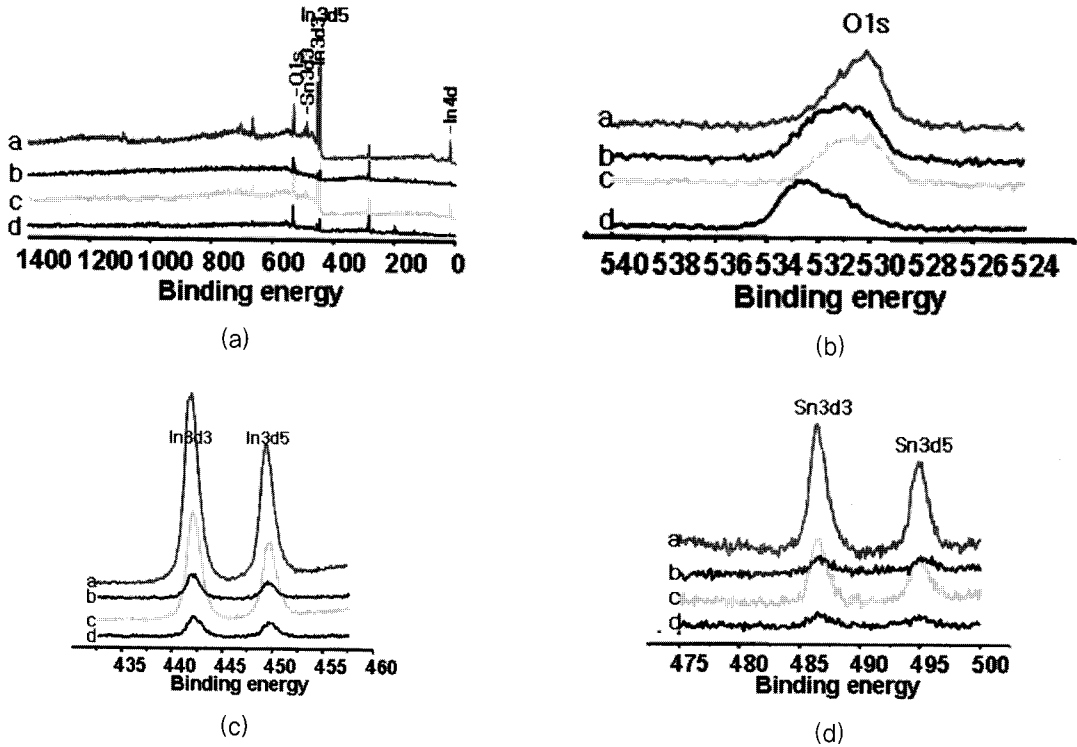
일함수의 증가에 대한 정확한 원인을 분석하기

위하여 우리는 XPS의 Narrow Scan을 이용한 ITO의 산소, 인듐, 주석 원자에 대한 스펙트럼을 그림 8(b-d)에 나타내었다. 첫 번째로 원자의 구성비를 통해 일함수의 증가에 대한 원인을 분석하였다. 표면개질된 ITO의 인듐과 주석의 피크(그림 8(c),(d))가 표면개질이 되지 않은 ITO의 인듐과 주석의 피크보다 상대적으로 낮았다. 그 이유는 ITO 표면에 단층을 이룬 SAM의 존재로 상대적인 피크의 강도가 낮아졌기 때문으로 판단된다. 산소(그림 8(b))의 경우에는 SAM 분자에 산소가 포함되었기 때문에 SAM은 ITO의 산소에 대한 구성비의 변화에는 영향을 주지 않았다.

ITO 내의 인듐 원자의 존재는 일함수를 낮추는 요인으로 알려져 있다[8]. 표면개질된 ITO에서 일함수를 낮추는 인듐원자의 구성비가 상대적으로 낮아진다면 일함수를 높이는 결과를 가져올 것으로 판단된다. 하지만 ITO 표면의 SAM은 단층으로 이루어져 분자 하나 정도의 두께로 층을 이루고 있기 때문에 인듐의 구성비에 따르는 일함수의 증가폭은 크지 않을 것으로 판단된다. 주석 원자의 구성비(그림 8(d)) 또한 인듐원자와 거의 비슷하였으나 일함수의 증가에 큰 영향을 주지는 못할 것으로 판단된다.

두 번째로 원자 간의 결합에너지를 통해 일함수의 증가에 대한 원인을 분석하였다. 인듐과 주석 원자의 경우, 결합에너지는 거의 변함이 없었다. 가장 큰 변화를 나타낸 것이 산소원자의 결합에너지(그림 8(b))이다. 표면개질된 ITO의 경우 표면개질되지 않은 ITO에 비해 결합에너지의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. ITO 표면개질 전 활성화 단계에서 표면에 유도된 OH, O 분자들과 SAM이 결합하여 ITO표면의 산소 원자의 결합에너지를 증가시켰기 때문이라고 분석할 수 있다. ITO의 표면에 있는 SAM 분자 중 산소 원자는 ITO 표면의 Dangling Bond와 결합하게 된다. 그로 인해 산소의 결합에너지가 증가하게 되고, 증가된 산소의 결합에너지는 산소뿐만 아니라 인듐, 주석과 더 강하게 결합하게 된다. 이로 인해 SAM은 ITO의 자유전자의 방출을 제한하게 되고 ITO의 일함수는 증가하게 된 것으로 판단된다.





(a) XPS wide scan data	a. ITO (No SAM)
(b) XPS narrow scan (O) data	b. 2-CEPA+ITO
(c) XPS narrow scan (In) data	c. 3-NPPA+ITO
(d) XPS narrow scan (Sn) data	d. 4-CPPA+ITO

(e)

그림 8. 표면개질된 ITO의 XPS 분석.

### 7. 결론

본 연구는 다양한 방법을 이용하여 OLED의 잉크젯 공정을 위한 SAM형 선택적 표면개질 공정개발에 있다. 본 연구팀은 선택적 표면개질을 위해 담금법, 증발법, 도장법 등을 이용해 ITO의 표면에 SAM을 형성시키는 표면개질을 진행하였다. 표면개질은 ITO의 일함수를 디스플레이 소자에 쓰이는 유기 재

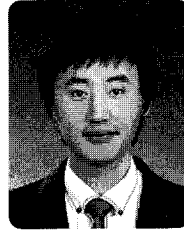
료 수준 또는 그 이상으로 증가시켜 Ohmic 접촉을 이룰 수 있으며 전기적 특성 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 접촉각 특성을 선택적으로 변화시켜 OLED 공정 시 잉크의 분사의 정확도를 증가시켜 OLED의 신뢰성 높은 패터닝을 가능하게 하였다. ITO의 일함수의 증가는 SAM이 ITO 표면의 일함수를 낮추는 요인인 인듐 원자의 구성비의 감소와, 산소의 결합에너지를 증가 때문이다. 특히 결합에너지가 증가된 산소 원자는 인듐, 주석과 더욱

강하게 결합하게 된다. 산소의 결합에너지의 증가는 인해 표면의 전자 방출을 제한하게 되고, 일함수가 높아지는 결과를 가져오는 것으로 나타났다. 현재 진행 중인 SAM형 선택적 표면개질 기술은 아직까지 기초연구에 불과했으나, 현재 OLED의 잉크젯 공정에 바로 적용할 수 있는 단계까지 진행이 되었으며, 잉크젯 공정에 의한 OLED의 특성향상과 신뢰성 높은 패터닝 구현을 동시에 가능할 것으로 판단된다.

## 참고 문헌

- [1] W. G. Haines, and R. H. Bube, "Effects of heat treatment on the optical and electrical properties of indium-tin oxide films", J. Appl. Phys., Vol. 49, p. 304, 1978.
- [2] Xinjun Xu, Gui Yu, Yunqi Liu, and Daoben Zhu "Electrode modification in organic light-emitting diodes", Displays, Vol. 27 p. 24, 2001.
- [3] F. Amy, C. Chan, and A. Kahn, "Polarization at the gold/pentacene interface", Organic Electronics, Vol. 6, p. 85, 2005.
- [4] I. H. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, and H. M. Kim, "Effects of RF-Plasma treatment in various oxygen atmospheres on the surfaces of ITO film", Sae Mulli (The Korean Physical Society), Vol. 48, No. 4, P. 346, 2004.
- [5] R. Maboudian, and R. T. Howe, "Critical Review : Adhesion in surface micro mechanical structures", J. Vac. Sci. Technol. Vol. B15, p. 1, 1997.
- [6] B. Kim, C. Oh, K. Chun, T. Chung, J. Byun, and Y. Lee, " A new class of surface modifiers for stiction reduction", IEEE international workshop on MEMS, p. 189, 1999
- [7] S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, and M. R. Willis, "Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes" , J. Mater. Chem., Vol. 10, p. 169, 2000.
- [8] Timothy J. Gardner, C. Daniel Frisbie, and Mark S. Wrighton, "Systems for Orthogonal Self-Assembly of Electroactive Monolayers on Au and ITO: An Approach to Molecular Electronics," J. Am. Chem. Soc., 117, pp.6927-6933 (1995).

## 저자|약력

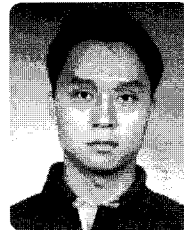


성 명 : 지승현

- ◆ 학 력
  - 2005년 건국대 전자공학과 공학사
  - 2007년 건국대 대학원 신기술융합학과 공학석사

- ◆ 경 력
  - 2007년 - 현재

건국대 신기술융합학과 박사과정



성 명 : 윤영수

- ◆ 학 력
  - 1988년 연세대 요업공학과 공학사
  - 1990년 한국과학기술원 원자력공학과 공학 석사
  - 1994년 한국과학기술원 원자력공학과 공학 박사

- ◆ 경 력
  - 1990년 - 1994년 한국과학기술연구원 위촉연구원
  - 1994년 - 1995년 한국과학기술연구원 Post doc
  - 1995년 - 1997년 미네소타 주립대 Academic Staff
  - 1997년 - 2003년 한국과학기술연구원 책임연구원
  - 2004년 - 현재 건국대 신기술융합학과 부교수

