

# 산소 플라즈마 처리에 따른 유기 발광 다이오드의 전기적 특성

## Electrical Properties of Organic light-emitting Diode with Oxygen Plasma Treatment

김 승 태\* · 홍 진 웅†  
(Seung-Tae Kim · Jin-Woong Hong)

**Abstract** - In this paper, we analyzed the electric characteristics of the OLEDs device of which anode ITO has been treated with the oxygen plasma. We fabricated the basic three-layer structure (ITO / AF / Alq3 / Cs2CO3 / Al) device, analyzed how the oxygen plasma treatments of the ITO surface affects to the electrical characteristics of OLEDs. We also produced a four-layer structure device (ITO / AF / TPD / Alq3 / Cs2CO3 / Al) with the oxygen plasma treatment. From the comparative analysis to the devices, we confirmed following results. The three-layer structure OLEDs device with oxygen plasma treatment has better characteristics than the device without the treatments; maximum luminance, luminous efficiency, and external quantum efficiency are improved approximately 151 [%], 126 [%], and 175[%], respectively. Also, the electric characteristics of the four-layer structure device with oxygen plasma treatment are improved comparing to the characteristics of the three-layer structure device with oxygen plasma treatment; maximum luminance, luminous efficiency, and external quantum efficiency are improved approximately 144 [%], 115 [%], and 124[%], respectively.

**Key Words** : Oxygen plasma treatment, Organic light-emitting diode, Basic three layer device, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 1. 서 론

유기 발광 다이오드 (OLEDs)는 새롭고 흥미로운 디스플레이 기술을 구성하며 응용에 있어서 편리함과 제작의 용이성 등과 같은 많은 장점으로 광범위 풀 칼라 평면패널 디스플레이 소자로서 유망한 후보군이다[1,2]. 유기저분자로 첫 번째 OLEDs는 1963년에 Pope와 그의 동료에 의하여 보고되었다[3]. 그러나 그들은 두꺼운 안트라센 크리스탈에 수백 볼트를 가하였으나 구동되지 않았다. 이것을 Vincent가 0.6 mm의 두께 안트라센 크리스탈 박막을 진공증착으로 제작하여 100 [V]미만으로 구동시켰다. 이것에 대한 돌파구는 1987년에 Tang과 Van Slyke에 의하여 이루어졌다. 이것을 계기로 OLEDs는 가볍고, 빠른 응답속도, 풀 칼라 디스플레이 소자로서 잠재된 전망으로 Tang과 Van Slyke의 논문에서 처음 주목 받았다[4]. 이에 따라 OLEDs 기술의 빠른 성장과 더불어 OLEDs소자의 구조와 동작 메커니즘의 향상을 위한 많은 연구가 진행 되고 있다[5]. 유기 발광 다이오드는 전자와 정공을 주입시키는 전극으로 사용되는 재료에 따라 크게 좌우되는데 이러한 전극에 대한 주요한 요구조건에 음극은 충분히 일함수가 낮아야 하고, 양극은 충분히 일함수가 높아야 한다[6]. 그리고 한쪽 전극은 발광층에서 나오는 빛이 통과되어 외부로 방사되므로 투명하여야 한다. 본 실험

에서 우리는 양극으로 산화물 반도체 중에서 최근에 가장 널리 사용되고 있는 물질인 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 사용하였다. ITO는 가시광선 영역에서의 높은 광투과도와 전기 전도도를 가지며 비저항도 낮고, 식각처리가 용이, 유기 발광 소자에 사용되는 유기물로의 높은 홀 주입 특성을 가진 것으로서 ITO가 양극으로 많이 사용되고 있다[7]. 그러나 문제점들이 나오면서 최근에는 ITO의 표면 개질을 변화시켜 유기물과의 계면 특성을 향상 시키는 연구가 발표되고 있다. ITO의 표면을 적절한 방법으로 처리하여 홀 주입 에너지 장벽을 낮추어 주면 홀 주입 효율이 향상되고 따라서 발광 효율도 증대된다. ITO 표면 처리 방법으로는 wet treatment[8], UV (ultra-violet)[9], self-assembly monolayer treatment[10], 플라즈마 처리[11] 등이 있다. 그 중에 산소 플라즈마 처리는 ITO와 유기물 층 사이의 계면 특성의 향상에 높은 효과를 보인다는 보고가 있다[12]. 이에 따라 본 논문에서는 OLEDs의 양전극으로 사용되는 ITO의 표면을 산소플라즈마 처리를 통하여 3층 기본구조 소자를 제작하여 전류밀도, 휘도, 발광효율 및 외부양자효율에 미치는 전기적 특성에 대하여 연구하였고, 정공 수송 물질인 TPD를 삽입한 4층 구조의 소자를 제작하여 산소 플라즈마 처리한 3층과 4층 구조의 소자와 비교 및 전기적인 특성에 대하여 연구한 결과를 소개한다.

† Corresponding Author : Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Kwangwoon University, Korea  
E-mail : ealab@kw.ac.kr

\* Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Kwangwoon University, Korea

Received : July 29, 2013; Accepted : October 16, 2013

### 2. 시료 및 실험

#### 2.1 시료

본 실험에서 우리는 양(+)전극으로 사용되고 있는 약 8

[Ω/sq]의 표면저항을 갖고 두께가 170 [nm]인 ITO 기판을 사용하여 실험하였다. 먼저 ITO의 기판을 100×100 [mm<sup>2</sup>]의 크기로 잘라내고 다시 20×20 [mm<sup>2</sup>]의 크기로 절단한 다음 그 위에 넓이 5 [mm]의 폭으로 테이핑한 후 테이핑 되지 않은 부분을 염산(HCl) : 질산 (HNO<sub>3</sub>)을 3 :1의 부피비로 섞은 왕수의 증기에 20 [min]노출시켜 식각처리 하였다. 세척 과정으로는 먼저 아세톤에서 20 [min] 초음파 세척을 하고 다음으로 암모니아(ammonia) : 과산화수소수 (hydrogen peroxide) : 2차 증류수 (de-ionized water)를 부피 비 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에서 60 [min] 초음파 세척하였고, 다시 아세톤에서 20 [min] 초음파 세척과정을 거친 다음 마지막으로 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol)에서 20 [min], 1차 증류수에서 20 [min] 초음파 세척을 한 후에 건조하였다.

**2.2 실험**

세척과 건조의 과정을 마친 ITO 기판의 표면을 사진 1에 산소 플라즈마 처리 장치(F.S. co)를 사용하여 ITO 기판을 플라즈마 장치 Chamber 안에 넣고 일정시간 진공을 잡은 다음 가스 주입구로 산소를 주입한다. 진공상태에서 플라즈마 RF 출력강도 25 [W], 처리시간 40 [sec]에서 ITO 기판을 산소 플라즈마로 처리 하였다. 그리고 진공증착장치에서 진공 열 증착을 할 유기물질을 넣고 저진공 1.2×10<sup>-2</sup> [Torr]을 잡은 다음 5×10<sup>-7</sup> [Torr]의 고진공에서 전류를 제어하여 보트의 온도를 조정하여 진공 열 증착 법 (Vacuum thermal evaporation)으로 유기물을 증착 하였다.



사진 1 플라즈마 처리 장치  
Fig. 1 Plasma treatment device

**2.2.1 소자의 제작**

그림 1의 (a)와 (b)는 OLEDs 소자의 3층과 4층 구조를 나타낸 것으로 기본 3층 구조(ITO 170 [nm]/Teflon AF 4 [nm]/Alq<sub>3</sub> 96 [nm]/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 [nm]/Al 100 [nm])를 제작, 그리고 4층 구조(ITO 170 [nm]/Teflon AF 4 [nm]/TPD 36 [nm]/Alq<sub>3</sub> 60 [nm]/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 [nm]/Al 100 [nm])의 소자를 제작하였다. 정공 주입 물질인 Teflon-AF는 0.1 ~ 0.2 [Å/s]의 증착속도로 두께 4 [nm], 정공 주입 물질인 TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis[3-methyl phenyl]-1,1'-biphenyl -4,4'-diamine)는 0.3 ~ 1.2 [Å/s]의 증착속도로 두께 36 [nm], 발광 물질인 Alq<sub>3</sub>는 2.5 [Å/s]의 증착속도로 두께 60 [nm](4층)와 96(3층) [nm], 전자 주입 물질인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 0.2 [Å/s]의 증착속도로 두께 1 [nm]로 증착하였

다. 음(-) 전극은 Aldrich사의 99.99 [%] Al을 사용하여 텅스텐 보트로 두께 100 [nm]로 증착하였다. 또한 소자의 전극면적은 마스크를 이용하여 3 × 5 [mm<sup>2</sup>]의 크기로 제작하였다.

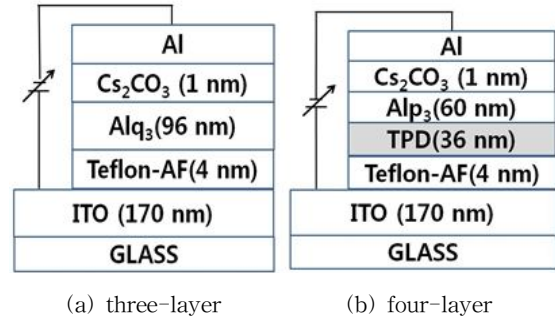


그림 1 소자의 구조  
Fig. 1 Structure of the device

그림 2의 (a)와 (b)는 3층과 4층 소자의 에너지 밴드도로 각 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 값은 정공 주입 물질인 Teflon-AF가 5.3 eV, 1.9 eV이고 정공 수송 물질인 TPD가 5.4 eV, 2.2 eV, 발광 물질인 Alq<sub>3</sub>가 5.8 eV, 3.1 eV 이며, 전자주입물질인 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 4.0 eV 로 된다. 이것은 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 고진공에서 열 증착을 하면 산화물에서 CO<sub>2</sub> 가스로 배출되어 반도체 특성으로 변화된다. 그리고 일함수가 4.3 [eV]인 음전극 Al의 페르미 준위에서 전자가 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 페르미 준위로 쉽게 이동하여 전기전도에 기여함을 알 수 있다.

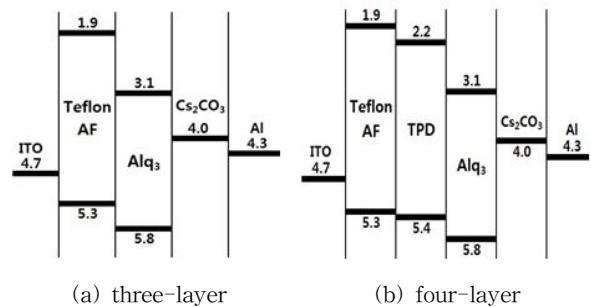


그림 2 에너지밴드 도  
Fig. 2 Energy band diagram

따라서 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 일함수는 가전자대에서 페르미 준위 (fermi level) 1.8 [eV]와 페르미 준위에서 진공준위(vacuum level) 2.2 [eV]의 합인 4.0 [eV]가 됨을 알 수 있다[13]. 소자 제작에 사용한 유기 물질은 4가지를 사용하였으며 사용된 유기 물질의 명칭과 분자구조는 표 1과 같다.

본 실험에서 제작한 유기 발광 다이오드 소자의 특성은 전압-전류-휘도를 측정하였으며, 이를 위한 측정 장비로는 Keithley 6517 electrometer, Keithley 2000 multimeter, 전원 공급기(DC Power supply)는 Vupower.co의 Programmable 을 사용하여 측정하였다.

표 1 유기물질의 이름과 분자구조

Table 1 Molecular structure and the name of the organic materials

Classification	Material name	Molecular structure
HIL	Teflon-AF	
HTL	TPD	
EML	Alq3	
EIL	Cs2CO3	

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 산소 플라즈마 처리에 따른 3층 소자

그림 4의 (a)는 산소 플라즈마 처리하지 않은 3층 기본구조 소자(ITO /Teflon AF/Alq3/Cs2CO3/Al)와 산소 플라즈마로 처리한 3층 소자의 인가전압에 따른 전류밀도 특성을 나타낸 그림이고, 그림 (b)는 인가전압에 따른 휘도 특성을 나타낸 그림이다.

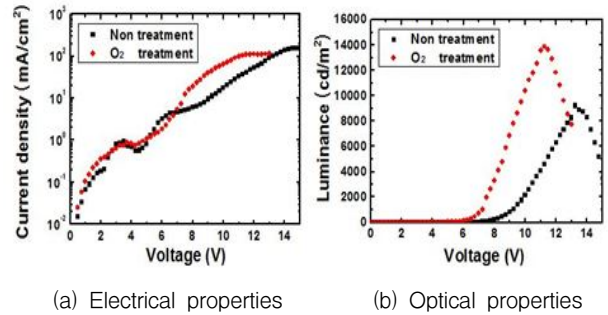


그림 4 J-V-L 특성

Fig. 4 J-V-L characteristics

인가전압에 따른 전류밀도 특성결과 플라즈마 미처리 소자가 프라즈마 처리 소자보다 낮은 전류밀도를 가지고 있음을 확인하였다. 그러나 플라즈마 처리된 소자의 전류특성은 부성영역 이후에 전류가 급격히 상승함을 확인하였다. 또한 인가전압에 따른 휘도 특성 결과 플라즈마를 처리하지 않은 3층 기본 구조 소자는 약 8 [V]에서부터 빛이 발광하기 시작하여 약 13 [V]에서 최대 휘도 값 약 9,218 [cd/m<sup>2</sup>]를 얻었다. 그러나 산소 플라즈마 처리를 통해 제작한 3층 구조 소자는 약 6 [V]에서부터 빛이 발광하기 시작하여 약 11 [V]에서 최대 휘도 값 약 13,889 [cd/m<sup>2</sup>]을 얻었다. 이것은 산소 플라즈마 처리로 소자가 플라즈마를 처리하지 않은 소자에 비하여 동작 개시 전압이 약 2 [V]정도 낮아졌으며, 최대 휘도값도 약 50.7 [%] 증가됨을 확인하였다. 이것은 산소 플라즈마 처리가 ITO의 표면 거칠기를 감소시킴은 물론 표면오염을 감소시켜 OLEDs의 성능향상에 기여한 것으로 사료된다. 그림 5는 산소 플라즈마 처리하지 않은 3층 기본구조 소자와 플라즈마를 처리한 3층 구조 소자의 인가전압에 따른 발광 효율( $\eta$ )특성을 나타낸 그림이다. 인가전압에 따른 발광 효율 특성 결과 산소 플라즈마 처리를 하지 않은 3층 기본구조 소자보다 플라즈마 처리한 3층 소자의 발광 효율 또한 높은 효율을 가지고 있음을 확인 하였다. 산소 플라즈마 처리를 하지 않은 3층 기본구조 소자는 최대 발광 효율 37.8 [lm/W], 플라즈마 처리한 3층 구조소자는 47.5 [lm/W]로 약 25.7 [%] 증가됨을 확인하였다

그림 6은 산소 플라즈마 처리하지 않은 3층 기본구조 소자와 플라즈마로 처리한 3층 구조 소자의 인가전압에 따른 외부양자효율( $\eta_{ext}$ ) 특성을 나타낸 그림이다. 측정 결과 산소 플라즈마로 처리하지 않은 3층 기본구조 소자는 최대 외부양자 효율 0.12 [%]임을 확인하였다. 이에 비해 플라즈마 처리한 3층 구조 소자의 최대 외부양자효율은 0.21 [%]로 산

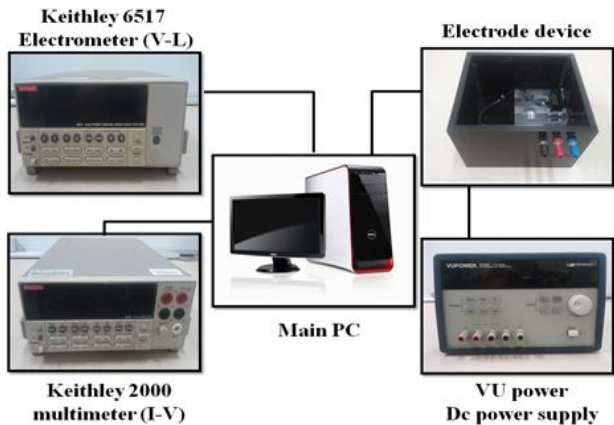


그림 3 I-V-L 측정 개략도

Fig. 3 Measuring diagram of I-V-L

그리고 전압, 전류 등의 측정을 위해 Lab-view를 기반으로 하여 측정 시스템을 구축하였으며, 소자의 효율을 측정하기 위하여 실리콘 광 검출기를 소자의 전면에 놓고 인가전압에 따른 광전류와 Keithley 2000 multimeter를 사용하여 직류 전류를 측정하였다. 그림 3은 제작된 소자를 측정하는 시스템을 간략하게 나타낸 개략도이다. 광전류는 소자에서 나오는 빛에 의해 흐르는 전류이므로 광자 수에 비례하게 되고, 소자에 흐르는 직류 전류는 전자 수에 비례한다. 따라서 광전류와 직류 전류를 이용하여 소자의 발광 효율과 외부 양자 효율을 구할 수 있고 모든 실험은 상온에서 측정하였고 소자의 전압 인가 방법은 0.25 [V/sec]씩 증가시켰으며, 측정 지연 시간은 100 [ms]로 하여 측정하였다.

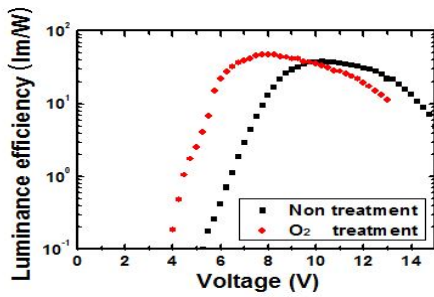


그림 5 V-η 특성  
Fig. 5 V-η characteristics.

소 플라즈마를 처리하지 않은 소자보다 약 75 [%]의 효율 증가를 확인 하였는데, 이것은 양극인 ITO 표면의 기여로 사료 된다[14].

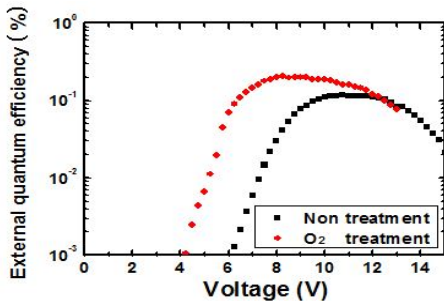


그림 6 V-η\_ext 특성  
Fig. 6 V-η\_ext characteristics

### 3.2 플라즈마 처리된 3층과 4층 소자의 특성

그림 7의 (a)는 ITO를 산소 플라즈마 처리한 3층 소자와 정공 수송 물질인 TPD를 삽입한 4층(ITO/Teflon AF/TPD/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al) 소자의 인가전압에 따른 전류밀도 특성을 나타낸 그림이고 <Fig. 7> (b)는 인가전압에 따른 휘도 특성을 나타낸 그림이다. 인가전압에 따른 전류밀도 특성은 4층 소자가 3층 소자에 비해 큰 전류밀도를 나타남을 확인하였다. 또한 인가전압에 따른 휘도 특성은 플라즈마 처리한 3층 구조 소자는 약 6 [V]에서부터 빛이 발광하기 시작하여 약 11 [V]에서 최대 휘도 값 약 13,889

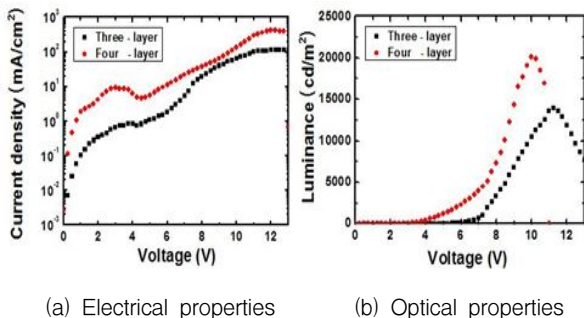


그림 7 J-V-L 특성  
Fig. 7 J-V-L characteristics

산소 플라즈마 처리에 따른 유기 발광 다이오드의 전기적 특성

[cd/m<sup>2</sup>]를 얻었다. 이에 비해 같은 조건에서 제작한 4층 구조 소자는 약 4 [V]에서부터 빛이 발광하기 시작하여 약 10 [V]에서 최대 휘도 값 약 20,052 [cd/m<sup>2</sup>]을 얻었다. 이것은 4층 소자가 3층 소자에 비하여 발광층의 재결합 확률의 증가와 캐리어의 블로킹 현상의 기여로 동작 개시 전압이 약 2 [V]정도 낮아졌으며, 그리고 최대 휘도 값도 약 44.4 [%] 증가함을 확인하였다.

그림 8은 산소 플라즈마 처리한 3층 구조 소자와 4층 구조 소자의 인가전압에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그림이다.

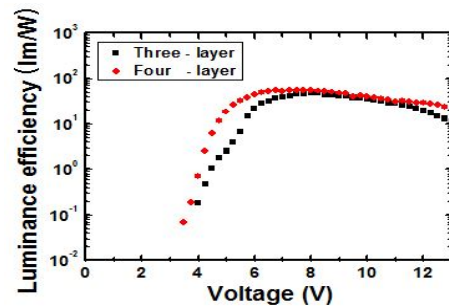


그림 8 V-η 특성  
Fig. 8 V-η characteristics

인가전압에 따른 발광 효율 특성은 산소 플라즈마 처리한 3층 소자와 4층 소자가 각각 최대 발광 효율 값 47.5 [lm/W], 54.5 [lm/W]를 각각 확인하였다. 그리고 정공 수송 물질 TPD를 삽입한 4층 소자가 3층 소자보다 최대 방광 효율 값이 약 14.7 [%] 증가함을 확인하였다. 이것은 정공 수송물질의 기여로 캐리어의 이동이 용이해지고 또한 전자의 블로킹 현상으로 발광효율이 증가한 것으로 사료된다.

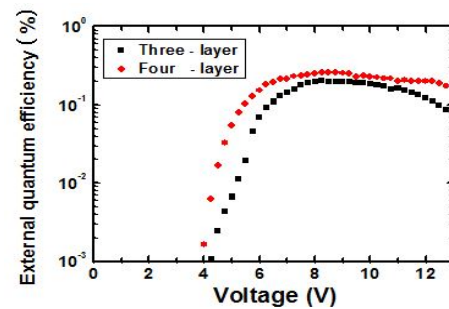


그림 9 V-η\_ext 특성  
Fig. 9 V-η\_ext characteristics

그림 9는 산소 플라즈마 처리한 3층 구조 소자와 4층 구조 소자의 인가전압에 따른 외부 양자 효율 특성을 나타낸 그림이다. 측정 결과 산소 플라즈마 처리한 3층과 4층 소자의 최대 외부 양자 효율은 0.21 [%]에서 0.26 [%]로 증가됨을 확인 하였다. 이것은 캐리어의 이동과 재결합 확률의 증가 및 블로킹 현상으로 4층 구조 소자가 3층 구조소자에 비해 최대 외부 양자 효율 값이 약 23.8 [%] 증가됨을 확인 하였다.

### 3. 결 론

양극으로 사용되는 ITO의 플라즈마 처리에 따른 OLEDs 소자에 미치는 전기적인 특성을 연구하기 위하여 소자를 제작하고 비교 분석 하였다. 산소 플라즈마 미처리 3층 기본 구조와 플라즈마 처리한 3층 구조를 비교 분석한 결과, 산소 플라즈마 미처리 3층 구조 소자보다 플라즈마 처리한 3층 구조 소자가 최대 휘도, 발광 효율, 외부 양자 효율이 각각 약 151 [%], 126 [%], 175 [%] 향상됨을 확인하였다. 이것은 산소 플라즈마 처리가 세척 후에도 남은 오염부분의 제거와 양극 ITO의 일함수 변화에 상당한 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 정공은 ITO에서 정공 주입층 계면에 대한 에너지 장벽이 낮아져 정공의 주입 효율이 향상되고 주입된 정공과 전자의 재결합의 증가로 사료되며, 또한 ITO의 표면 roughness의 감소로 소자의 동작 개시전압도 낮아지고 발광 효율, 외부 양자 효율 등 전기적인 특성이 향상됨을 확인 하였다. 그리고 산소 플라즈마 처리한 4층 소자와 플라즈마 처리한 3층 소자를 비교 분석한 결과 4층 소자에 정공 수송 물질인 TPD를 삽입함으로 정공 이동의 증가로 재결합 확률이 증가 되고 전자에 대한 블록킹 현상으로 3층 소자 대비 최대 휘도, 발광 효율, 외부 양자 효율이 각각 약 144 [%], 115 [%], 124 [%]로 향상됨을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 광운대학교 교내 연구비 지원으로 수행한 연구결과임.

#### References

[1] P. C. Kao, J. H. Lin, J. Y. Wang, C. H. Yang and S. H. Chen, "Improved electron injection into Alq<sub>3</sub> based OLEDs using a thin lithium carbonate buffer layer", *Synthetic Metals*, 160, pp.1749-1753, 2010.

[2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", *J. Appl. Phys.* 65, pp. 3610, 1989.

[3] M. Pope, H. Kallmann, and J. Giachino, "Double Quantum External Photoelectric Effect in Organic Crystals", *J. Chem. Phys.* 42, pp. 2540, 1965.

[4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. "Organic electroluminescent diodes", *Appl. phys. Lett.* 51, pp.913-915, 1987.

[5] G. G. Malliaras, J. D. Slinker, J. A. Defranco, M. I. Jaquith, W. R. Silveira, Y. W. Zhong, J. M. M. Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruna, J. A. Marohn, "Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells", *Nat. Mater.* 7, pp.168, 2008.

[6] I. Hamberg, C. G. Grandqvist, "Optical properties of transparent and heat reflecting indium tin oxide films", *Appl. Phys.* 59, pp.2950, 1986.

[7] J. E. Costellamo. "Handbook of Display Technology", Academic Press, New York, 1992.

[8] 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, pp.2741, 1997.

[9] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, and C. F. Wong, "Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. A* 68, pp.447, 1999.

[10] S. F. J. Appleyard and M. R. Willis, "Electroluminescence: enhanced injection using ITO electrodes coated with a self assembled monolayer", *Opt. Mater.* 9, pp.120-124, 1998.

[11] 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, pp.1348, 1997.

[12] H. T. Lu and M. Yokoyama. "Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes", *Journal of Crystal Growth*, 260, pp.186-190, 2004.

[13] J. Huang, Z. Xu and Y. Yang, "Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate", *Advanced Functional Materials*, 17, pp.1966-1973, 2004.

[14] D. Lu, Y. Wu, J. Guo, G. Lu, Y. Wang and J. Shen, "Surface treatment of indium tin oxide by oxygen-plasma for organic light-emitting diodes", *Materials Science and Engineering: B*, 97, pp.141-144, 2003.

### 저 자 소 개



#### 김 승 태 (金 承 泰)

1987년 9월 26일생. 2012년 강원대 전기공학과 졸업. 현재 광운대 대학원 전기공학과 석사 과정.

Tel : 02-940-5145

E-mail : rose9335@kw.ac.kr



#### 홍 진 응 (洪 眞 雄)

1955년 2월 23일생. 1982년 한양대 전기공학과 졸업. 1984년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1989~현재 광운대 전기공학과 교수.

Tel : 02-940-5145

Fax : 02-915-4630

E-mail : ealab@kw.ac.kr