

O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막의 특성변화

유재혁, 공수철, 신상배, 신익섭, 양신혁, 장지근, 장호정*

단국대학교 전자컴퓨터공학과

초록

ITO 투명전도막은 현재 FPD(flat panel display)소자의 전극으로 사용되고 있다. 특히 근래에 많은 연구가 진행되고 있는 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED) 소자의 제작에 투명전도막으로 많은 응용이 되고 있다. ITO 를 이용한 디스플레이 소자는 ITO 의 계면 상태와 전기적 특성에 따라 그 특성이 크게 변한다. 본 연구에서는 O₂ 플라즈마 처리를 통하여 ITO 투명전도막의 전기적 특성 및 표면상태의 변화에 대하여 조사하고, 이러한 특성 변화에 따라 현재 많은 연구가 진행되고 있는 OLED 소자의 제작에 응용하기 위하여 유기용액을 이용한 접촉각 측정을 통하여 O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막과 유기용액의 접착력에 대하여 고찰하였다.

1. 서론

투명전도막인 ITO(indium thin oxide)는 전기전도성이 우수하고 가시광 영역에서 투명하기 때문에 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel)을 비롯한 FPD(flat panel display)의 전극 재료로 사용되고 있다. 특히 근래에 많은 연구가 진행되고 있는 OLED(organic light emitting diode) 소자에도 높은 광투과도와 전기전도성으로 응용이 되고 있다. 그러나 다른 디스플레이와는 달리 OLED 소자는 유기물이란 재료적 성질로 인하여 무기물인 ITO 와 계면에서의 접착력 및 표면상태에 따라 제작된 소자의 특성의 변화가 매우 심하다. 따라서 보다 고휘도, 고효율, 장수명의 유기 디스플레이 소자를 제작하기 위해서는 ITO 투명전도막과 유기박막간의 계면상태를 개선하기 위한 연구가 필요하다.^[1,2,3,4]

본 연구에서는 여러 다른 조건의 O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO 의 표면특성 및 전기적 특성을 관찰하고 유기박막과의 계면 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 ITO 투명전도막은 약 1700Å의 두께와 약 8Ω/□의 면저항을 갖고, 광투과도는 약 90% 이다. ITO/Glass 기판을 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), D.I Water, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 1 차 초음파 세정을 실시하였다. 그 후

세정된 ITO/Glass 기판을 photolithograph 공정을 통하여 5mm 폭으로 패터닝(patterning)을 실시하였다. 패터닝 후 ITO/Glass 기판에 남아 있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 SC-1(H₂O₂:NH₄OH:D.I = 1:1:5)법을 이용하여 80℃의 온도에서 30 분간 가열하여 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, D.I Water 를 이용하여 10 분간 2차 초음파 세정을 실시하였다.

플라즈마 처리 조건에 따른 ITO 투명전도막의 특성을 조사하기 위하여 아래 표 1 과 같이 O₂ pressure, RF power, 플라즈마 처리 시간을 다르게 하여 공정을 진행 하였다. 또한 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 투명 전도막과의 특성을 비교하기 위하여 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 투면 전도막의 특성에 대하여도 조사하였다.

Sample Number	O ₂ pressure(mtorr)	RF power(W)	Time(sec)
No treatment	-	-	-
#1	16	20	30
#2	28	20	30
#3	40	20	30
#4	40	40	30
#5	40	100	30
#6	40	300	30
#7	40	300	120

Table 1. O₂ Plasma conditions of ITO/glass substrates

플라즈마 처리 후 ITO 의 표면 상태를 알아보기 위하여 dimension 3100 scanning probe microscope 를 이용한 AFM(atomic force microscopy) 측정을 하였다. ITO 투명전도막의 전기적 특성은 HP4145B semiconductor measurement system 을 이용하여 측정하였다. 또한 ITO 투명전도막과 유기박막 사이의 계면의 접합상태를 알아보기 위하여 그림 1 과 같이 접촉각 측정장치를 구성하여 ITO 투명전도막과 유기막 사이의 접촉각 측정을 하였다. 사용된 유기용액은 고분자 유기발광다이오드 소자 제작에 흔하게 사용되는 고분자 유기용액인 PEDOT:PSS 를 사용하였다. 그림 1 은 O₂ 플라즈마 처리된 ITO 투명전도막과 고분자 유기용액의 접촉각(contact angle)을 측정하기 위하여 본 연구실에서 제작한 장치의 모형도이다. 접촉각은 고체 상태인 ITO/Glass 기판의 계면 에너지와 액체 상태인 고분자 용액의 표면 장력에 의하여 결정된다. 접촉각은 기판의 표면 거칠기와 상관관계를 가지고 있으며 낮은 접촉각은 유기박막의 균일도(uniformity)를 증가시켜 ITO 전극과 유기박막간의 접착력을 향상시킨다.^[5]

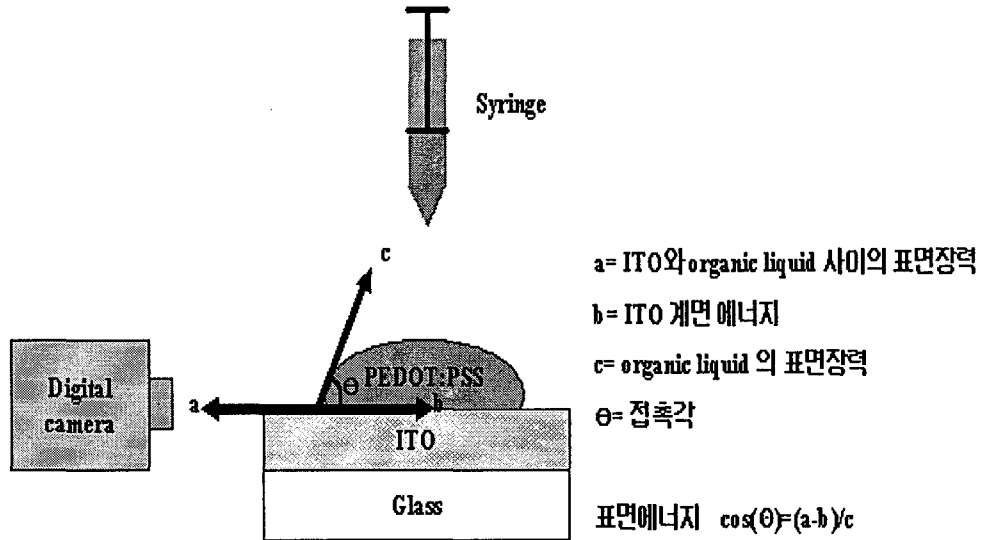


Fig 1. Measurements contact angle of organic liquid on ITO/Glass substrate

3. 실험결과 및 고찰

O_2 플라즈마 처리에 따른 ITO 의 전기적 특성과 표면 상태를 알아보기 위하여 ITO 투명전도막의 면저항과 표면거칠기 측정을 통하여 표면상태를 측정하였다. 그림 2 는 O_2 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막의 면저항 특성 그래프이다. ITO 투명전도막의 보다 정확한 면저항값을 측정하기 위하여 플라즈마 처리조건에 따라 총 5 개씩의 샘플을 제작하여 평균값을 나타내었다. 플라즈마 처리를 하지 않은 세정된 ITO 투명전도막의 면저항은 $7.8 \Omega/\square$ (#0: no treatment)로 플라즈마 처리에 따라 면저항은 $7.7 \Omega/\square$ 으로 미소하게 감소하였다.(#1 ~ #2) 그러나 O_2 pressure, RF power 의 증가와 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 면저항은 최고 $8.2 \Omega/\square$ 로 증가하였다.(#3 ~ #7)

그림 3 은 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막의 표면 거칠기 특성 곡선이다. 플라즈마 처리를 하지 않은 초기 ITO 투명전도막의 표면거칠기는 4.45 로 플라즈마 처리에 따라 표면거칠기는 4.62 로 미소하게 증가하였으나 O_2 pressure, RF power 의 증가와 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 표면거칠기는 2.43으로 크게 향상 되었다.(#3~#7)

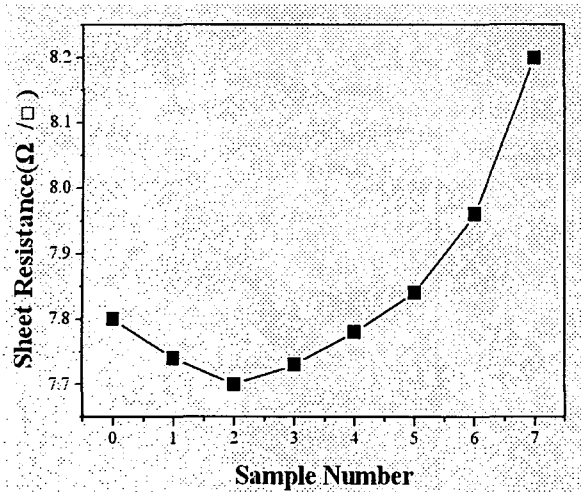


Fig 2. Sheet resistances of ITO/Glass substrate at various plasma treatment conditions.

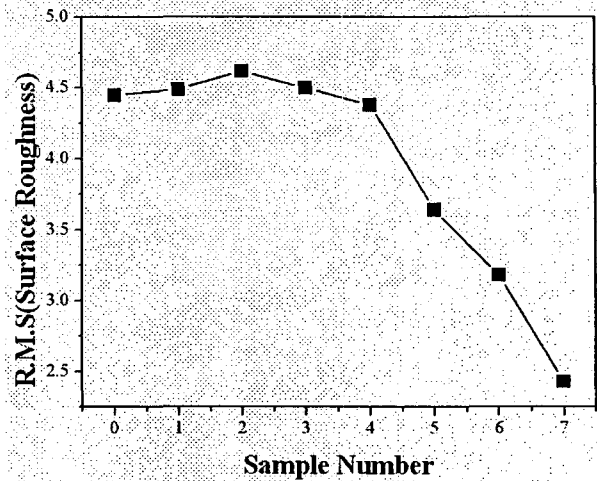


Fig 3. Surface roughness changes of ITO/Glass substrates according to the plasma treatment conditions

그림 2 와 그림 3 에서 보여지듯이 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO 투명전도막에서 #2 까지 플라즈마 처리한 ITO 투명전도막의 면저항은 미소하게 감소하였지만 표면 거칠기는 약간 증가함을 알 수 있다. 이는 O₂ 플라즈마 처리로 인한 미세 식각 작용에 의하여 ITO 투명전도막의 이온 등의 미세 불순물 및 ITO 투명전도막 표면에 배열되어 있는 -C 등을 제거하기 때문이다. 그러나 #3~#7 에서 보여지듯이 O₂ pressure, RF power 의 증가와 처리시간이 길어질수록 면저항은 크게 증가하지만 표면거칠기는 크게 향상 됨을 알 수 있다. 이는 O₂ 플라즈마에 의한 미세식각 작용이 지속적으로 이루짐과 더불어 O₂ gas 와 ITO 계면의 반응으로 인한 산화막의 형성으로 인한 결과로 사료된다.^[6,7]

표 2 는 O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막의 AFM image 와 PEDOT:PSS 유기용액과의 접촉각(contact angle) 특성표이다. 접촉각은 고체 상태인 ITO/Glass 기판의 계면 에너지와 액체 상태인 고분자 용액의 표면 장력에 의하여 결정된다. 접촉각은 기판의 표면 거칠기와 상관관계를 가지고 있으며 낮은 접촉각은 유기박막의 균일도(uniformity)를 증가시켜 ITO 전극과 유기박막간의 접촉력을 향상시킨다. O₂ 플라즈마 처리시 RF 강도를 증가시켜 ITO 의 표면 거칠기가 개선될수록 ITO 투명전극막과 PEDOT:PSS 유기 용액 사이의 접촉각은 크게 향상되어 산소압력이 40 mtorr, RF 전력 100 ~ 300 W 에서 30 ~ 120 초간 플라즈마 처리한 (#5 ~ #7 시료) 기판의 경우 접촉각이 < 10° 이하로 측정 범위 내에서 구분하기가 불가능 하였다. 그러나 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO/Glass 기판의 경우 PEDOT:PSS 용액 사이의 접촉각은 약 65° 로 매우 컸다. 이러한 큰 접촉각은 ITO 기판위에 PEDOT:PSS 유기 용액을 스핀코팅 할 때 균일하게 코팅되지 않음을 실험적으로 제시하고 있다. 따라서 ITO/Glass 기판과 유기 박막 사이에 우수한 계면상태를 유지하기 위해서는 투명전극 기판의 플라즈마 처리가 필수적임을 알 수 있다.

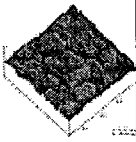
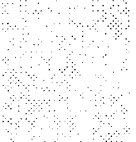
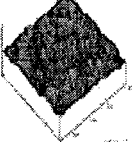

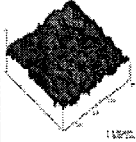
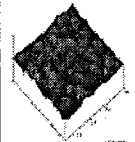
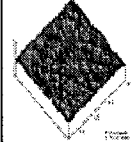
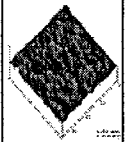
	No treatment	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
AFM image (nm)								
Contact angle (°)	65	60	60	50	25	< 10	< 10	< 10

Table 2. AFM image and contact angle of ITO/glass substrate at various treatment conditions.

4. 결론

본 연구에서는 O₂ 플라즈마 처리에 따른 ITO 투명전도막의 전기적 특성 및 표면특성에 대하여 조사하였다. 또한 접촉각 측정을 통하여 ITO 투명전도막과 유기용액과의 접촉 특성에 대하여 고찰하였다. ITO 투명전도막은 O₂ pressure, RF power, 플라즈마 처리시간에 따라 미세 식각 작용에 의하여 이온 등의 불순물 및 표면에 배열되어 있는 -C 기 등을 제거하여 전기적 특성을 향상시킨다. 그러나 높은 O₂ pressure 와 RF power 에 장시간 플라즈마 처리를 할 경우 전기적 ITO 와 O₂ gas 의 반응으로 산화막 형성에 의하여 전기적 특성은 오히려 감소한다. 그러나 표면거칠기는 플라즈마 처리에 따라 지속적으로 개선되는 경향을 보였으며 표면거칠기가 개선될수록 유기용액과의 접촉각은 줄어들게 되어 유기박막 코팅시 균일한 박막을 얻을 수 있었다.

후기

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI 04-01-02)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Doo Seok Kim, Yoon Ki Jang, Young Soo Kwon, "Study on Characteristic by ITO Surface Treatment and Cathode Change of Organic Light Emitting Diodes" , J. of the Kor. Ins. of Elec. and Material Engi. Vol. 18, No. 12, pp. 1143-1147, 2005
- [2] Keiichi Furukawa, Yoshihisa Terasaka, Hideaki Ueda, Michio Matsumura, "Effect of a plasma treatment of ITO on the performance of organic electroluminescent devices" , Synthetic Metals 91 , pp. 99-101, 1997
- [3] I-Min Chan, Franklin Chau-Nan Hong, "Plasma treatments of indium tin oxide anodes in carbon tetrafluoride(CF₄)/oxygen(O₂) to improve the performance of organic light-emitting diodes" , Thin Solid Films 444, pp. 254-259, 2003
- [4] Joong Yeon Kim, Seong Sung Kang, Jea Young Cho, Tea Gu Kim, Hwan Sool Oh, "A Study on Characteristic Analysis of ITO and Fabrication of Organic Light Emitting Diode by Variation of Plasma Condition" , J. of the Kor. Ins. of Elec. and Material Engi. Vol. 18, No. 10, pp. 941-944, 2005
- [5] K.T.Lee, C.S. Huh, "Adhesion Characteristics of Semiconductive and Insulating Silicone Rubber by Oxygen Plasma Treatment" J. Korean Institute of Electric Material Eng. Vol. 19, No. 2, pp 153-157(2006)
- [6] I-Min Chan, Franklin Chau-Nan Hong, "Plasma treatments of indium tin oxide anodes in carbon tetrafluoride(CF₄)/oxygen(O₂) to improve the performance of organic light-emitting diodes" , Thin Solid Films 444, pp. 254-259, 2003
- [7] W.song, S.K.So, D.Wang, Y.Qiu, L.Cio, "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide", applied Surface Science 177, pp158-164, 2001