

# O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의한 ITO 표면개질 변화에 따른 유기 EL 소자 특성

論文

52C-6-6

## Modifications of ITO Surfaces in Organic EL Devices by O<sub>2</sub> Plasma Treatment

朴相武\* · 金亨權\*\* · 李德出\*\*\*

(Sang-Moo Park · Hyeong-Gweon Kim · Duck-Chool Lee)

**Abstract** - We investigated the effect of oxygen plasma treatment of indium-tin oxide(ITO) surface on the performance of electroluminescence(EL) devices. ITO surface treated oxygen plasma has been analyzed using atomic force microscope(AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), to investigate the relations between the properties of the ITO surface and the properties of the current-voltage-luminance(I-V-L) characteristics of the fabricated OLED with the structure of ITO(plasma treatment) / TPD / Alq<sub>3</sub> / Al. It is found that the oxygen plasma treatment of ITO anode improve the hole injection of the OLED due to the modification of the surface states. The treated ITO anode may be low voltage with high luminance efficiency.

**Key Words** : oxygen plasma treatment, indium-tin oxide(ITO), electroluminescence(EL), OLED

### 1. 서 론

1980년대 말 C. W. Tang에 의해 발표되었던 유기 전기 발광 소자는 약 0.05%의 양자 효율을 보였지만 현재 기존의 소자에 비해 약 20배 향상된 1%의 양자효율을 보이고 있다 [1-3]. 이러한 향상된 발광효율은 소자의 제작기술의 향상으로 좋은 비정질 유기 박막의 형성기술의 향상으로 가능해졌고 이에 따라 전자·정공의 효과적인 주입이 가능해진 결과라고 그 이유를 들 수 있다[4]. 그러나 새로운 발광 물질의 개발에 의한 발광효율의 증가에 대한 결과는 적었다. 이것은 그 새로운 재료의 개발은 그 속도가 느리고 많은 초기 투자를 필요로 하기 때문에 이다. 연구자들은 우선 소자의 구동 메커니즘을 이해하고 이것으로부터 소자 효율 향상에 필요한 요소를 찾았다. 유기 전기 발광 소자의 개발은 다음과 같은 연구내용으로 이루어지고 있다.

- ① 발광 과정 자체에 대한 이해와 이를 통한 효율적인 발광 물질의 개발이다.
- ② 전기에너지의 공급(전자 또는 정공)에 대한 이해와 이를 통한 효율적인 에너지 공급 시스템의 개발이다.
- ③ 상용화를 위한 제품 생산 공정에 적용 가능한 소자 구조와 제작 공정의 개발이다.

앞서 기술한 바를 종합하면, 유기 발광 소자에서 금속/유기물 또는 유기물/유기물 계면에서의 물리, 화학, 전기적 현

상의 이해는 소자에 대한 이해뿐만 아니라 효율 향상을 통한 소자의 개발에 중요한 역할을 한다.

금속과 유기물계면, 보다 정확히 말하면 ITO와 정공 전달 물질사이의 계면에서의 정공 주입을 위한 에너지 장벽을 낮추는 일이다. 효과적인 정공 주입으로 소자 구동 및 발광 효율의 향상은 매우 중요한 연구이다.

ITO의 표면처리는 일함수의 제어와 함께 표면 거칠기의 제어를 위해서 행하며, 보다 큰 일함수를 가지는 ITO는 유기물과 계면을 이룰 때 정공 주입을 위한 에너지 장벽이 낮아지게 되며 낮은 표면 거칠기를 가지는 ITO는 정공의 일정한 단면을 통한 주입을 유도한다[5,6]. 이와 같은 현상을 이해할 수 있는 실제 소자에서의 적용을 통해 이러한 물질의 유용성을 밝히는 것을 목적으로 본 연구에서는 이러한 표면 상태 제어를 위해서 O<sub>2</sub> 플라즈마를 ITO 표면에 5분에서 20분간 조사함으로써 처리시간에 따른 ITO의 표면분석과 전류-전압-효율 특성을 연구하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 소자의 제작

면 저항 20Ω/□의 ITO(삼성코닝) 유리 기판을 2.0mm의 줄패턴으로 포토공정을 이용하여 wet etching하였다. ITO가 입혀진 유리 기판을 증류수, 아세톤, 에탄올 순서로 각각 5분씩 초음파 세척하였고, 각 세척 과정 사이에 질소 방사 건조시켰으며, 세척한 ITO 기판은 진공오븐으로 이동하였다.

플라즈마 처리장치는 그림 1과 같이 자체 제작하였으며, 플라즈마를 일으키기 위한 전원으로는 13.56[MHz]의 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator(AUTO ELEC. ST-500, 600[W]))를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭박스

\* 準 會 員 : 仁荷大學 電氣工學科 碩士

\*\* 正 會 員 : 韓國消防檢定公私 研究員 · 工博

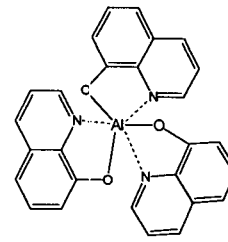
\*\*\* 正 會 員 : 仁荷大學 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2003年 1月 17日

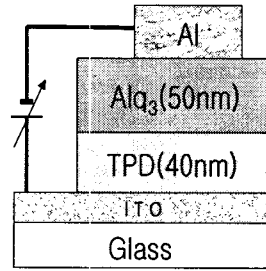
最終完了 : 2003年 4月 3日

(Matching Box(Load Coupler LC-1000))를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방전전력계(RF Power Meter, Collins 30K-3)를 연결하였다. 진공의 검출은 진공계이지(Pirani Gauge, Model PG-1S 23593 Okano,  $10 \sim 10^{-3}$ [torr])를 사용하였다. ITO의 표면 처리는 100W 산소 플라즈마 (13.56[MHz])를 이용했으며 가스의 주입량은 10[sccm]으로 고정하고 5분에서 20분간 처리하였다. ITO 기판 위에 유기물질과 금속은 진공 열증착(vacuum thermal evaporation)방법을 이용하여 성막하였다. 모든 유기물질과 금속 증착시의 진공도는 약  $2.0 \times 10^{-6}$  [Torr] 였고, 박막의 두께 및 증착속도는 수정막진동자(Maxtek, TM-103R)박막 두께 측정기(film thickness monitor)를 이용하여 *in situ*로 측정되었으며 그림 2는 소자에 사용한 유기물질의 분자구조 및 소자의 구조이다.

본 연구에서는 정공전달 물질로 잘 알려진 N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4-4'-diamine(TPD)와 전자 전달 물질인 동시에 발광물질인 Tris(8-hydroxyquinolato) Aluminum( $Alq_3$ )를 사용하여 2Å/s의 증착속도로 각각 40nm, 50nm 두께로 성막하였으며, 알루미늄 전극은 150nm 두께로 성막하였다. 발광면적은  $2 \times 2 \text{mm}^2$ 의 크기로 하였다



(b)  $Alq_3$



(c) device

그림 2 분자 및 소자구조

Fig. 2 Molecular structure and device structure

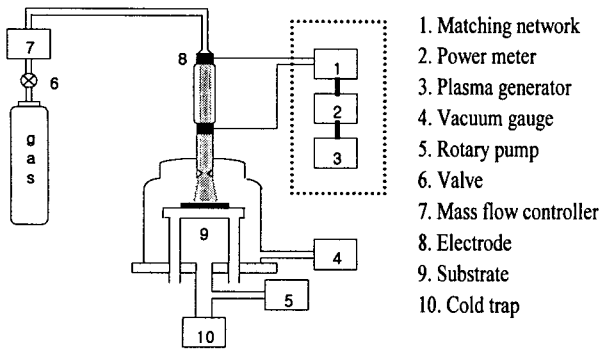
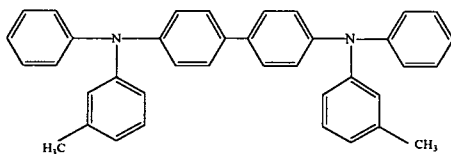


그림 1 플라즈마 처리장치의 개략도

Fig. 1 Schematic diagram of plasma treatment

2.2 전류-전압-휘도 측정

전류-전압-휘도 특성은 Source Measurement Unit(SMU : Keithly, Model 2400)와 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정시스템은 퍼스널 컴퓨터(PC)와 SMU를 GP-IB 인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RS-232C에 의해 PC와 연결하여 전류, 전압, 그리고 휘도를 측정하였다. 인가전압의 전압상승률은 0.3V/0.5sec이었다. 실험 개략도를 그림 3에 나타내었다.



(a) TPD

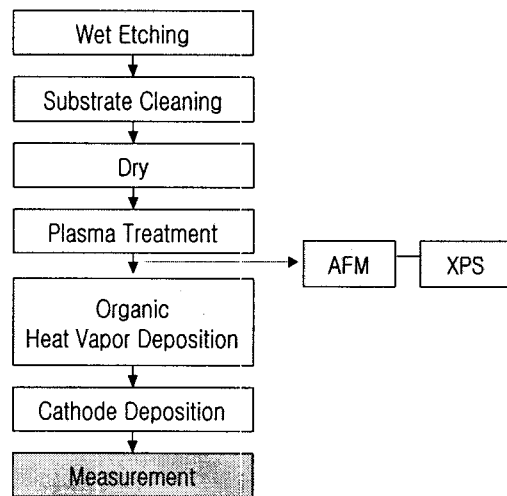


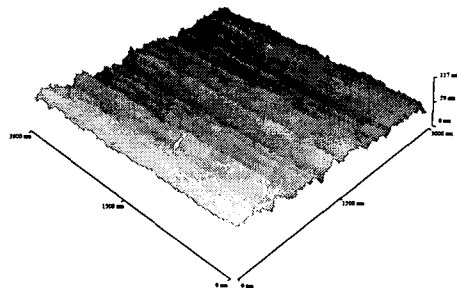
그림 3 실험 순서도

Fig. 3 Flow chart of Experiment

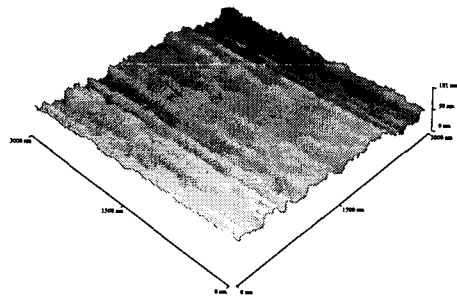
3. 결과 및 고찰

3.1 물성측정

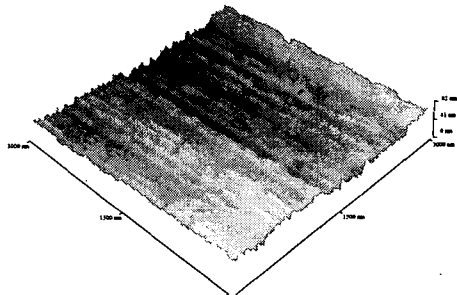
원자력간 현미경(AFM)을 이용하여 기판 처리 시간의 변화에 따른 ITO기판의 미세 표면 상태의 조사를 위해 ITO기판의 표면 거칠기를 측정된 3차원 형상을 그림 4에 나타내었으며, AFM으로 분석한 기판의 면적은  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 이다.



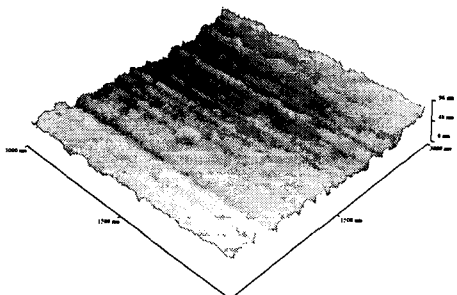
(a) Without O<sub>2</sub> plasma treatment



(b) 5min O<sub>2</sub> plasma treatment



(c) 10min O<sub>2</sub> plasma treatment



(d) 20min O<sub>2</sub> plasma treatment

그림 4 O<sub>2</sub> plasma 처리시간에 대한 AFM 3차원 표면현상  
Fig. 4 AFM 3D image as a function of O<sub>2</sub> plasma treatment time

그림 4에서 알 수 있듯이 O<sub>2</sub> 플라즈마를 처리하지 않은 ITO 표면은 거칠고 불균일한 상태를 나타내며 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간이 증가함으로써 ITO의 표면은 균일해 지는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 5는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간의 따른 면

거칠기의 AFM의 결과를 나타낸다. ITO 기판을 5분간 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리함으로써 미처리한 것 보다 표면 거칠기가 21nm에서 17nm로 급격히 낮아졌으며 처리시간을 20분으로 증가하므로써 17nm에서 15nm로 변화하였다. 즉 처리시간이 증가함에 따라 표면 거칠기는 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 플라즈마 처리시 기판 표면에 자유라디칼을 증가시키고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호작용에 의해 표면 거칠기가 낮게 나타나는 것으로 판단된다 [7]. O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 ITO 표면 처리를 함으로써 표면상태의 개선에 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

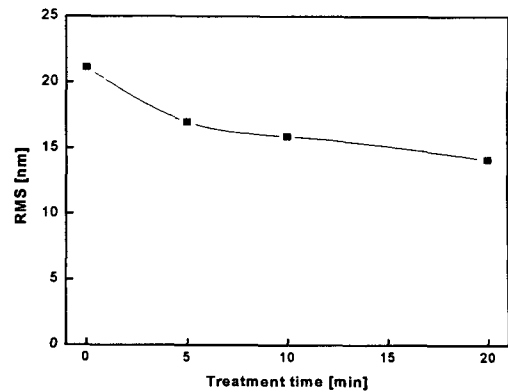


그림 5 O<sub>2</sub> plasma 처리시간에 대한 AFM의 표면 거칠기  
Fig. 5 Surface roughness estimated by AFM as a function of O<sub>2</sub> plasma treatment time

O<sub>2</sub> 플라즈마 표면 처리로 인한 시료 표면의 화학적 구조를 분석하기 위하여 X-선 광전자 분광법(XPS) 측정을 수행하였다. 전술한 표면 상태에 따른 AFM 측정변화는 근본적으로 표면 구조의 변화로부터 기인된 것으로, XPS를 통한 수십 nm 이하의 극표면 화학구조의 분석을 통해 보다 정확한 표면처리 특성을 살펴보았다. XPS는 산소 1s(O1s), 탄소 1s(C1s), 인듐 1s(In1s), 주석 1s(Sn1s)의 광 이온화(photoionization)로부터 각각 531.0[eV], 248.5[eV], 459.3[eV] 그리고 504.0[eV]에서의 피크를 기준으로 관측하였다. 그림 6에서 보듯이 인듐과 주석의 피크변화는 거의 없음을 확인할 수 있었고, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간을 증가함에 따라 산소 피크의 증가와 탄소피크의 감소가 확인해 짐을 알 수 있었다.

그림 7은 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시간 따라 피크의 변화가 없으며 ITO의 성분 중 50% 이상을 차지하는 In을 기준피크로 하여 [X]/[In] 비를 세분하여 나타내었다. [C]/[In] 비는 짧은 처리시간에도 불구하고 확연히 감소함을 알 수 있었으며 탄소 오염물은 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의해 쉽게 떨어져 나감을 알 수 있었다. [Sn]/[In] 비는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의한 변화가 거의 없었지만 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시간이 20분이 되면서 약간의 감소가 있었는데 이것은 O<sub>2</sub> 플라즈마 표면 처리함으로써 10분까지는 식각이 되지 않다가 20분에서 약간의 식각이 되었다고 생각할 수 있다. ITO 표면 처리를 하지 않은 시료와 O<sub>2</sub> 플라즈마 5분간 처리한 시료의 [O]/[In]의 비는 큰 차이는 없었으나 좀 더 많은 시간동안 O<sub>2</sub> 플라즈마를 처리하였을 때 산소의 농도는 더욱 증가하게 되는데 이것은 산소 가스를 주입한 플라즈마 조사에 의해 ITO 표면이 산화되어

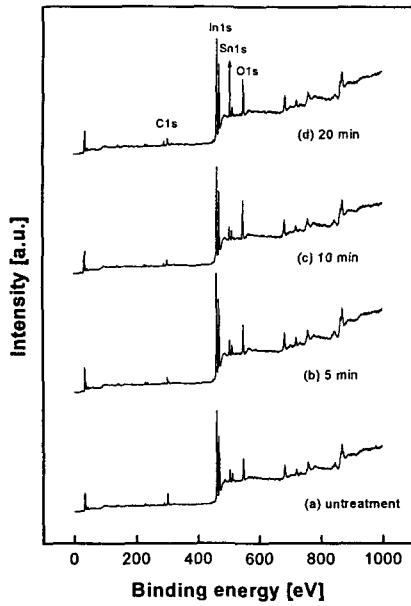


그림 6 O<sub>2</sub> plasma 처리시간에 대한 XPS의 ITO 전체 피크  
 Fig. 6 ITO whole peak by XPS as a function of O<sub>2</sub> plasma treatment time

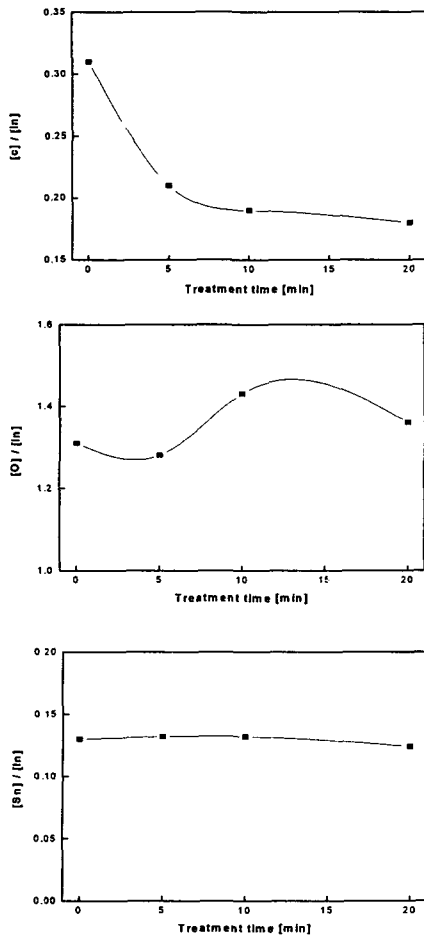


그림 7 O<sub>2</sub> plasma 처리시간에 대한 [X]/[In]의 비(X=C, O, Sn)  
 Fig. 7 Rate of [X]/[In] by XPS by AFM as a function of O<sub>2</sub> plasma treatment time (X=C, O, Sn)

산소의 양이 많아 졌기 때문이며, 20분에서는 약간의 식각으로 인해 산소의 양이 감소된 것으로 생각할 수 있다.

3.2 전기적 특성 측정

ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al (여기서 ITO는 O<sub>2</sub> 플라즈마 표면 미처리, 5분 처리, 10분 처리, 20분 처리하여 사용) 형태의 전계 발광소자에 대해 ITO 표면의 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간에 따라 소자의 전기적 특성을 그림 8, 그림 9, 그림 10에 나타내었다. 비교를 위하여 ITO 표면을 미처리한 소자의 특성곡선도 같이 나타내었다.

그림 8의 전류-전압 특성곡선에서 알 수 있듯이 O<sub>2</sub> 플라즈마로 ITO 표면 처리를 하면 정공 주입이 원활해지고 따라서 구동 전압이 감소하게 된다. 이러한 효과는 O<sub>2</sub> 플라즈마를 10분 처리했을 때 현저하게 나타난다. 하지만 20분 처리시 오히려 감소하게 되는데 이는 장시간 O<sub>2</sub> 플라즈마 조사시 표면의 식각 그리고 열화 때문으로 생각된다. 그림 9의 휘도-전류 특성곡선의 경우 O<sub>2</sub> 플라즈마를 처리함에 따라 휘도가 증가하며 그림 10에서와 같이 효율 또한 증가하게 된다. 이러한 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의한 효율 향상은 표면처리가 20분이 되었을 때 떨어졌다. 따라서 최고 휘도, 효율이 얻어지는 10분이 O<sub>2</sub> 플라즈마로 ITO 표면을 처리한 최적의 시간이라 할 수 있다.

그림 8에서 보면 초기 전압에서 전류가 상승하는 것이 보이는데 이는 이상전류(current anomaly)로 생각할 수 있다. 이러한 이상전류의 원인으로는 유기물 층 내에 존재하는 편홀과 같은 미세 결합, 불순물 등 여러 가지가 제시되고 있다 [8,9]. 본 연구에서 나타난 그림 8에서와 같이 발광 초기의 이상전류는 플라즈마로 기판을 처리함에 의해 점차 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 플라즈마 처리로 인해 기판의 불순물이 제거되고 표면의 거칠기 또한 완화되어 정공의 주입이 용이해지기 때문으로 설명할 수 있다.

유기 발광소자의 경우 성능에 영향을 미치는 요인들은 대체로 일 함수, 계면 안정화, 및 형태구조(morphology)등으로 알려져 있다. 먼저 O<sub>2</sub> 플라즈마로 ITO 표면 처리를 하면 일 함수가 처리 전 보다 1.0[eV]가량 높아져 발광 층으로의 정공 주입이 증가하게 된다[10]. 따라서 구동전압이 낮아지고, 결과적으로 소자의 양자 효율이 증가하게 된다. 또한 표면 형태

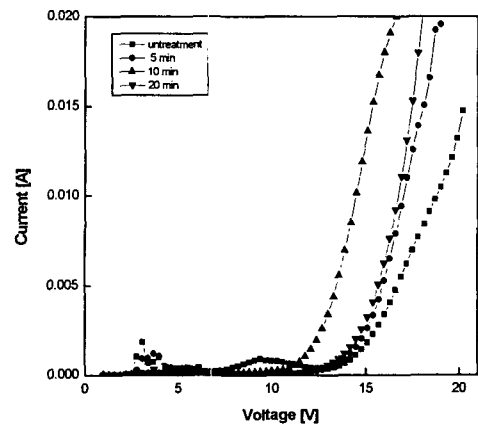


그림 8 전류-전압 특성곡선  
 Fig. 8 Current-Voltage characteristics

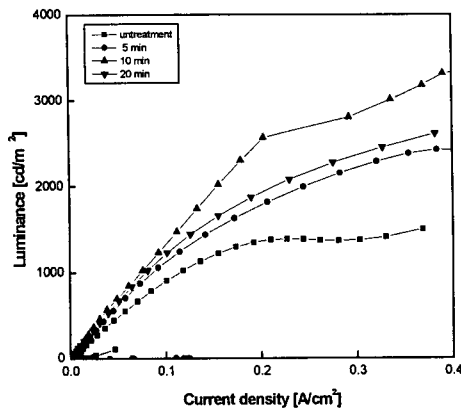


그림 9 휘도-전류밀도 특성곡선  
Fig. 9 Luminanc current density characteristics

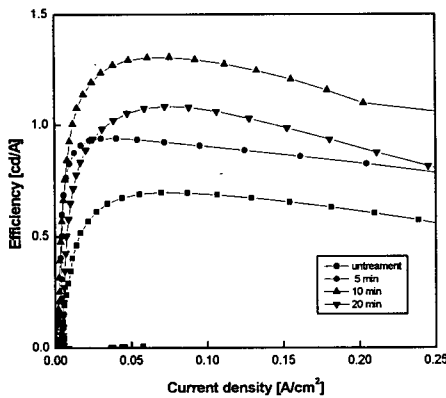


그림 10 효율-전류밀도 특성곡선  
Fig. 10 Efficiency current density characteristics

구조의 영향을 생각하면 유기 발광 소자에 있어서 이러한 전극이나 유기물의 표면 및 계면의 영향은 매우 중요하다. 그림 4에서와 같이 표면의 거칠기가 완화하여 발광 물질과의 계면에서 안정화되어 정공의 주입이 향상되어진다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 표면처리 과정의 목적으로 일함수의 제어와 함께 표면 거칠기의 제어를 이용하기 위해 O<sub>2</sub> 플라즈마를 ITO 표면에 5분에서 20분간 조사함으로써 처리시간에 따른 ITO의 표면분석과 전류-전압-효율 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① ITO 기판을 5분 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리함으로써 미처리한 것보다 표면 거칠기가 21nm에서 17nm로 급격히 낮아졌으며 처리시간을 20분으로 증가하므로써 17nm에서 15nm 정도로 변화하였다.
- ② O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 따라 인듐과 주석의 피크변화는 거의 없음이 확인할 수 있었고, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간을 증가함에 따라 산소 피크의 증가와 탄소피크의 감소가 확인해 짐을 알 수 있었다.

- ③ O<sub>2</sub> 플라즈마 ITO 표면 처리에 의해 최고 휘도, 효율이 얻어지는 최적시간은 10분이었다.
- ④ 플라즈마 처리로 인해 기판의 불순물이 제거되고 표면의 거칠기 또한 완화되어 정공의 주입이 용이해 짐을 알 수 있다.

O<sub>2</sub> 플라즈마로 ITO 표면 처리를 하면 구동전압이 낮아지고, 결과적으로 소자의 양자 효율이 증가하게 된다. 또한 발광 물질과의 계면에서 안정화되어 정공의 주입이 향상되어진다는 것을 알 수 있었으며, 향후 개선된 ITO 전극층에 정공 주입층을 설치하여 소자를 제작한다면 더욱 효율 좋은 소자를 만들 수 있다고 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, pp. 3610-3616, 1989.
- [3] 이덕출, 김형권, "디시아노메틸렌과 스쿠아리리움 색소 도핑 유기 LED의 전기 발광 기구 및 특성", 한국전기전자재료 학회, Vol. 12, No. 10, pp. 909-914, 1999.
- [4] 이덕출 외7, "버퍼층으로서 플라즈마 polythiophene이 유기EL소자에 미치는 영향", 한국전기전자재료 학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 177-180, 2002.
- [5] 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, Vol. 70, pp. 1348-1350, 1997.
- [6] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, and A. Winnacker, "Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode," Appl. Phys. Lett, Vol. 74, pp. 3558-3560, 1998.
- [7] 이덕출, 임경범, 이백수, "플라즈마 표면처리에 따른 에폭시 복합재료의 표면특성", 전기전자재료학회지, Vol. 14, No. 10, pp. 821~827, 2001.
- [8] J. R. Rasmusson, P. Bråms, J. Birgersson, R. Erlandsson, and W. R. Salaneck, "The interface surface of a CN-substituted poly(phenylenevinylene) light-emitting diode, a morphological study", Synth. Met, Vol. 79, pp. 75-78, 1996.
- [9] W. R. Salaneck and J. L. Bredas, "The metal-on-polymer interfaces in polymer light emitting diode", Adv. Mater, Vol. 9, pp. 48-51, 1996.
- [10] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, "Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface" J. Luminescence, Vol. 87-89, pp. 1165-1167, 2000.

저 자 소 개



**박 상 무 (朴 相 武)**

1975년 10월 14일생. 2001년 2월 세명대학교 전기공학과 졸업. 2003년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업(공학석사).

Tel : (032) 860-7393

Fax : (032) 863-5822

E-mail : nobles75@hotmail.com



**김 형 권 (金 亨 權)**

1966년 3월 4일생. 1992년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1994년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1997년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1997년~1998년 일본 나고야대학 객원 연구원  
2001년~현재 한국소방검정공사

Tel : (031) 289-2855, Fax : (031) 287-9061

E-mail : kofeic1@hotmail.com



**이 덕 출 (李 德 出)**

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공학박사).

1996년~1998년 인하대학교 공대 학장.  
1998년 대한전기학회 회장. 1995년~현재

한림원 정회원. 1978년~현재 인하대학교 전기공학과 교수

Tel : (032) 860-7393

Fax : (032) 863-5822

E-mail : leedc@inha.ac.kr