

Radio Frequency Plasma Power변화에 따른 ITO 특성 및 OLED의 광학적 특성

Optical Properties of Organic Light Emitting Diode and Characteristics of ITO by Variation of Radio Frequency Plasma Power

기현철^{1,2,a}, 김희종¹, 홍경진³, 김은미², 구할본²

(Hyun-Chul Ki^{1,2,a}, Hwe-Jong Kim¹, Kyung-Jin Hong³, En-Mei Kim², and Hal-Bon Gu²)

Abstract

We has been analysed optical properties of OLED(organic light emitting diode) and characteristics of ITO(Indium Tin Oxide) in terms of O₂ plasma treatment for manufacturing high efficiency OLED. RF power of O₂ plasma was changed 25, 50, 100, 200 W. O₂ gas flow, gas pressure and treatment time were fixed. Sheet resistance and surface roughness of ITO were measured by Hall-effect measurement system and AFM, respectively. The ranges of sheet resistance and surface roughness were 5.5~6.06 Ω and 2.438~3.506 nm changing of RF power, respectively. PM(Passive Matrix)OLED was fabricated with the structure of ITO(plasm treatment)/TPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/LiF(5 Å)/Al(1200 Å). Turn-on voltage of PMOLED was 7 V and luminance was 7,371 cd/m² at the RF power of 25 W. O₂ plasma treatment of ITO surface was result in lowering the operating voltage and improving luminance of PMOLED.

Key Words : RF power, ITO, Surface treatment, Organic light emitting diode

1. 서론

현재 정보화가 급격히 발달함에 따라 전자기기의 정보표시 장치로써 평면 디스플레이의 필요성 및 중요성이 대두되고 있다. 최근 이런 평면 디스플레이중 가장 주목받고 있는 것은 유기발광소자(Organic Light Emitting Diode, OLED)이다. 유기발광소자는 음극과 양극을 통하여 전자와 정공이 재결합 하여 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터 에너지에 의해 특정한 파장이 발광하게 되어 진다.

유기발광소자는 외부 광원이 필요 없는 자체 발

광형 디스플레이 소자로서 박막, 경량, 저소비전력, 저전압 구동 등의 장점을 가지고 있으나 낮은 효율, 습기에 의한 산화 및 짧은 수명의 단점이 있다. 유기발광소자의 효율 특성을 높이기 위하여 전극처리 방법 등이 계속적으로 연구 발표되었다.

유기발광소자의 양극재료로 쓰이는 ITO(Indium Tin Oxide)는 LCD(Liquid Crystal Display), OLED 산업에 쓰이고 있는 재료이며 550 nm에서 90 % 이상으로 높은 투과율을 가지고 있다. 반면 낮은 저항과 공정이 용이한 장점을 가지고 있으며 낮은 일함수를 가지고 있다. ITO의 일함수는 약 4.7 eV에서 5.1 eV까지 표면 처리에 의해 변화가 가능하다[1,2].

유기발광소자에서는 금속과 유기물 계면, 즉 ITO와 정공 전달 물질사이의 계면에서의 정공 주입을 원활하기 위하여 에너지 장벽을 낮추어야 한다. 이러한 에너지 장벽을 낮추기 위한 연구는 유기발광소자에서는 매우 중요하다.

1. 한국광기술원 광소자팀
(광주시 북구 월출동 971-35)
2. 전남대학교 전기공학과
3. 광주대학교 광통신공학과
a. Corresponding Author : kihc75@naver.com
접수일자 : 2008. 12. 3
1차 심사 : 2008. 12. 10
심사완료 : 2008. 12. 24

정공 주입을 원활하기 위하여 ITO의 표면 처리가 매우 중요하며 표면처리를 함으로써 ITO의 일함수가 변화하게 되고 일함수의 변화에 따라 ITO의 전기적인 특성도 변화하게 된다[3].

본 논문에서는 고효율 유기발광소자를 제작하기 위하여 플라즈마의 RF(Radio Frequency)출력을 변화시켜 ITO의 표면처리를 하였고, 그에 따른 ITO의 표면 분석과 유기발광소자의 전기 및 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 ITO 샘플 제작

플라즈마의 RF 출력 변화에 따른 ITO 표면 분석 및 유기발광소자의 특성을 분석하기 위하여 투명전극인 양극기판으로 유리기판위에 코팅된 ITO를 사용하였다. 실험에 사용한 ITO의 두께는 $1800 \text{ \AA} \pm 10 \%$ 이며 면저항(sheet resistance)는 $10 \text{ } \Omega/\square$ 제품을 사용하였다.

플라즈마 처리를 하기 전 ITO 패턴 형성 및 식각을 하기 위하여 $60 \times 60 \text{ mm}$ 으로 절단하여 사용하였다. 초기 ITO 처리는 아세톤(Acetone), 메틸알코올(Methyl alcohol), 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol)로 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 초음파 세척기에 5분간 세척을 한 후 다시 탈이온수로 세정 후 질소 가스로 건조시켰다.

사진공정은 ITO의 접착력을 향상하기 위하여 먼저 HMDS(hexa-methyldisilane)를 도포하고 양성 감광액인 AZ1512를 순서대로 3,500 rpm/s로 30 sec동안 스핀 코팅하였다. 감광막에 존재하는 잔류 유기용제를 제거하기 위하여 Hot plate에서 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 2분 동안 소프트 베이킹(soft bake)를 하였다. 노광은 그림 1과 같이 ITO 패턴 마스크를 이용하여 UV 램프에 20초간 노출시킨 후 다시 Hot plate에서 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 2분 동안 베이킹을 하였다. AZ300MIF용액에서 현상(development)을 40 sec 동안 실시하였으며 탈 이온수로 세정한 후 Hot plate에서 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 2분 동안 베이킹을 하였다. 소자에 필요한 ITO를 제외한 나머지 부분을 제거하기 위하여 염산(HCl) : 탈 이온수(D.I)가 1:1로 혼합된 용액에서 20분간 실시하였다. 감광제를 제거하기 위하여 유기물제거제인 EKC830으로 5분 동안 Boiling을 실시하였다.

모든 공정이 완료된 ITO를 유기발광소자를 제작하기 위하여 $20 \times 20 \text{ mm}$ 으로 절단하였다. 그림 1

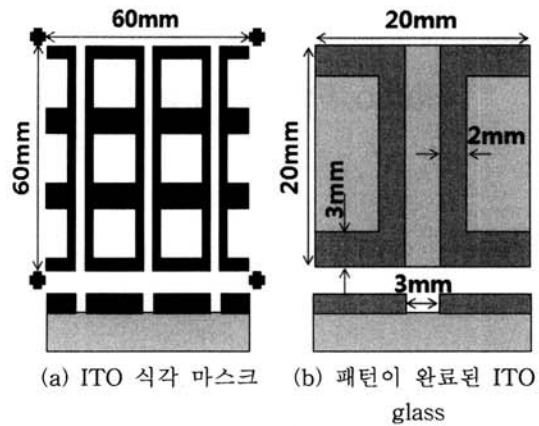


그림 1. ITO 식각을 위한 마스크와 패턴이 완료된 ITO glass.

Fig. 1. Mask pattern for etching ITO & ITO pattern glass.

은 ITO 식각을 위해 제작된 마스크와 유기발광소자를 제작하기 위한 ITO 패턴이다.

2.2 ITO 표면 처리 및 유기발광소자 제작

세척된 ITO 박막의 표면 처리를 위하여 Plasma asher (Plasma lab 100, Oxford社) 장비를 이용하였다. 플라즈마의 RF 출력값의 변화에 따른 ITO의 특성을 측정하기 위하여 주입 gas는 O_2 , 유량은 50 sccm, 압력은 10 mtorr, 시간은 5분으로 고정하였다. 표 1은 플라즈마의 RF 출력에 따른 실험 조건을 나타냈다. 각각의 ITO 소자의 특성을 분석하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope) 장비

표 1. 플라즈마 처리에 따른 소자.

Table 1. Sample with plasm treatment.

Sample Number	Gas	Gas(sccm)	Pressure (mtorr)	RF Power(W)	Time(min)
SR	Reference sample				
S1	O_2	50	100	25	5
S2	O_2	50	100	50	5
S3	O_2	50	100	100	5
S4	O_2	50	100	200	5

를 이용하여 표면의 거칠기를 측정하였다. 그리고 ITO의 표면 저항은 Hall-effect system을 이용하여 측정하였고, 투과율은 High resolution UV-VIS-NIR spectrophotometer로 측정하였다.

표면 처리된 ITO소자를 이용하여 TPD(400 Å)/Alq₃(600 Å)/LiF(5 Å)/Al(1200 Å)의 구조인 유기발광소자를 제작하였다. 각각의 유기물은 OLED System(JBS INTERNATIONAL, KOREA)장비를 이용하여 진공 증착하였으며, 진공도는 3×10^{-6} torr 이고 증착율은 0.8 ~ 2 Å/s 로 증착하였다. 제작된 유기발광소자의 전기 및 광학적 특성은 IVL300 system(JBS INTERNATIONAL, KOREA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 ITO 특성 평가

ITO 표면의 rms roughness는 AFM의 이미지에서 계산하여 나타낸 수치로써 그림 2는 각각의 ITO 소자의 AFM 이미지 사진이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 플라즈마를 처리하지 않는 ITO 표면은 거칠고 불균일한 상태이다. 그림 3은 플라즈마의 RF출력에 따른 ITO 표면의 거칠기를 나타냈다. O₂플라즈마의 RF출력이 증가함에 따라 표면 거칠기의 값은 감소한다. 즉 ITO의 표면이 균일해 지는 것을 볼 수 있었다. 또한 표면 거칠기가 감소하는 것은 플라즈마 처리시 기판 표면에 자유라디칼을 증가시키고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호 작용에 의해 표면 거칠기가 낮게 나타나는 것으로 판단된다[4]. 표면 거칠기 값은 2.438~3.506 nm로 나타났으며, 표면 거칠기는 RF power 200 W로 표면 처리한 소자의 표면 거칠기 값이 매우 낮다.

ITO 박막의 정확한 저항을 측정하기 위하여 홀 측정 장치(HL5500, Accent Optical Tech Ltd.)를 사용하여 측정하였다. 표 2는 플라즈마 RF 출력의 변화에 따른 표면저항의 상관관계를 나타냈다. 플라즈마 출력을 25 W로 표면 처리한 소자는 처리하지 않은 소자보다 표면저항이 증가하였다. 표면저항의 증가는 Fermi 준위가 낮아져 전하밀도가 감소하고 따라서 전자가 빠져나오기 힘들어 일함수가 증가하는 것이다[5,6]. 플라즈마 RF 출력이 25 W에서 표면저항이 7.035 Ω/□로 표면저항이 높기 때문에 일함수가 증가할 것이다. 따라서 최적의 플라즈마 RF 출력은 25 W 임을 확인 할 수 있었다.

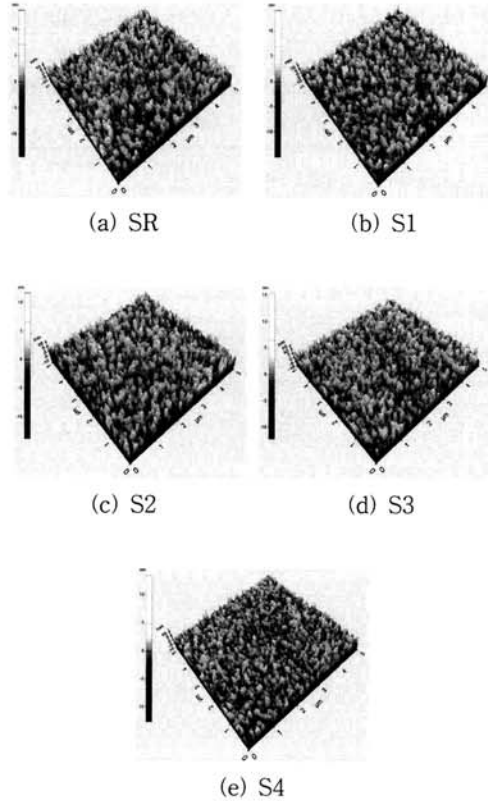


그림 2. O₂ 플라즈마 RF출력에 따른 ITO 표면 AFM.

Fig. 2. AFM image of ITO surface by changing of O₂ plasma RF power.

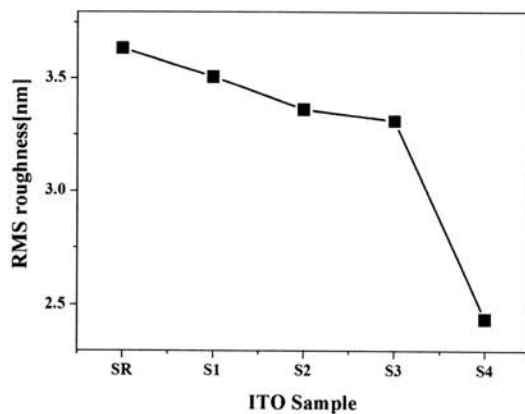


그림 3. O₂ 플라즈마 RF 출력에 따른 ITO RMS값.

Fig. 3. RMS result of ITO surface by changing of O₂ plasma RF power.

표 2. O₂ 플라즈마 RF 출력에 따른 ITO 박막의 표면 저항.

Table 2. Sheet resistance of the ITO thin film by O₂ plasma at different RF power.

Sample Number	Sheet resistance [Ω/\square]
SR	6.039
S1	7.042
S2	6.091
S3	6.062
S4	6.103

3.2 플라즈마 출력에 따른 ITO 투과율 특성

그림 4는 ITO의 박막의 특성 변화를 관찰하기 위해 플라즈마의 RF power 출력의 변화에 따른 ITO박막의 투과율의 변화를 나타내었다. 플라즈마의 RF power 출력의 변화에 따라 모든 ITO 소자에서는 거의 변동이 없음을 알 수 있었다. 따라서 RF power 값은 ITO의 투과율에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

3.3 유기발광소자의 전기적·광학적 특성

O₂ 플라즈마의 RF 출력에 따라 표면 처리된 ITO 위에 TPD/Alq₃/LiF/Al 구조로 제작된 유기발광소자의 전압-전류, 전압-휘도의 특성을 그림 5와

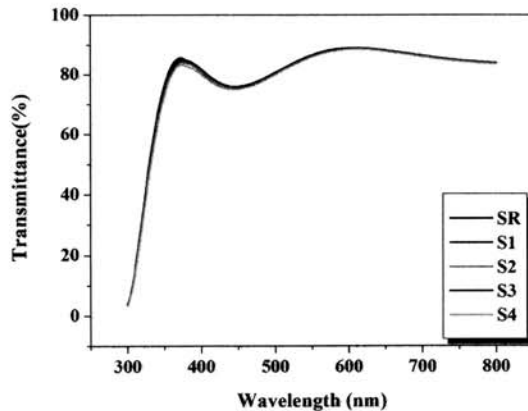


그림 4. 플라즈마 RF 출력변화에 따른 ITO 투과율 변화.

Fig. 4. The variation of ITO transmittance by changing of plasma RF power.

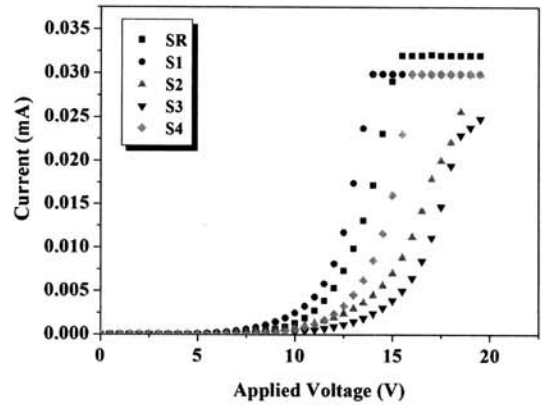


그림 5. O₂ 플라즈마 RF 출력변화에 따른 전압-전류 특성.

Fig. 5. Voltage-current characteristics of O₂ plasma at different RF power.

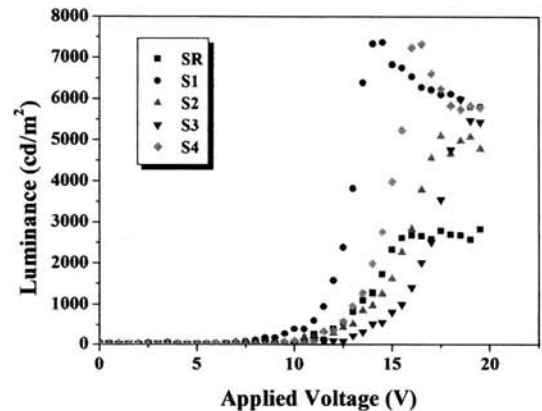


그림 6. O₂ 플라즈마 RF 출력변화에 따른 전압-휘도 특성.

Fig. 6. Voltage-luminance characteristics of O₂ plasma at different RF power.

그림 6에 나타냈다. 플라즈마 RF 출력을 25 W로 표면 처리한 ITO 소자로 제작된 유기발광소자의 동작전압이 8.5 V로 우수한 특성을 나타냈다. 표면 저항값이 높은 값을 갖는 소자일수록 일함수값이 증가하기 때문에 동작전압 낮아지는 것이다. 전압-휘도의 특성에서도 플라즈마 RF 출력을 25 W로 표면 처리한 ITO 소자가 14.5 V에서 7,370 cd/m²으로 우수한 특성을 나타냈다. 표면처리 하지 않은 소자보다 휘도가 4.3배정도 높은 특성을 나타냈다. 플라즈마 처리한 소자가 안정한 고효율 특성을 갖

는 것을 확인할 수 있었다. 플라즈마의 RF 출력을 변함에 따라 표면 거칠기가 줄어들면서 소자가 좀더 안정화 되어졌다고 판단할 수 있었다. 따라서 플라즈마 처리를 함에 따라 ITO의 일함수와 표면 거칠기가 변하게 되며 유기발광소자의 전압-전류, 전압-휘도 특성에 영향을 주는 것이다. 그림 7은 플라즈마 RF 출력변화에 따른 제작된 소자의 스펙트럼 그래프이다. 제작되어진 모든 소자의 스펙트럼 최대 피크 파장 영역은 510~520 nm로서 녹색 발광하는 것을 알 수 있었다.

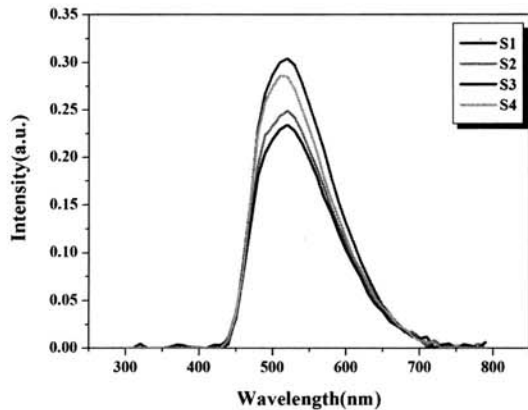


그림 7. O₂ 플라즈마 RF 출력변화에 따른 스펙트럼.
Fig. 7. Spectrum of O₂ plasma at different RF power.

4. 결론

고효율의 유기발광소자를 개발에 있어서 핵심적인 것은 금속과 유기물 사이의 계면 현상이며 계면 현상에 대한 이해가 매우 중요하다. 또한 계면 특성을 변화시키기 위해서 ITO의 표면처리를 하는 것이 가장 일반적인 방법이다.

본 연구에서는 고효율의 유기 발광 소자를 개발하기 위해서 금속과 유기물 사이의 계면 현상을 고찰하고자 하였다. ITO의 표면 처리의 변한 인자 중 O₂플라즈마의 RF 출력을 변화시키면서 ITO의 물성 특성 및 유기발광소자를 제작하여 전기 및 광학적 특성을 다음과 같이 고찰하였다.

1. ITO의 전기저항 특성과 표면 거칠기를 개선할

수 있는 플라즈마 RF의 최적의 출력값을 25 W로 확립하였다. 25 W의 RF 출력으로 표면처리한 ITO의 표면저항과 표면 거칠기 값은 각각 7.035 Ω/□, 3.506 nm 이었다.

2. 표면처리한 후 제작된 유기 발광소자의 동작전압 및 최고 휘도는 플라즈마 RF 출력값이 25 W일 때 8.5 V, 14.5 V에서 7,370 cd/m²으로 처리하지 않는 소자보다 4.3배정도 우수한 특성을 나타냈다. 플라즈마 처리를 함에 따라 면저항이 증가하게 되고 표면거칠기는 낮아짐에 따라 제작된 유기 발광소자의 동작전압 및 휘도특성이 향상됨을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 ITO의 표면저항, 표면거칠기 등의 ITO 표면 에너지 상태가 유기물 계면으로 정공의 주입에 있어서 매우 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 즉 유기물과 계면을 이루고 있는 금속표면의 에너지 상태에 따라서 OLED의 구동 및 발광특성에 영향을 주는 것이다.

참고 문헌

[1] 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, p. 6659, 1998.

[2] J. Kido, 유기 EL재료, p. 258, 2001.

[3] S. Jung, N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim, K. H. Choi, Y. J. Cho, Y. K. Kim, and W. S. Kim, "Surface treatment effects of indiumthinoxide in organic light emitting diodes", *Optical Materials*, Vol. 21, p. 235, 2003.

[4] 이덕출, 임경범, 이백수, "플라즈마 표면처리에 따른 에폭시 복합재료의 표면특성", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 821, 2001.

[5] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A.-M. Hor, and H. Aziz, "Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides", *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, p. 2595, 2001.

[6] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment", *Appl. phys.*, Vol. 70, p. 1348, 1997.