

## 플라즈마 조건 변화에 따른 ITO 특성 분석 및 유기발광소자의 제작에 관한 연구

### A Study on the Characteristic Analysis of ITO and the Fabrication of Organic Light Emitting Diodes by Variation of Plasma Condition

김종연<sup>1</sup>, 강성종<sup>1</sup>, 조재영<sup>1</sup>, 김태구<sup>1</sup>, 오환술<sup>1,a</sup>

(Joong-Yeon Kim<sup>1</sup>, Seong-Jong Kang<sup>1</sup>, Jae-Young Cho<sup>1</sup>, Tae-gu Kim<sup>1</sup>, and Hwan-Sool Oh<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

In this experiment, OLEDs(Organic Light Emitting Diodes) was fabricated to confirm effect of Plasma treatment which increase the hole injection characteristic from anode. Device structure was ITO/2-TNATA/a-NPD/DPVBi/BAlq/Alq<sub>3</sub>/Al:Li. We used DPVBi (4, 4 - Bis (2,2-diphenylethen-1-yls) - Biphenyl) as a blue emitting material. To optimize the process condition of plasma treatment, we used 2 gases of the oxygen and nitrogen gas under 120 mTorr with 100 W, 200 W, and 400 W plasma power. The current efficiency of N<sub>2</sub> plasma is more efficient than that of O<sub>2</sub> plasma. At 1000 cd/m<sup>2</sup>, we obtained the maximum current efficiency of 6.45 cd/A using N<sub>2</sub> gas with 200 W plasma power.

**Key Words** : OLED, Treatment, Evaporation, Plasma, ITO

#### 1. 서 론

1987년 Kodak사의 Tang에 의해 적층형 OLED (Organic Light Emitting Diode) 가 발표된 후 수년간 상용화를 목표로 개발이 진행되었다[1-4]. OLED는 시야각이 넓고 응답특성이 우수하기 때문에 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있으며 지속적인 연구가 진행중이다. 현재는 풀컬러 OLED가 핸드폰의 외부창이나 디지털 카메라의 뷰파인더로 채택되어 상용화 된 제품이 출시되었고 mp3 플레이어 표시창 등의 다양한 디스플레이 분야로 그 진출을 확대하고 있다. 이러한 OLED의 특성을 향상시키기 위하여 계면에서의 주입특성을 고려하여야 하며 양극인 ITO에서 정공주입층으로의 주입효

율을 향상시키기 위하여 ITO의 표면처리를 수행하게 된다.

본 실험에서는 이러한 표면처리공정중의 하나인 RF 플라즈마를 활성가스로 산소와 질소를 이용하여 ITO의 표면처리를 실시한 후 소자를 제작하여 전기광학적인 특성을 분석하였다[5].

#### 2. 실험

본 실험은 유리를 기판으로 하고 그 위에 스퍼터링으로 형성된 ITO를 양극으로 사용하였다. ITO의 면저항과 박막 두께는 각각 10 Ω/□과 1200 Å이었다. ITO의 식각공정은 클래스 100인 청정실에서 실온으로 처리하였다. 모든 시편은 식각에 들어가기전 중성세제를 이용하여 세척한 후 초음파 세척기를 이용하여 탈이온수 속에서 10분간 세척하고 메탄올과 에탄올로 세척한 후 공기방울 세척기에서 3분 동안 초기 세척을 하고 나서 에어나이프(air knife)를 이용해 질소가스(N<sub>2</sub> gas)로 건조시

1. 건국대학교 차세대 유기디스플레이센터 (서울시 광진구 화양동 1)

a. Corresponding Author : hsoh@konkuk.ac.kr

접수일자 : 2005. 8. 1

1차 심사 : 2005. 8. 22

심사완료 : 2005. 9. 9

켰다. 감광액과 ITO의 접착력을 향상시키기 위해 HMDS (hexamethyldisilazane)를 도포했다. 감광액의 도포는 스핀코터를 사용하여 3800 RPM으로 45 초간 회전시켰으며, 이 때 두께는 2  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 여기서 사용된 감광액은 포지티브 AZ7220으로 도포량은 1 ml로 하였다. 소프트 베이크는 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 실시하여 잔류용제를 제거하였고 노광은 수은램프(Hg lamp)를 이용한 자외선을 12초 동안 쬐어 주었다. 현상은 AZ300 100 %현상액으로 70 초 동안 현상하였고 하드베이크는 90  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 실시하였다. ITO 식각은 10 : 1 : 2의 비율로 HCl : HNO<sub>3</sub> : D.I. water를 혼합한 용액에서 4분간 실시하였으며 감광액의 제거는 감광액 제거제인 AZ700액 속에 30분간 담궈 완전히 제거시켰다[6].

유기발광소자를 제작하기 앞서 패터된 ITO 유기기관을 재세정하였다. 먼저 아세톤으로 세척한 후 TCE (trichloroethylene)에 넣고 10분간 초음파 세척을 한 후 이소프로필알콜(iso-propyl alcohol)에 10분간 초음파 세척을 하였다. 다음으로 탈이온수로 세척하고 열판에 올려놓고 60  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 후 질소 가스로 건조시킨다. 여기서 모든 세척과정을 진행할 때 용해액의 온도를 60  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 사용하였다.

세정후 ITO의 플라즈마 처리를 실시하였다. 플라즈마는 Huttinger사의 RF600을 이용하였다. 시료를 로딩 후 터보펌프를 이용하여 고진공 상태까지 펌핑한 후 고진공 밸브를 닫고 질소 또는 산소를 주입하였다. 주입된 가스의 유량은 MFC를 통하여 1 sccm 단위로 제어하였으며 플라즈마 발생후에도 동일한 압력을 유지하도록 조정하였다. 플라즈마는  $1.2 \times 10^{-1}$  Torr에서 발생시켜 5분간 처리하였다.

유기물을 진공증착하기 전에 정확한 박막의 두께를 측정하기 위하여 두께측정센서를 보정하였다. 각각의 유기물의 두께는 Inficon사의 XTM/2을 사용하여 각각의 두께를 측정하였으며 일정한 증착율로 제어하였다. 두께측정기에서 표시되는 값을 기준으로 1000 Å을 증착한 후 박막표본을 Tencor사의 P-15를 사용하여 측정하였다. 실제 증착된 박막의 두께를 측정하여 두께측정센서의 툴링값을 결정하였으며 2회 실시하여 보다 정확한 값이 측정되도록 조정하였다. 유기물과 음극전극은 진공도  $5.0 \times 10^{-7}$  Torr에서 실시하였으며 인시츄(in-situ) 공정으로 진행하였다. 유기물의 가열은 2단계로 가열하였으며 온도측정(thermocouple)을 참고하여 1

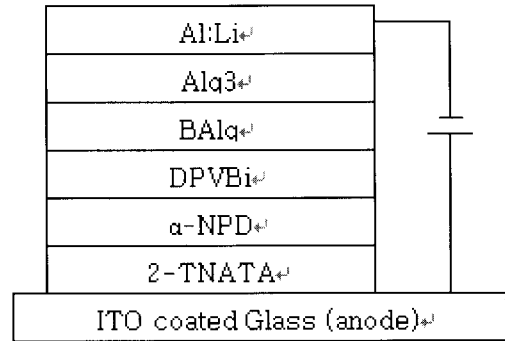


그림 1. 제작된 청색 유기발광소자의 구조.  
Fig. 1. Structure of green OLED device.

Å/sec의 증착율로 박막을 형성하였다. 유기물 계면의 효과를 감소시키기 위하여 모든 유기 박막은 1시간 내에 증착을 완료하였다. 박막의 평탄도(Uniformity)를 향상시키기 위하여 기관을 10 rpm의 속도로 회전(rotation)시켰다. 제작된 소자의 구조는 ITO/2-TNATA/ $\alpha$ -NPD/DPVBi/BALq/Alq<sub>3</sub>/Al:Li이다[7]. 소자 제작은 그림 1의 구조와 같이 2-TNATA의 두께는 400 Å,  $\alpha$ -NPD의 두께는 300 Å, DPVBi는 300 Å, 정공차단층인 BALq는 20 Å, 전자전송층인 Alq<sub>3</sub>는 200 Å, 음극인 Al:Li는 1000 Å으로 제작하였다[8]. 제작된 소자의 면적은 4 mm<sup>2</sup>이었다. 소자 제작 후 산소 등 기타 환경에 의한 영향을 제거하기 위하여 금속캔을 이용하여 봉지공정을 실시하였다. 금속캔 내부에 산화바륨(BaO)을 넣은 후 외곽부위를 자외선 경화를 도포하고 자외선 경화기를 이용하여 경화시켰다. 공정이 완료된 소자의 전류, 전압, 휘도의 특성은 Keithley사의 source volt meter 2410과 Minolta사의 CS-1000을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ITO 표면의 플라즈마 처리효과를 확인하기 위하여 활성가스를 산소와 질소 두 종류의 기체를 사용하여 플라즈마 처리를 한 후 일함수(work function)의 변화를 측정하였다. 제작된 시료의 일함수는 Riken Keiki의 surface analyzer AC-2를 이용하여 측정하였다. 그림 2의 y축은 전자장에 의해 센서의 그리드를 통과하여 전자 애벌런치에 의해 형성된 양이온의 개수로서 그래프상 법선과 x

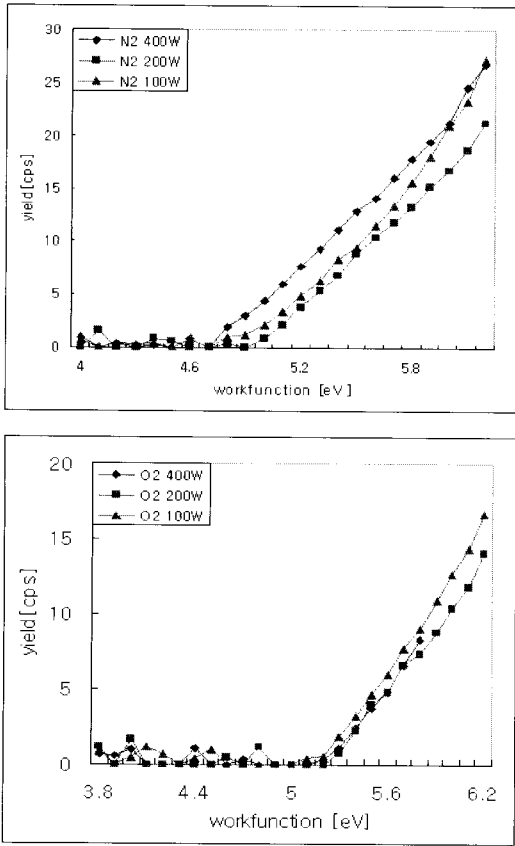


그림 2. 플라즈마 따른 ITO 일함수의 변화.  
 Fig. 2. The variation of ITO work function by plasma.

표 1. 플라즈마 전력 및 가스 압력에 따른 ITO의 일함수의 변화

Table 1. The work-function of ITO by plasma power and gas pressure.

Power	400 W	200 W	100 W
O <sub>2</sub>	5.24 eV	5.24 eV	5.23 eV
N <sub>2</sub>	4.81 eV	5.00 eV	5.07 eV

측의 교점으로 일함수를 결정하게 된다. 표 1에서와 같이 측정된 일함수는 산소를 이용하여 처리한 표면의 일함수는 큰 차이가 없으나 질소를 이용하여 처리한 표면의 일함수는 플라즈마 파워가 낮을수록 일함수가 증가함을 알 수 있다.

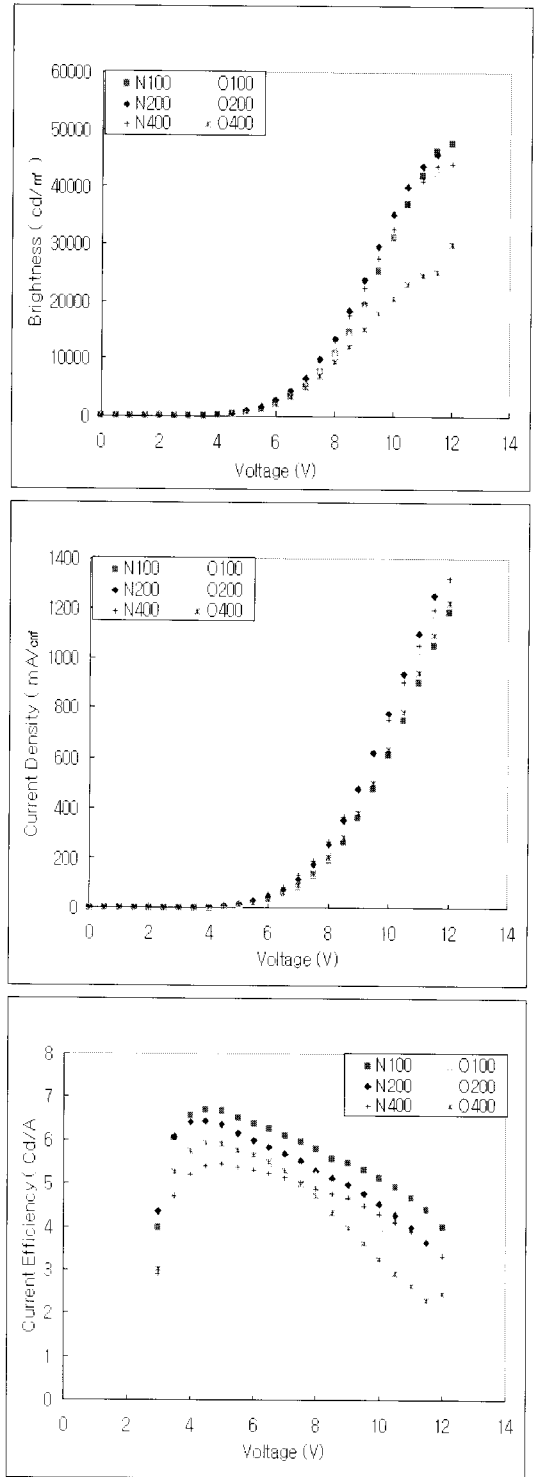


그림 3. 유기발광소자의 I-V L 특성.  
 Fig. 3. The I-V-L characteristic of OLED.

플라즈마에 의한 ITO 표면의 변화를 살펴보면 산소를 이용하여 플라즈마 처리를 한 경우 플라즈마의 파워가 변화하여도 큰 일함수의 차이를 보이지 않으며 파워가 감소함에 따라 일함수가 약간 낮아지나 질소를 이용하여 플라즈마 처리를 한 경우에는 플라즈마 파워에 의한 영향이 크며 또한 플라즈마 파워가 높을수록 일함수가 낮아짐을 알 수 있다.

그림 3은 플라즈마 처리 후 제작한 소자의 전기광학적 특성이다. 전압에 따른 발광 효율의 변화를 살펴보면 질소가스를 사용한 소자의 효율은 1000 cd/m<sup>2</sup> 기준으로 비교하면 200 W로 처리한 소자의 효율은 6.45 cd/A 로 100 W로 처리한 소자의 6.38 cd/A 와 400 W로 처리한 소자의 5.05 cd/A 보다 우수함을 알 수 있으며 산소가스를 사용한 소자의 효율은 1000 cd/m<sup>2</sup> 기준으로 비교하면 200 W로 처리한 소자의 효율은 5.63 cd/A로 100 W로 처리한 소자의 5.58 cd/A 와 400 W로 처리한 소자의 5.42 cd/A 보다 우수하며 질소가스를 사용한 소자가 전반적으로 산소가스를 사용한 소자보다 효율 특성이 우수하였다. 이는 2-TNATA의 HOMO 레벨이 5.0 eV 로 질소가스를 사용하여 200 W로 처리한 경우 ITO와 정공주입층 간의 전위차가 가장 적게 발생함으로 전체적인 효율이 증가된 것이라 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 플라즈마를 이용한 ITO 표면의 특성을 확인하고 이를 토대로 녹색유기발광소자를 측정하여 전기광학적 특성을 분석하고 소자의 반감수명을 측정하였다. ITO를 산소 또는 질소를 주입하고 RF 플라즈마를 이용하여 표면처리 후 유기발광소자를 제작하여 표면처리에 따른 전기광학적 특성을 분석하였다. 플라즈마 처리 후 ITO의 일함수를 측정한 결과 산소가스를 이용한 플라즈마 처리의 경우에는 플라즈마 파워 변화에 따라 일함수가 5.24 eV 에서 5.23 eV 로 변화가 적은 반면 질소가스를 사용한 경우에는 4.81 eV 에서 5.0 eV 로 약 0.26 eV 정도의 차이를 보였다.

플라즈마 처리에 따른 소자의 특성을 측정하기 위해 ITO/2-TNATA/ $\alpha$ -NPD/DPVBi/BAIq/Alq<sub>3</sub>/Al:Li의 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다. ITO의 표면처리 조건을 분류하여 소자를 제작한 결과 발광 휘도 1000 cd/m<sup>2</sup> 기준으로 질소가스를 사용하여 200 W의 파워로 처리한 소자의 효율이 5.09 V에서 6.45 cd/A 로 가장 우수하였다.

본 실험을 통해 질소가스를 사용하여 200 W의

플라즈마 파워로 ITO glass를 전처리 한 후 소자를 제작하면 최적의 발광효율 및 휘도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2003-000-10493-0) 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okyama, and K. Nagai, "Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)", Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 19, p. 2627, 1993.
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 2, p. 152, 1997.
- [4] Q. T. Le, L. Yan, Y. G. Gao, M. G. Mason, D. J. Giesen, and C. W. Tang, "Photoemission Study of Alq<sub>3</sub> and Al/LiF/ Alq<sub>3</sub> interface", Appl. Phys. Lett., Vol. 87, No. 1, p. 375, 2000.
- [5] H. T. Lu and M. Yokoyama, "Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes", J. Crystal Growth, Vol. 260, Iss. 1-2, p. 186, 2004.
- [6] B. G. Roh, M. K. Kang, and H. S. Oh, "A study on the fabrication and characteristic analysis of multiheterostructure white organic light emitting device", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, No. 5, p. 429, 2002.
- [7] S. W. Kim, B. H. Hwang, J. H. Lee, J. I. Kang, K. W. Min, and W. Y. Kim, "2.4-in. monochrome small molecular OLED display for mobile application", Current Applied Physics, Vol. 2, p. 335, 2002.
- [8] H. S. Oh, S. W. Hwang, and S. J. Kang, "A study on the fabrication and characteristic analysis of organic light-emitting devices using BAlq", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 1, p. 83, 2004.