

ITO 플라즈마 표면처리와 ppMMA 버퍼층으로 제작한 OLED의 발광특성

論 文
55C-1-7

Enhanced Performance of the OLED with Plasma Treated ITO and Plasma Polymerized Methyl Methacrylate Buffer Layer

林 裁 星* · 申 白 均†
(Jae-Sung Lim · Paik-Kyun Shin)

Abstract - Transparent indium tin oxide (ITO) anode surface was modified using O₃ plasma and organic ultrathin buffer layers were deposited on the ITO surface using 13.56 MHz RF plasma polymerization technique. The EL efficiency, operating voltage and lifetime of the organic light-emitting device (OLED) were investigated in order to study the effect of the plasma surface treatment and role of plasma polymerized organic ultrathin buffer layer. Poly methylmethacrylate (PMMA) layers were plasma polymerized on the ITO anode as buffer layer between anode and hole transport layer (HTL). The plasma polymerization of the organic ultrathin layer were carried out at a homemade capacitive-coupled RF plasma equipment. *N,N'*-diphenyl-*N,N'*(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (TPD) as HTL, Tris(8-hydroxyquinolino) Aluminum (Alq₃) as both emitting layer (EML)/electron transport layer (ETL), and aluminum layer as cathode were deposited using thermal evaporation technique. Effects of the plasma surface treatment of ITO and plasma polymerized buffer layers on the OLED performance were discussed.

Key Words : OLED, Plasma Treatment, Plasma Polymerization, ppMMA

1. 서 론

새로운 평판 디스플레이 중의 하나가 OLED 디스플레이로서 저 전압구동, 자기발광, 광시야각, 경량박형, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점 때문에 OLED가 주목받는 디스플레이라는 것에 의심할 여지가 없다. 그러나 아직까지 고효율, 긴 수명을 가지는 발광재료, 전하 수송 재료, 그리고 정공 주입 재료의 개발, 유기박막 성막 방법의 개선, 봉지방법의 기술개발, 구동회로의 개발 그리고 대면적 구현 등 개선해야 할 과제가 많이 남아있다.

그 중 유기전기발광소자의 발광 효율(emission efficiency) 및 수명(lifetime) 향상에 대한 관심이 집중되고 있는데, 특히 발광물질과 전극의 계면 전하 주입특성이 양자효율 및 구동 전압에 가장 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 수명에도 중요한 역할을 한다는 것은 알려져 있다[1]. 이러한 계면 특성을 향상시키기 위해 ITO(Indium Tin Oxide) 전극을 플라즈마를 이용해 표면을 개질하거나 전극과 유기물 사이에 버퍼물질을 삽입하는 등 소자의 성능을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. ITO 표면을 O₂ 플라즈마처리 한 경우 일함수 제어와 표면거칠기 변화의 의해서 소자의 효율과 수명에 많은 영향을 미친다는 연구결과가 나오고 있다. 이에 O₃로 만든 플라즈마에서는 상당한 양의 O가 관측되었다는 연구 결과[2]에

의해 본 연구에서는 ITO 전극을 O₃ 플라즈마 표면처리 함으로써 OLED 소자의 전기-광학적 특성에 관한 연구를 수행하여, ITO 표면 일함수와 표면 거칠기의 영향을 조사하였다. 큰 일함수를 가지는 ITO는 원활한 정공 주입을 위해 에너지 장벽을 낮추는 결과를 가져오게 되고, ITO의 낮은 표면 거칠기는 정공이 일정한 단면을 통하여 주입되도록 한다[3]. 그 외 표면에너지, 전하이동도 및 면 저항 등도 계면 특성에 중요한 요소가 된다.

앞서 기술한 바에 따라, 유기 전기 발광 소자의 효율을 증가시키기 위한 방법으로 ITO 전극의 전처리 과정을 통한 일함수, 표면거칠기, 표면에너지, 그리고 표면저항을 제어함으로써 발광 효율의 증대를 야기 시키고 있지만, ITO와 계면을 형성하는 정공 수송 물질의 계면 특성이 개선에 한계가 있다. 이러한 결점을 극복할 수 있는 방법 중의 하나가 버퍼층(buffer layer)을 삽입하여 계면특성을 향상시키는 방법이다. 버퍼층은 무기/유기물 계면에 존재할 수 있는 에너지 상태의 불연속성, 높은 에너지 장벽, 화학 반응 등을 방지 할 수 있는 방법으로 제안될 수 있다. 현재까지 고안된 버퍼물질로서 CuPc, thiophene계열, PEDOT, 등이 널리 이용되고 있다[4].

본 연구에서는 자체 제작한 RF 플라즈마 중합 장비를 이용하여 ITO 전극의 전처리 공정인 플라즈마 표면처리와 소자의 광 투과성 및 절연특성을 고려해서 플라즈마 중합된 MMA(ppMMA)를 소자의 버퍼층으로 사용하였고, 그에 따른 소자에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 또한 ITO의 표면처리와 버퍼층 성막 공정을 한 반응기 내에서 연속으로 처리함으로써 공정의 단순화와 비용 그리고 시간의 절감 효과를 기대 한다.

† 교신저자, 正會員 : 仁荷大學 電子電氣工學部 助教授 · 工博
E-mail: shinsensor@inha.ac.kr

* 正會員 : 仁荷大學 大學院 電氣工學科 博士課程
接受日字 : 2005年 10月 2日
最終完了 : 2005年 10月 18日

2. 실험

2.1 소자의 제작

12Ω/□의 면 저항을 가진 ITO(유리기판)를 2.0 mm 간격으로 습식 식각하여 패터닝 하였다. 패터닝 된 ITO 표면을 acetone, ethanol, decorex, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척하였고, 세척한 ITO 기판은 진공 챔버로 이동되었다. ITO 기판의 플라즈마 표면처리와 버퍼층의 플라즈마 증합은 한 장비로 수행되었다. 장비의 전체적인 개략도를 그림 1에 나타내었다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로는 13.56 MHz의 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator(AUTO ELEC. ST-500, 600 W))를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭 박스(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, 10~10⁻³ torr))를 사용하였다. 그리고 요구되는 진공도를 확보하기 위해서 액체질소를 사용하는 쿨드트랩(Cold Trap)을 설치하였다. 가스의 유입은 방전관 내부로 캐리어 가스가 유입될 수 있도록 하고, 반응기 안으로 모노머 가스가 유입될 수 있도록 하기 위해 두 개의 가스공급원을 각각 설치하였으며, 유량조절장치(Mass Flow Controller, FC-280, Tylan)를 사용하여 아르곤 캐리어가스 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다. 후속 공정으로 정공 수송층 물질로서 TPD를 사용하였고, 녹색 발광을 하는 발광 물질로서 Alq₃를 사용하였다(그림 2). 상부전극으로는 Al을 사용하여 전자(electron)들이 잘 유입되고 빛 반사의 영향을 고려해서 전기 발광 소자를 제작하였다.

본 연구에서는 진공 수송층 물질로서 잘 알려진 TPD와 전자 수송 물질인 동시에 녹색 발광 물질인 Alq₃를 사용하여 1 A/s의 증착 속도로 각각 50 nm 두께로 증착하였고 알루미늄은 200 nm 두께로 성막 하였다. 발광면적은 2X2 mm²의 크기로 하였다.

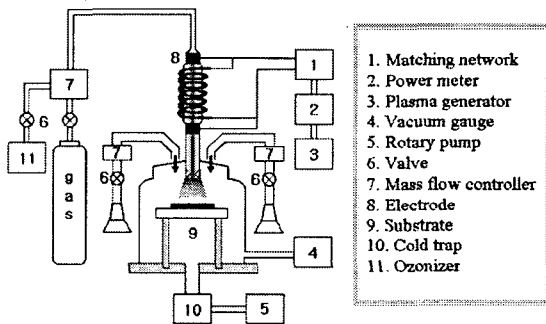


그림 1 플라즈마 증합 장비의 개략도
Fig. 1 Schematic diagram of the plasma polymerization apparatus

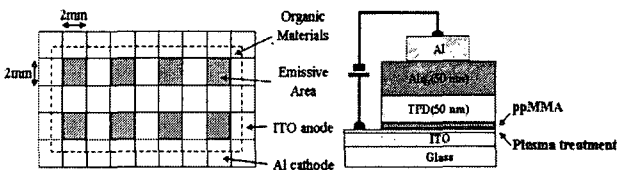


그림 2 소자 구조
Fig. 2 The structures of OLED devices

2.2 전류-전압-휘도 측정

전류-전압-휘도 측정 장비로 Source Measurement Unit (SMU : Keithly, Model 2400)과 휘도계(TOPCON, BM-8)를 사용하였고, 측정시스템 구성은 노트북 PC와 LabVIEW 프로그램을 이용하여 RS-232C 인터페이스를 통해 측정 장비의 제어와 전류-전압-휘도를 동시에 측정할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물성 분석

그림 3은 ITO의 O₃ 플라즈마 처리에 의한 XPS spectrum 을 보여주고 있다. 광전자 피크 O1s, Sn3d_{3/2}, Sn3d_{5/2}, In3d_{3/2}, 그리고 In3d_{5/2}를 531.0, 493.0, 485.0, 452.0, 그리고 444.0 eV 에서 기준피크로 하였고, 중요한 오염물질인 C1s은 285.0 eV 에서의 피크를 기준으로 관측하였다. Sn3d_{3/2}, Sn3d_{5/2}, In3d_{3/2}, 그리고 In3d_{5/2}의 피크에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있고, O1s의 증가와 C1s의 감소된 것을 볼 수 있다. 이 XPS 스펙트라의 수치적 분석 결과는 표 1에 나타내었다.

O₃ 플라즈마 처리 후에, [O]/[In]과 [C]/[In]의 비율은 1.55, 1.02 에서 1.76, 0.27로 각각 변화됨을 보여주고 있다. 또한 표면 성분비의 변화에 의한 표면 일함수의 변화를 생각할 수 있다[5].

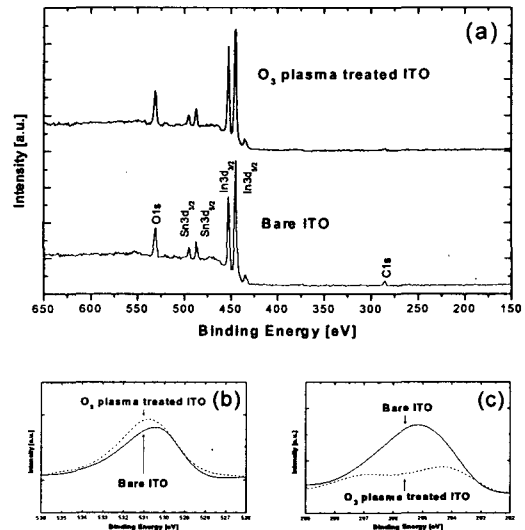


그림 3 O₃ plasma 처리시간에 대한 XPS spectrum
Fig. 3 XPS spectrum of ITO anode surface: (a) Wide scan XPS spectra (b) O1s core level spectra with curve-fitting (c) C1s core level spectra with curve-fitting

표 1 ITO의 면 저항과 표면 성분비

Table 1 Sheet resistance and chemical composition of ITO anode surface: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min

ITO anode surface	Sheet resistance [Ω/□]	Chemical composition in at. %	
		[O]/[In]	[C]/[In]
No treated ITO	12.11	1.55	1.02
O ₃ plasma treated ITO	11.55	1.76	0.27

그림 4에서 미처리 ITO(a)의 표면은 26.66 mJ/m^2 의 낮은 표면에너지를 지니고 있었으나, 플라즈마 처리(b)와 ppMMA코팅(c)으로 인해 ITO표면은 65.55 mJ/m^2 와 64.53 mJ/m^2 로 증가한 값을 나타내고 있다.

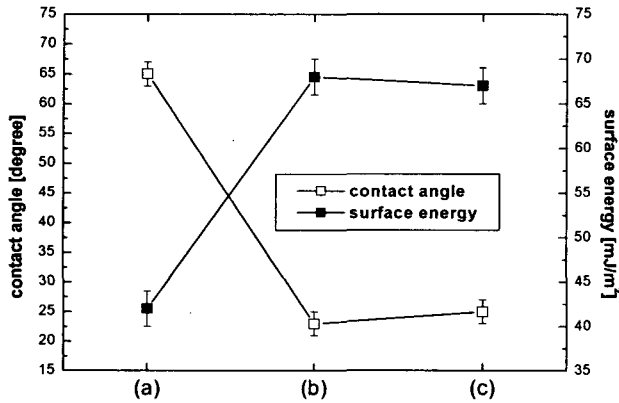


그림 4 접촉각과 표면에너지

Fig. 4 Surface energy of ITO and ppMMA: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min (c) O₃ plasma treated and ppMMA buffer layer deposited ITO anode surface

원자력간 현미경(AFM)으로 ITO 및 ppMMA 버퍼층의 미세 표면 상태를 조사하기 위해 측정된 3차원 형상을 그림 5에서 보여주고 있으며, 분석한 면적은 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 이다. 미처리 ITO(a)는 2.5 nm의 표면거칠기를 지니고 있었으나, 플라즈마 처리(b)와 ppMMA코팅(c)으로 인해 ITO표면은 각각 1.3 nm와 1.1 nm의 표면거칠기 결과를 나타냈다.

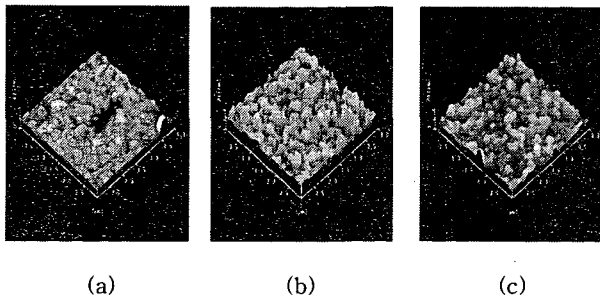


그림 5 ITO의 AFM 3차원 표면현상

Fig. 5 AFM 3D-images of ITO anode surface: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min (c) O₃ plasma treated and ppMMA buffer layer deposited ITO anode surface

3.2 소자의 특성 분석

ITO 전극 위에 그림 3과 같이 O₃ 플라즈마 처리와 MMA monomer를 사용하여 플라즈마 중합막(ppMMA)을 유기 발광 소자에 삽입하였다. 휘도-전압, 휘도-전류밀도, 휘도-시간의 특성곡선을 그림 6, 그림 7, 그리고 그림 8에 나타내었다.

본 연구에서의 소자의 구조는 ITO/ppMMA/TPD/Alq₃/Al 형태이다. 비교를 위하여 중합막이 없는 소자의 특성곡선을

함께 나타내었다. 그림 6에서 보듯이 ppMMA 막을 삽입함에 따라 소자의 휘도가 동일 전압에서 더 높은 결과를 볼 수 있다. ppMMA를 삽입하였을 때, 구동전압이 2.0 V 가량 감소하였고, 최고 휘도는 ppMMA 막을 삽입한 소자가 삽입하지 않은 소자의 최고 휘도 5500 cd/m^2 보다 향상된 6800 cd/m^2 을 나타내었다. 또한, ppMMA 버퍼층을 삽입함으로써 소자의 휘도-시간 특성(그림 8)이 더 오래 유지됨을 볼 수 있다. 이로써 ppMMA 막을 버퍼층으로 삽입한 유기 발광 소자는 더 높은 휘도와 효율을 보였으며 구동전압 2.0 V 낮출 수 있었고, 안정성 및 수명도 향상됨을 알 수 있었다.

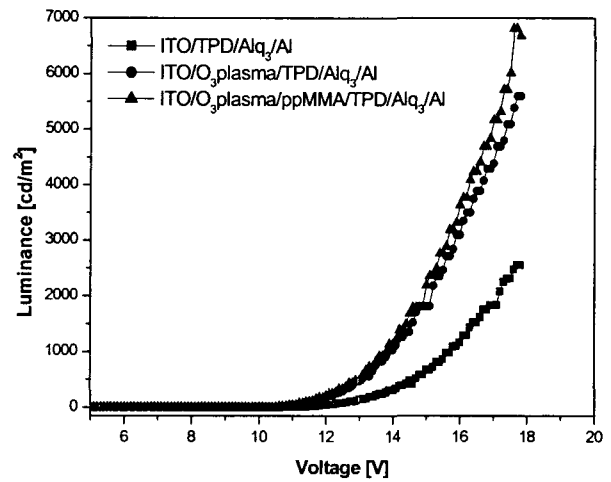


그림 6 휘도-전압 특성곡선

Fig. 6 L-V characteristics of OLEDs: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min (c) O₃ plasma treated and ppMMA buffer layer deposited ITO anode surface

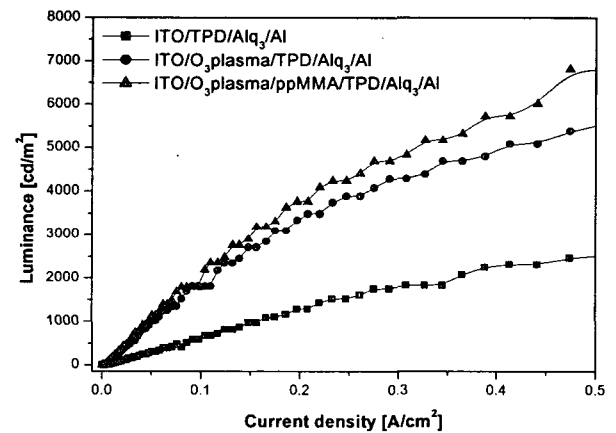


그림 7 휘도-전류밀도 특성곡선

Fig. 7 L-J characteristics of OLEDs: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min (c) O₃ plasma treated and ppMMA buffer layer deposited ITO anode surface

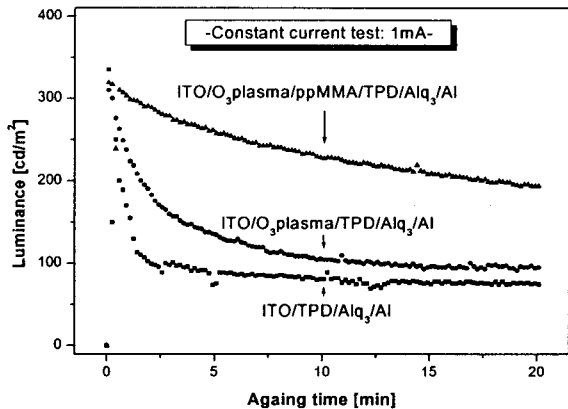


그림 8 휘도-시간 특성곡선

Fig. 8 Aging characteristics of OLEDs: (a) bare ITO anode surface (b) O₃ plasma treated ITO anode surface for 3 min (c) O₃ plasma treated and ppMMA buffer layer deposited ITO anode surface

4. 결 론

본 연구에서는 ITO 전극을 O₃ 플라즈마 표면처리 하였고, ITO 전극과 TPD(정공수송물질) 사이에 ppMMA를 버퍼층으로 삽입하고 Alq₃를 발광층으로 하는 유기EL 소자를 제작하였으며, 그 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

O₃ 플라즈마 표면처리에 의해, 그 표면 오염물질인 탄소, 표면거칠기 및 면저항의 감소와 표면에너지의 증가 효과를 얻었다. 그 결과, OLED 소자의 구동전압이 2.0 V 가량 감소하였고, 최고 휘도는 ppMMA 막을 삽입한 소자가 삽입하지 않은 소자의 최고 휘도 5500 cd/m² 보다 향상된 6800 cd/m² 을 나타내었다. 또한, ppMMA 버퍼층의 영향으로 OLED 소자의 안정성 및 수명이 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성지원사업에 의해 작성되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] E.H. Roderick, R.H. Williams, "Metal-semiconductor Contacts", Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [2] 정진욱, "공정 플라즈마 기초와 응용", 청문각, pp. 198, 2003.
- [3] Y. Prak, V. Choong, Y. Gao, B.R. Hsieh, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., Vol 68, pp. 2699, 1996.
- [4] H. Aziz, Z.D. Popovic, N.X. Hu, A.M. Hor, G. Xu, Science, Vol. 283 pp. 1900, 1999.
- [5] H.Y. Yu, X.D. Feng, D. Grozea, Z.H. Lu, R.N.S. Sodhi, A.M. Hor, H. Aziz, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, pp. 2595, 2001.