



## ITO 투명전극의 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리가 고분자 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성에 미치는 영향

공수철, 백인재, 유재혁, 임현승, 양신혁, 신상배, 신익섭, 장지근, 장호정\*  
 단국대학교 전자·컴퓨터공학과

### Dependence of O<sub>2</sub> Plasma Treatment of ITO Electrode on Electrical and Optical Properties of Polymer Light Emitting Diodes

Su Cheol Gong, In Jea Back, Jea Huyk Yoo, Hun Sung Lim, Sin Huyk Yang, Sang Bea Shin, Ik Seup Shin, Gee Keun Chang, Ho Jung Chang\*

Department of Electronics and Computer Engineering, Dankook University, Anseodong, Chunansi, Chungnam 330-714, Korea

(Received 25 May 2006 ; accepted 15 June 2006)

#### Abstract

Polymer light emitting diodes (PLEDs) are expected to be commercialized as next generation displays by advantages of the fast response time, low driving voltage and easy manufacturing process for large sized flexible display. Generally, the electrical and optical properties of PLEDs are affected by the surface conditions of transparent electrode. The PLED devices with ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al structures were prepared by using the spin coating method. For this, PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) Al 4083 and PVK(N-vinylcabozole) were used as hole injection and transport layers. The PFO-poss(poly(9,9-dioctylfluorene)) was used as the emitting layer. The dependence of O<sub>2</sub> plasma treatment of ITO electrode on the electrical and optical properties of PLEDs were investigated. The sheet resistances increased slightly with an improved surface roughness of ITO electrode as the RF power increased during O<sub>2</sub> plasma treatment. The PLED devices prepared on the ITO/Glass substrates, which were plasma-treated at 40 watt in RF power for 30 seconds under 40 mtorr O<sub>2</sub> pressure, showed the maximum external emission efficiency of 0.86 lm/W and the maximum luminance of 250 cd/m<sup>2</sup>, respectively. The CIE color coordinates are ranged X = 0.13~0.18 and Y = 0.10~0.16, showing blue color. emission.

*Keywords: Polymer light emitting diode, O<sub>2</sub> plasma, PFO-poss, PVK, Surface roughness, Contact angle, Luminance*

## 1. 서 론

유기발광다이오드(OLED)는 양극과 음극 사이에 다층의 유기물을 적층하여 전계를 가함으로써 전자와 정공의 재결합을 통하여 빛을 내는 자발광형 발광소자이다. 이러한 OLED 소자는 수 V 이하의 저전압 구동이 가능하고,  $\mu\text{s}$  단위의 빠른 응답속도로 동영상 구현에 적합하며, 170° 이상의 넓은 시야각을 가지는 장점이 있다. 또한 수  $\mu\text{m}$ 의 초박형화와 수 g의 초경량화 된 소자의 제작이 가능하다. 특히

플라스틱 기판위에 형성하여 차세대 디스플레이로 주목 받고 있는 휘성 디스플레이(flexible display)로의 응용에 적합하다는 장점을 가지고 있으며 현재 대표적인 평판디스플레이인 LCD 또는 PDP를 대체할 수 있는 차세대 디스플레이로서 관심을 모으고 있다<sup>1-3)</sup>.

OLED는 사용되는 재료에 따라 크게 저분자 유기발광다이오드와 고분자 유기발광다이오드(PLED)로 나눈다. 현재 저분자형의 경우 저화면(17인치 이하)에서 수동형 타입(passive matrix)의 제품이 이미 양산이 되고 있다. PLED는 저분자 발광다이오드에 비하여 아직까지 휘도 및 효율이 낮고 수명이 다소

\*Corresponding author. E-mail : hjchang@dku.edu

좁은 단점이 있으나 지문자 세로와 달리 진공 증착이 아닌 잉크젯 또는 프린팅 방법에 의해 제조할 수 있어서 공정이 간단하고 대화면에 유리하다. PLED 소자를 상인화하기 위해서는 신뢰성과 안정성을 갖춘 고순도의 유기 발광재료가 개발되어야 하며 동시에 소자의 특성지하를 방지한 다층 구조의 발광메카니즘의 확립과 encapsulation 등의 최적 공정기술의 개발이 요구된다<sup>4,5</sup>. 특히 유기 박막은 ITO(indium tin oxide) 투명전극 또는 Al 금속 전극과의 계면 특성이 좋지 않아서 PLED 소자의 성능지하를 가질 수 있다. 이러한 기관과 유기 박막 사이의 계면 특성을 개선하기 위해서 비희층의 삽입이나 투명전극 기관을 플라즈마 처리를 통하여 유기발광다이오드의 광학적 특성을 개선하였다는 보고는 다수 있다<sup>6,7</sup>. 그러나 기관의 다양한 플라즈마 처리 조건에서 PLED 소자의 전기·광학적 특성에 미치는 연구는 아직까지 초보적인 연구 수준이라 볼 수 있다.

본 연구에서는 양극으로 사용된 ITO/Glass 기관에 다양한 O<sub>2</sub> 플라즈마 표면처리(O<sub>2</sub> 분압, RF 강도, 플라즈마 처리 시간)를 실시한 후 정공수송층(hole injection layer) 및 전자억제층(electron blocking layer)으로 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate))<sup>8,9</sup>, 정공주입층(hole transport layer)으로 PVK(N-vinylcarbazole)<sup>10,11</sup>, 발광층(emission layer)으로 PFO-poss(poly(9,9-dioctylfluorene))<sup>12</sup>를 각각 사용하여 PLED 소자를 제작하였다. 소자 제작시 ITO 투명전극의 표면처리에 의한 특성 변화가 PLED 소자의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

ITO/Glass 기관을 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), D.I Water, 이소프로판올 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 1차 초음파 세정을 실시한 후 ITO/Glass 기관을 photolithograph 공정을 통하여 5 mm 쪽으로 패터닝을 실시하였다. 패터닝 된 ITO/Glass 기관에 남아 있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 반도체 공정에 주로 사용되는 SC-1(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>OH:D.I - 1:1:5)법을 이용하여 80°C의 온도에서 30분간 가열하여 세정한 후, 다시 아세톤, 메탄올, D.I Water를 이용하여 10분간 2차 초음파 세정을 실시하였다.

양극으로 사용된 ITO 전극박은 약 1700Å의 두께와 약 8 Ω□의 면저항을 갖고, 광투과도는 약 90%이다. 정공주입층으로는 고분자 유기소자의 제

작에 많이 쓰이는 PEDOT:PSS Al 4083를 사용하였다. PEDOT:PSS는 유기 용매에 쉽게 손상되지 않는 특성을 가지고 있으며 유기박막으로부터 전자가 ITO 양극으로 주입되는 것을 방지하는 전자억제층 역할을 하게 된다. 이러한 정공주입층의 사용은 박막 간 일함수의 차이를 효과적으로 줄여 정공의 주입 효율을 향상시킴으로써 소자의 휘도 및 수명 향상에 기여한다. 정공수송층으로 사용된 PVK는 용매로 클로로벤젠(chlorobenzene)을 사용하여 0.2 wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. 또한 발광층으로는 청색 발광물질인 PFO-poss를 톨루엔으로 용해하여 1 wt% 농도를 갖는 청색 발광 용액을 제조하였다. 제조된 PEDOT:PSS, PVK 및 PFO-poss 유기용액은 스핀코팅(spin-coating)법을 이용하여 각각 약 300Å, 200Å 및 600Å의 두께로 코팅하였다. 또한 비희층 및 정공억제층으로 사용된 LiF와 음극으로 사용된 Al 금속전극은 진공 열 증착법(vacuum thermal evaporation)을 이용하여 각각 10Å와 1500Å의 두께로 증착하여 청색 PLED 소자를 제작하였다. 유기박막은 산소나 수분에 노출시 특성의 지하를 가져오므로 N<sub>2</sub> 기스가 주입된 알루미늄 박스내에서 소자를 제작하여 고분자 물질의 외부 환경 노출을 최대한 억제하였다.

그림 1은 각 유기 박막층의 에너지밴드 다이어그램과 사용된 고분자 유기물의 화학 구조를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 ITO 전극에서 생성된 정공은 PEDOT:PSS와 PVK 유기박막층을 통하여 발광층인 PFO-poss로 이동하고 Al 금속전극으로부터 생성된 전자는 LiF를 터널링(tunneling)하여 발광층으로 이동하여 정공과 전자의 재결합을 통하여 발광을 하게 된다.

제작된 PLED 소자의 전기적 특성은 HP4145B 반도체 측정장치를 통하여 측정하였고, CS-1000 근방 반사 휘도계를 이용하여 소자의 광학적 특성을 측

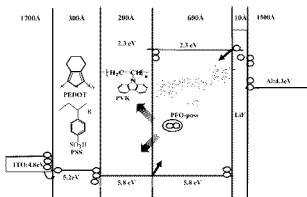


Fig. 1. Energy band diagram of the each material in the multi-layered PLED devices.

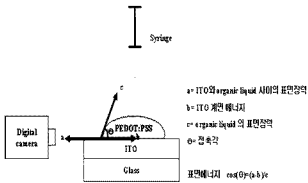


Fig. 2. Measuring concept of contact angle of organic solutions on ITO/Glass substrate.

정하였다. 또한 dimension 3100 주사 탐침 현미경을 이용한 AFM(atomic force microscopy) 측정으로 박막의 표면 상태를 관찰하였다.

그림 2는  $O_2$  플라즈마 처리된 ITO/Glass 기판 위에서 고분자 용액의 접촉각(contact angle)을 측정하기 위하여 제작한 접촉각 측정 방법이다<sup>12)</sup>. 접촉각은 고체 상태인 ITO/Glass 기판의 표면 에너지와 액체 상태인 고분자 용액의 표면 장력에 의하여 결정된다. 상대적으로 낮은 접촉각은 높은 표면 에너지를 가지며 기판의 표면 거칠기와 박막의 균일도를 향상시켜 ITO 박막과 유기 박막간의 접착력 및 계면 특성을 향상시킬 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

ITO 투명 전극표면에서  $O_2$  플라즈마 처리 시  $O_2$

Table 1.  $O_2$  Plasma treatment conditions of ITO/Glass substrates

Sample number	$O_2$ pressure (mtorr)	RF power (watt)	Time (sec)
#1	28	20	30
#2	40	40	30
#3	40	100	30
#4	40	300	30
#5	40	300	120

분압, RF power, 처리 시간을 공정 변수로 정하였다. 표 1은 본 실험에서 ITO/Glass 기판위에  $O_2$  플라즈마 처리 시 공정 조건을 보여주고 있다. 또한 ITO 전극에 기한 플라즈마 표면 처리 효과가 PLED 소자의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 플라즈마 처리된 여러 가지 ITO 전극 기판을 사용하여 그림 1과 같은 구조의 PLED 소자를 제작하였다.

$O_2$  플라즈마 처리 시 ITO 투명 전극의 AFM 표면 형상, 접촉각 및 표면저항 등의 특성을 표 2에 요약하였다. 즉, ITO 기판의  $O_2$  플라즈마 처리시 RF 고주파 강도(전력, watt)를 증가시킬 경우 AFM 측정에서 인은 RM.S(surface roughness) 값은 4.6 nm에서 2.4 nm로 감소하여 표면 형상이 개선되는 경향을 보여주며 동시에 ITO의 면 저항은 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 플라즈마 강도가 높은 경우 ITO 표면에서의 균일한 미세 식각 현상으로 인해 배끄러운 표면을 나타내게 된다. 유기 용액과 고체 기판사이의 접촉각은 코팅 시 박막 계면에서의 계면 특성에 영향을 미치게 된다.  $O_2$  플라즈마 처리시 RF 강도를 증가시켜 ITO의 표면 거칠기가 개선될수록 ITO 투명 전극막과 PEDOT:PSS 유기 용액 사이의 접촉각은 크게 향상되어 산 소압력이 40 mtorr, RF 전력 100~300 watt에서 30~120초간 플라즈마 처리한 기판(#3~#5 시료)의 경우 접촉각이  $10^\circ$  이하로 측정 범위 내에서 구분하기가 어려웠다. 그러나 플라즈마 처리를 하지 않은 ITO/Glass 기판의 경우 PEDOT:PSS 용액사이의 접촉각은 약  $65^\circ$ 로 매우 큰 값을 나타내었다. 이는 ITO 기판위에 PEDOT:PSS 고분자 용액을 스핀코팅할 때 균일하게 코팅되지 않을 수 있음을 제시하고 있다. 따라서 ITO/Glass 기판과 유기 박막 사이에 우수한 계면상태를 유지하기 위해서는 투명 기판의 플라즈마 표면처리를 통해 피도록 작은 접촉각과 양호한 표면형상을 유지하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

본 연구에서는 플라즈마 처리된 ITO 전극이 PLED

Table 2. AFM images, contact angle, sheet resistances of ITO/glass substrate at various plasma treatment conditions

	No treatment	#1	#2	#3	#4	#5
AFM image						
Contact angle (degree, $^\circ$ )	65	60	25	<10	<10	<10
Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	7.75	7.70	7.80	7.85	7.95	8.30

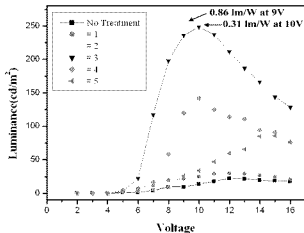


Fig. 3. Luminance versus voltages for the PLED samples plasma-treated at various conditions.

소자의 특성변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 플라즈마 처리되지 않은 소자(no plasma treatment)와 여러 조건에서 플라즈마 처리된 PLED 소자를 제작한 후 특성평가를 실시하였다.

그림 3은 플라즈마 처리된 각각의 ITO/Glass 기판을 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조로 제작된 PLED 소자의 전압에 따른 휘도 특성을 보여주고 있다. 40 mtorr O<sub>2</sub> 압력에서 40~100 watt 범위의 RF 강도로 30초간 플라즈마 처리한 ITO/Glass 기판(#2와 #3 시료)을 사용한 PLED 소자에서 약 250 cd/m<sup>2</sup>(인가 전압 9 V)의 가장 높은 휘도 값을 나타내었다. 또한 비교적 낮은 28 mtorr의 O<sub>2</sub> 압력과 20 watt의 낮은 플라즈마 강도로 처리된 ITO/Glass 기판(#1 시료) 위에 형성된 PLED 소자의 휘도는 약 25 cd/m<sup>2</sup>로 매우 작은 값을 나타내었다. 이러한 결과에 대해 현재의 실험 결과만으로 그 원인을 명확히 규명하기는 어려우나, 하나의 가능성 있는 원인으로 ITO/Glass 기판을 낮은 플라즈마 강도(에너지)에서 짧은 시간 플라즈마 처리한 경우 ITO 전극의 표면이 존재하는 미세한 불순물이 제거되지 않음으로써 PFO-poss 유기발광막으로 정공 주입효율을 떨어뜨리게 되어 나타난 현상으로 사료된다. 한편, 300 watt의 높은 강도로 플라즈마 처리를 한 경우 표 2에서 보여주듯이 ITO 표면 거칠기는 개선되지만, 전기적 특성의 저하로 인한 정공 주입 효율이 낮아져 소자의 휘도 특성 역시 저하시키게 된다. 이는 ITO/Glass 투명전극 표면을 높은 에너지로 긴 시간 동안 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 함으로써 ITO 전극 표면에 산화막의 형성에 의한 필연 특성으로 인하여 ITO 전극의 면저항은 증가하게 된다. 투명전극에 있어 이러한 산화막 형성에 의한 전기저항의 증가는 ITO 전극으로부터 생성된 정

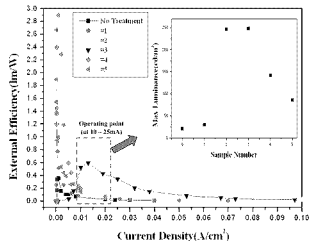
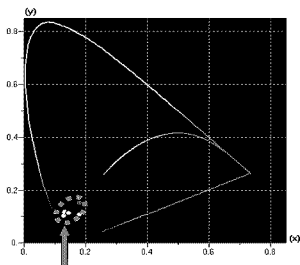


Fig. 4. External emission efficiency versus current density for the PLED samples plasma-treated at various conditions.

공의 주입을 방해하는 요인으로 작용할 수 있다<sup>14)15)</sup>. 그림 4는 제작된 PLED 소자의 전류밀도에 따른 외부발광효율을 나타낸 그래프이다. 외부발광효율은 아래 식 (1)에 의하여 계산되었다.

$$(\text{External Efficiency}) \eta_{\text{ext}} = (\pi \times L) / (J \times V) \quad (1)$$

이거에서,  $J$ (A/m<sup>2</sup>)는 소자내 흐르는 전류밀도,  $V$ 는 인가전압,  $L$ (cd/m<sup>2</sup>)은 PLED 소자의 휘도 값이다. 그림에서 최대 외부발광효율은 2.9 lm/watt 값을 나타내었다. 초기 발광효율이 높게 나타난 것은 수  $\mu$ A의 낮은 전류에서 미소 발생하기 때문이다. 그러나 동작 지점(operating point, 10~25 mA/cm<sup>2</sup>)에서의 효율은 초기에 비하여 감소하는 경향을 나타내었다. 발광효율이 전류밀도의 증가와 함께 급격히 감소하는 것은 본 연구에서 제작한 PLED 소자에 대해 보호막(passivation) 처리 없이 측정된 결과로 보여진다. 또한 동작 지점에서의 효율은 그림 3의 휘도-전압 특성과 마찬가지로 40 mtorr 산소압력, 40 watt에서 30초간 RF 플라즈마 처리한 PLED 소자(#2 시료)에서 0.86 lm/watt(9V 전압)의 최대값을 나타내었다. 그림 4의 내부에 있는 그래프는 동작지점에서 각 PLED 시료의 최대 휘도를 보여주고 있으며 40 watt 이상의 강도로 ITO 투명전극을 플라즈마 처리된 PLED소자는 플라즈마 처리를 하지 않은 소자에 비하여 휘도 및 효율 특성이 향상됨을 알 수 있다. 그림 5는 플라즈마 처리된 각각의 ITO/Glass 기판을 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFO-poss/LiF/Al 구조로 제작한 PLED 소자의 색 좌표(Color Coordinator, CIE) 값을 보여주고 있다. 제작된 PLED 소자의 색 좌표는 ITO/Glass 기판의



emission area

Fig. 5. CIE color coordinators for the PLED devices.

플라즈마 처리 조건에 관계없이 측정 오차 범위 내에서 뚜렷한 경향을 발견할 수 없었으며 모든 시료에서 CIE 색좌표가  $X = 0.13 \sim 0.18$ ,  $Y = 0.10 \sim 0.16$  범위내로 분포하여 청색 발광을 나타내었다.

#### 4. 결 론

ITO/Glass 기판의  $O_2$  플라즈마 처리가 ITO/PRDOT:PSS/PVK/PFO-poss/Li//Al 구조로 된 고분자 유기발광다이오드의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 플라즈마 강도를 20 watt에서 300 watt로 증가시킴에 따라 ITO 투명전극의 표면 거칠기는 개선되는 경향을 나타내었으며 면 저항은 다소 증가하였다. 산소분압 40 mtorr, RF 강도 40 watt에서 30초간 플라즈마 처리된 ITO 투명전극 위에 형성된 PLED 소자에서 외부 발광효율이 0.86 lm/watt로 가장 크게 나타났으며 250 cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도를 나타내었다. 제작된 PLED 소자는 CIE 색좌표가  $X = 0.13 \sim 0.18$ ,  $Y = 0.10 \sim 0.16$  범위내로 분포하여 청색발광을 나타내었다. 결국,  $O_2$  플라즈마 처리에 의한 ITO 투명전극 표면 거칠기의 향상은 기

판과 유기 박막간의 계면 특성을 향상시켜 정공의 주입 및 이동을 원활하게 하여 PLED 소자의 특성 향상에 기여할 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(R11 04-01-02)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. N. C. van der Vaart, E. A. Meulenkaamp, N. D. Young, M. Fleuster, Asia Display/IMD'04 DIGEST, (2004) 337.
2. M. R. Pinnel, 2005 International Meeting on Information Display, I (2005) 227.
3. J. Y. Cho, H. J. Chang, J. Microelectronics & Packaging Soc., 10(4) (2003) 35.
4. M. S. Xu, J. B. Xu, H. Z. Chen, M. Wang, J. Phys. D: Appl. Phys., 37 (2004) 2618.
5. H. Aziz, G. Xu, J. Phys. Chem., B 101 (1997) 4009.
6. B. D. Chin, Information Display, 7(1) (2006) 14.
7. G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett., 73(9) (1998) 1185.
8. M. B. Khalifa, D. Vaufrey, A. Bouazizi, J. Tardy, H. Maarel, Mat. Sci. and Eng., C21 (2002) 277.
9. A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, Synthetic Metals, 111-112 (2000) 139.
10. Y. Xu, J. Peng, Y. Mo, Q. Hou, Y. Cao, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 163502.
11. J. Chung, B. Choi, H. H. Lee, Appl. Phys. Lett., 74(24) (1999) 3445.
12. W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, A. J. Heeger, Adv. Mater., 12(11) (2000) 828.
13. K. T. Lee, C. S. Huh, J. Kor. Inst. of Elec. Mater. Eng., 19(2) (2006) 153.
14. I. M. Chan, F. C. N. Hong, Thin Solid Film, 444 (2003) 254.
15. W. Song, S. K. So, D. Wang, Y. Qiu, L. Cio, Appl. Surface Science, 177 (2001) 158.