

## Trawienie plazmowe i ultradźwiękowe warstw tlenku indowocynowego (ITO) – Cz. I. Właściwości powierzchni warstw ITO

**Streszczenie.** W pracy badano właściwości powierzchni warstw ITO poddanych trawieniu w ultradźwiękach oraz trawieniu plazmowemu. Określano kąt zwilżania powierzchni próbek, obliczano energię powierzchniową oraz chropowatość powierzchni. Zastosowano mycie w płuczce ultradźwiękowej w sekwencji roztworów aceton/alkohol etylowy (w temperaturze pokojowej) oraz czyszczenie plazmowe (O-GDT – ang.: oxygen glow discharge) pod ciśnieniem  $0,1 \times 10^{-3}$  Ba. Stwierdzono, że trawienie plazmowe pozwala uzyskać wyższą wartość energii powierzchniowej ( $66,7 \text{ mJ/m}^2$ ), niższą wartość chropowatości  $R_{pv}$  (1,219 nm) i większe zmniejszenie wartości kąta zwilżania powierzchni ITO niż czyszczenie w ultradźwiękach.

**Abstract.** In this study, the effect of different surface treatment methods of ITO layers on their surface properties were investigated by measurements of contact angle, surface free energy and surface roughness. There were used washing in an ultrasonic bath of acetone and ethyl alcohol in the room temperature as well as oxygen glow discharge (O-GDT) under the pressure  $0,1 \times 10^{-3}$  Ba. We stated that oxygen glow discharge method brings higher surface energy ( $66,7 \text{ mJ/m}^2$ ), lower value of  $R_{pv}$  roughness (1,219 nm), and reduction in the values of contact angles of ITO substrates than ultrasonic cleaning. (**Plasma and ultrasonic treatment of indium-tin oxide (ITO) films Part I. Surface properties of ITO films**).

**Słowa kluczowe:** ITO, elektronika drukowana, kąt zwilżania, AFM

**Keywords:** ITO, printed electronics, contact angle, AFM

### Wprowadzenie

Jak powszechnie wiadomo tlenek indowocynowy (ITO) osadzony na podłożu szklanym jest powszechnie stosowany jako anoda w strukturze diod OLED. Ze względu na bezpośredni kontakt funkcjonalnych warstw organicznych z powierzchnią anody właściwości powierzchniowe ITO i właściwości granicy faz pomiędzy warstwą organiczną i elektrodą ITO odgrywają ważną rolę w działaniu OLED. Wstępne przygotowanie powierzchni ITO zmniejsza barierę pomiędzy anodą ITO i warstwami organicznymi, co ułatwia przenoszenie dziur w warstwie transportującej dziury (HTL). Powierzchnia ITO może być trawiona takimi metodami jak: czyszczenie plazmowe, trawienie chemiczne czy obróbka cieplna [1-11].

W pracy [12] oceniano właściwości powierzchni próbek tlenku indowocynowego (ITO) nietrawionych i czyszczonych w ultradźwiękach w temperaturze otoczenia lub w roztworze alkalicznym w podwyższonej temperaturze. Na podstawie wyników pomiaru chropowatości powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz pomiaru kąta zwilżania i obliczonych wartości energii powierzchniowej, stwierdzono, że trawienie alkaliczne jest zbyt agresywnym sposobem przygotowania powierzchni warstwy ITO. Natomiast odpowiednim sposobem czyszczenia jest mycie w ultradźwiękach w sekwencji roztworów aceton/alkohol etylowy.

W niniejszej pracy porównywano właściwości powierzchni warstw tlenku indowocynowego (ITO) poddanych trawieniu w ultradźwiękach oraz trawieniu plazmowemu. Określano dla tych warstw kąt zwilżania i obliczano swobodną energię powierzchniową z wykorzystaniem metody Owens'a-Wendt'a [13,14]. Oceniano również chropowatość powierzchni badanych próbek ITO przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM).

### Eksperyment

Próbkami do badań były warstwy tlenku indowocynowego (ITO), naniesione na szkło, o rezystancji 70-100  $\Omega/\square$  (grubość 15 - 30 nm, wymiary 2,5 x 2,5 cm), zakupione z Sigma-Aldrich Chemical Company. Były one dostarczane każda w oddzielnym opakowaniu. Próbki ITO poddane były trawieniu na dwa sposoby:

- T1 - trawienie w ultradźwiękach - płukanie kolejno w acetonie (99,5 %) i alkoholu etylowym (96,0 %) po 5

min z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej, w temperaturze otoczenia, następnie suszone nadmuchem powietrza,

- T2 - trawienie plazmowe w napylarce próżniowej – powierzchnia próbek była czyszczona poprzez zastosowanie tlenowego wyładowania jarzeniowego (ang.: oxygen glow discharge - O-GDT) pod ciśnieniem  $0,1 \times 10^{-3}$ , w czasie 600 s.

Bezpośrednio po wykonaniu trawienia badano kąt zwilżania powierzchni ITO oraz określano ich chropowatość. Otrzymane wyniki porównywano z wynikami dla próbek nietrawionych, które oznaczono jako T0.

Do określenia wartości kąta zwilżania użyto wody destylowanej (DW) i glikolu etylenowego (EG, 98,5 %). Wartości składników dyspersyjnego i polarnego napięcia powierzchniowego wybranych cieczy przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowych [4, 13].

Ciecz	Napięcie powierzchniowe [ $\text{mJ/m}^2$ ]	Składnik polarny [ $\text{mJ/m}^2$ ]	Składnik dyspersyjny [ $\text{mJ/m}^2$ ]
Woda (DW)	72,8	50,7	22,1
Glikol etylenowy (EG)	48,2	19,0	29,6

Procedura pomiaru i określenia wartości kąta zwilżania przedstawiona jest w pracy [12]. Na podstawie wartości kąta zwilżania określano swobodną energię powierzchniową analizowanych podłoży z zastosowaniem metody Owens'a-Wendt'a. chropowatość powierzchni próbek ITO charakteryzowana była przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) (Digital Instruments Dimension 3100) w trybie tapping mode, w temperaturze otoczenia. Określano wartości średniej chropowatości ( $R_a$ ), średniokwadratowej chropowatości ( $R_{rms}$ ) oraz maksymalnej chropowatości ( $R_{pv}$ ) próbek z zastosowaniem programu użytkowego mikroskopu AFM.

### Wyniki i dyskusja

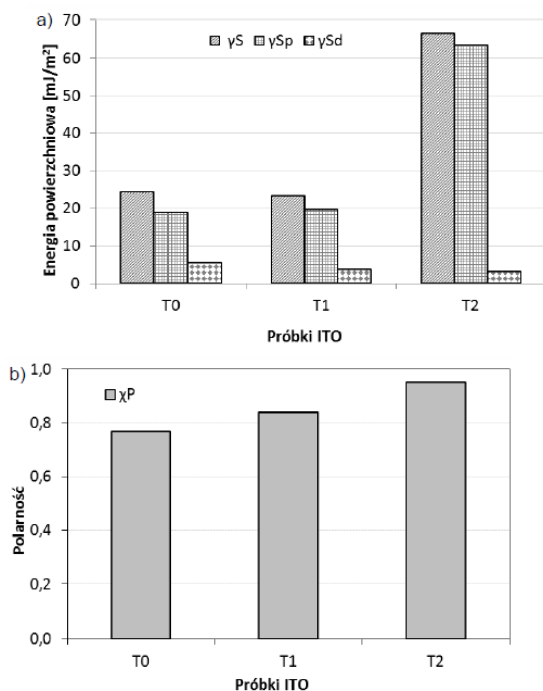
Na podstawie wyników badań (tab. 2) stwierdzono, że trawienie w sekwencji roztworów aceton, alkohol etylowy (T1) powodowało niewielkie zwiększenie wartości kąta zwilżania z  $81,1^\circ$  do  $83,2^\circ$  w wypadku wody oraz z  $71,4^\circ$  do  $76,1^\circ$  dla glikolu etylenowego. Natomiast czyszczenie

warstwy ITO z wykorzystaniem tlenowego wyładowania jarzeniowego (T2) powodowało dość znaczne zmniejszenie wartości kąta zwilżania (odpowiednio z  $81,1^\circ$  do  $37,6^\circ$  dla wody oraz z  $71,4^\circ$  do  $32,0^\circ$  dla glikolu etylenowego). Ta metoda czyszczenia powierzchni ITO była więc bardziej skuteczna, powodowała, że warstwa ITO stała się bardziej hydrofilowa. Wyniki otrzymane dla sposobu trawienia T1 są odmienne od tych prezentowanych w pracy [5], w której stwierdzono, że czyszczenie ultradźwiękowe w acetonie i alkoholu prowadzi do zmniejszenia wartości kąta zwilżania z  $92^\circ$  do  $74^\circ$ . Autorzy pracy [5] wykazali również, że metoda trawienia T1 nie pozwala na całkowite wyeliminowanie zanieczyszczeń z powierzchni ITO.

Tabela 2. Wartości kątów zwilżania wody destylowanej ( $\theta_{DW}$ ) i glikolu etylenowego ( $\theta_{EG}$ ) powierzchni warstwy ITO dla stosowanych metod trawienia.

ITO	$\theta_{DW} (\pm 1,5^\circ)$	$\theta_{EG} (\pm 1,5^\circ)$
nietrawione (T0)	$81,1^\circ$	$71,4^\circ$
trawienie w ultradźwiękach (T1)	$83,2^\circ$	$76,1^\circ$
O-GDT (T2)	$37,6^\circ$	$32,0^\circ$

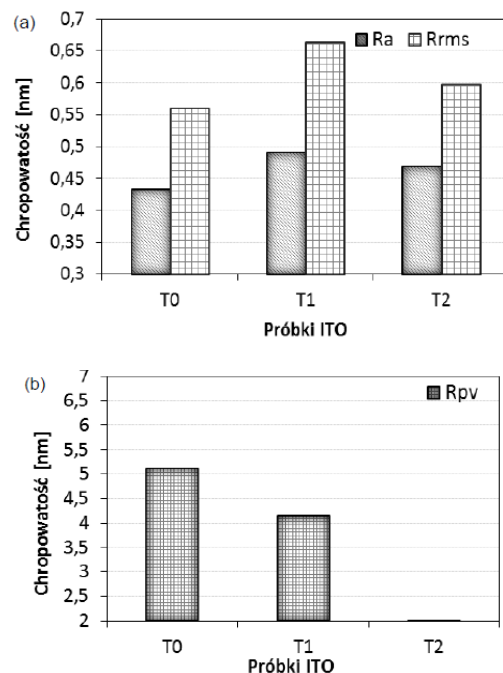
Wartości energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) warstw ITO, jak i odpowiednich jej składników ( $\gamma_s^d$  – składnika dyspersyjnego i  $\gamma_s^p$  – składnika polarnego), obliczonych przy użyciu metody Owens'a-Wendt'a, przedstawione są na rysunku 1. Obserwowano, że wartości energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) dla próbek ITO trawionych metodą T2 wzrastają z  $24,4 \text{ mJ/m}^2$  do  $66,7 \text{ mJ/m}^2$  w porównaniu z nietrawioną powierzchnią ITO – T0 (rys. 1a), a wartość składnika polarnego ( $\gamma_s^p$ ) wzrasta odpowiednio z 0,77 do 0,95 (rys. 1b). W przypadku próbek czyszczonych ultradźwiękowo uzyskano odmienne rezultaty. Wartość energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) nieznacznie malała po trawieniu z  $24,4 \text{ mJ/m}^2$  do  $23,4 \text{ mJ/m}^2$  (rys. 1a), a wartości składnika polarnego wzrastała z 0,77 do 0,84 (rys. 1b). Wyniki te różnią się minimalnie od otrzymanych w pracy [4], której Autorzy stwierdzili, że wartość energii powierzchniowej i składnika polarnego ( $\gamma_s^p$ ) dla warstw ITO wzrasta po ich trawieniu ultradźwiękowym odpowiednio z  $37,9 \text{ mJ/m}^2$  do  $38,6 \text{ mJ/m}^2$  i z 0,25 do 0,39.



Rys. 1. Energia powierzchniowa (a) i polarność (b) nietrawionych i trawionych próbek ITO.

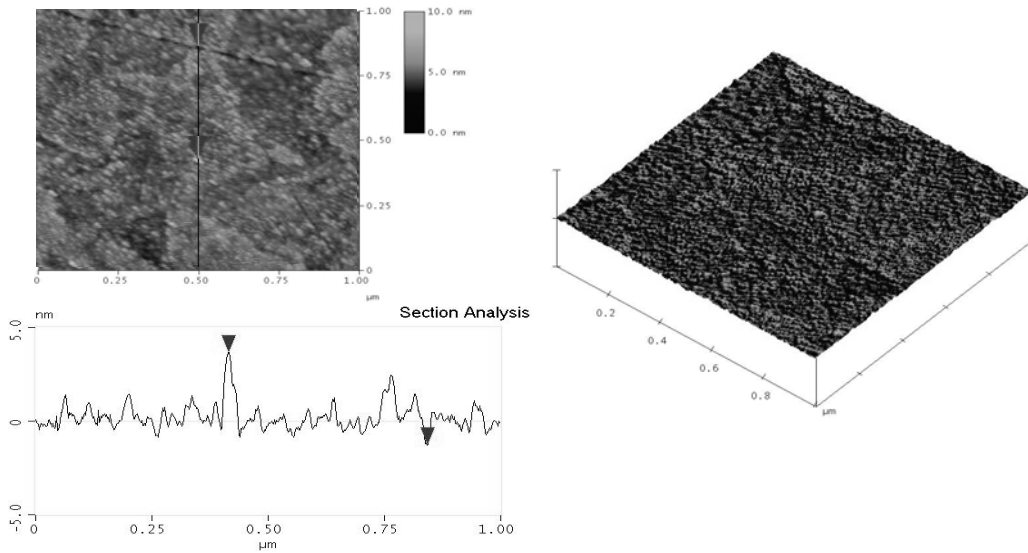
Z technologicznego punktu widzenia, wyższa wartość energii powierzchniowej indukuje niższe napięcie na granicy warstw ITO-HTL i skutkuje wyższą adhezją pomiędzy tymi warstwami. Wyższa wartość czynnika polarnego ( $\gamma_s^p$ ) reprezentuje silną interakcję polarną, która poprawia adhezję. W naszych badaniach takie rezultaty otrzymano dla metody czyszczenia próżniowego (T2) – wartość energii powierzchniowej ITO wynosiła  $66,7 \text{ mJ/m}^2$ , a wartość czynnika polarnego 0,95. Wartość czynnika polarnego ( $\gamma_s^p$ ) po tym trawieniu wzrasta z  $18,8 \text{ mJ/m}^2$  do  $63,5 \text{ mJ/m}^2$ , natomiast wartość czynnika dyspersyjnego ( $\gamma_s^d$ ) malała z  $5,6 \text{ mJ/m}^2$  do  $3,8 \text{ mJ/m}^2$ . Dlatego ten sposób trawienia może być uważany za skuteczną metodę przygotowania powierzchni ITO.

Stwierdzono, że obie metody trawienia prowadzą do wzrostu chropowatości powierzchni warstw ITO. Wartości  $R_a$  i  $R_{rms}$  wzrastają w sekwencji T0, T2 i T1 (rys. 2a). Analiza profili fluktuacji chropowatości powierzchni dla wszystkich próbek (rys. 3-5) potwierdza, że najbardziej pofalowaną powierzchnię mają próbki trawione w sekwencji roztworów aceton/alkohol etylowy w ultradźwiękach (T1). Rezultaty trawienia dla próbek T1 są odmienne od tych zaprezentowanych w pracy [5]. W naszej pracy obserwowaliśmy wzrost chropowatości powierzchni próbek ITO po trawieniu T1 (z  $0,433 \text{ nm}$  do  $0,491 \text{ nm}$  dla  $R_a$  i z  $0,559 \text{ nm}$  do  $0,663 \text{ nm}$  dla  $R_{rms}$ ). Autorzy pracy [5] stwierdzili natomiast, że czyszczenie ultradźwiękowe nieznacznie zmniejsza chropowatość powierzchni próbek ITO z  $0,623 \text{ nm}$  do  $0,517 \text{ nm}$  i jest za delikatnym sposobem trawienia do całkowitej eliminacji zanieczyszczeń z powierzchni.

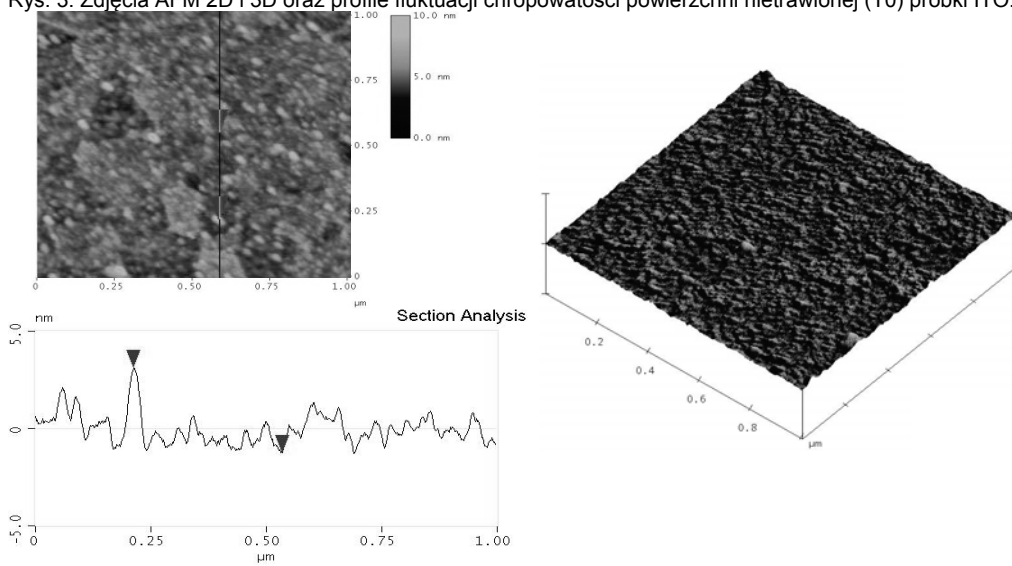


Rys. 2. Wartości chropowatości powierzchni trawionych i nietrawionych próbek ITO; (a) średnia chropowatość –  $R_a$  i średnio-kwadratowa chropowatość –  $R_{rms}$ , (b) maksymalna chropowatość –  $R_{pv}$ .

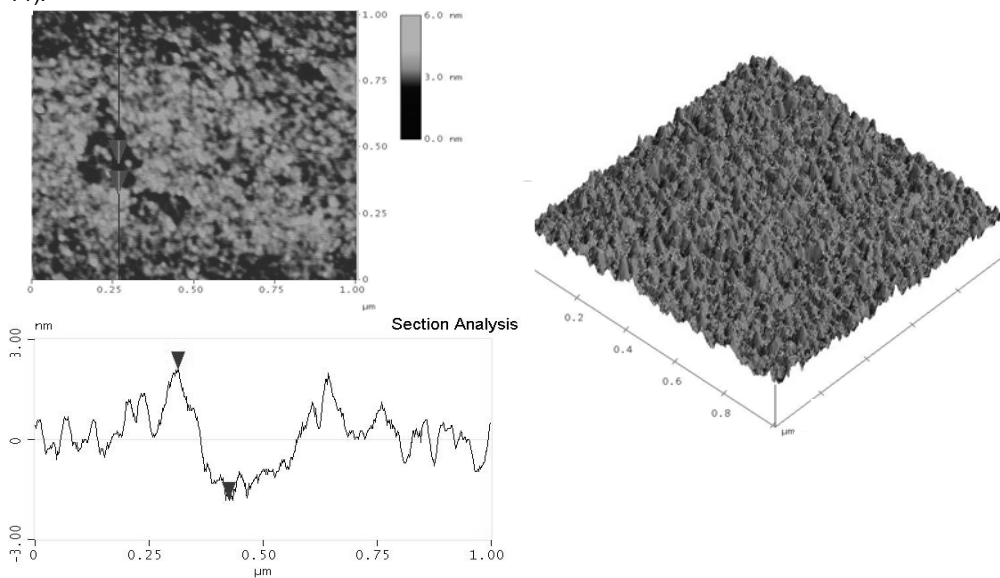
Analiza wartości  $R_{pv}$  dla wszystkich próbek (rys. 2b) sugeruje, że na powierzchni próbek trawionych sposobem T2 nie ma pojedynczych szpiców lub są najniższe w porównaniu ze szpicami na pozostałych próbkach. Próbki trawione plazmowo mają bowiem najniższą wartość chropowatości  $R_{pv}$ . Analiza profili fluktuacji chropowatości powierzchni badanych próbek (zdjęcie AFM 2-D – rys. 3-5) potwierdziła te przypuszczenia – najniższe pojedyncze szpice obserwowano na powierzchni próbki trawionej metodą plazmową (T2).



Rys. 3. Zdjęcia AFM 2D i 3D oraz profile fluktuacji chropowatości powierzchni nietrawionej (T0) próbki ITO.



Rys. 4. Zdjęcia AFM 2D i 3D oraz profile fluktuacji chropowatości powierzchni próbki ITO trawionej w ultradźwiękach (metoda czyszczenia T1).



Rys. 5. Zdjęcia AFM 2D i 3D oraz profile fluktuacji chropowatości powierzchni próbki ITO trawionej plazmowo (metoda czyszczenia T2).

## Podsumowanie

W zaprezentowanej pracy porównywano wpływ dwóch sposobów przygotowania powierzchni warstw ITO na ich morfologię powierzchni. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że trawienie plazmowe (T2) powierzchni warstw ITO prowadziło do maksymalnej redukcji wartości kąta zwilżania z  $81,1^\circ$  i  $71,4^\circ$  do  $37,6^\circ$  i  $32,0^\circ$  odpowiednio dla wody i glikolu etylenowego. Takie wyniki sugerują, że powierzchnia ITO staje się bardziej hydrofilowa. Dodatkowo czyszczenie plazmowe pozwala uzyskać najwyższą wartość energii powierzchniowej ( $66,7 \text{ mJ/m}^2$ ) oraz polarności (0,95). Wartość czynnika polarnego ( $\gamma_s^p$ ) po tego typu sposobie trawienia wzrasta z  $18,8 \text{ mJ/m}^2$  do  $63,5 \text{ mJ/m}^2$ , natomiast wartość czynnika dyspersyjnego ( $\gamma_s^d$ ) zmniejsza się z  $5,6 \text{ mJ/m}^2$  do  $3,2 \text{ mJ/m}^2$ . Mikrografie AFM badanych próbek pokazały, że chropowatość powierzchni wszystkich trawionych warstw ITO jest wyższa w porównaniu z próbkami nietrawionymi. Wartości chropowatości  $R_a$  i  $R_{rms}$  wzrastały w sekwencji T0, T2 i T1. Próbki T2 miały najbardziej gładką i homogeniczną powierzchnię. W kolejnej części pracy autorzy zaprezentują wyniki badań nad wpływem sposobu przygotowania powierzchni ITO na właściwości elektryczne diod OLED.

Opracowanie wykonane w ramach prac statutowych Instytutu Tele- i Radiotechnicznego.

## LITERATURA

- [1] Park S.-M., Ebihara K., Ikegami T., Lee B.-J., Lim K.-B., Shin P.-K., Enhanced performance of the OLED with plasma treated ITO and plasma polymerized thiophene buffer layer, *Current Applied Physics*, 7 (2007), No. 5, 474–479
- [2] Li C.N., Kwong C.Y., Djuricic A.B., Lai P.T., Chui P.C., Chan W.K., Liu S.Y., Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments, *Thin Solid Films*, 477 (2005), No. 1-2, 57-62
- [3] Petrosino M., Vacca P., Miscioscia R., Nenna G., Minarini C., Rubino A., Effect of electrodes properties on OLED performances, *Photonic Mater., Devices. and Appl. II. Proc. of SPIE*, 6593 (2007), No. 659311
- [4] Zhong Z.Y., Jiang Y.D., Surface modification and characterization of indium–tin oxide for organic light-emitting devices, *J. Coll. Inter. Sci.*, 302 (2006), No. 2, 613-619
- [5] Besbes S., Ouada H. B., Davenas J., Ponsonnet L., Jaffrezic N., Alcouffe P., Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs, *Mater. Sci. Eng. C.*, 26 (2006), No. 2-3, 505-510
- [6] Zhi You Z., Ya Dong J., Effect of oxygen plasma treatment on the surface properties of tin-doped indium oxide substrates for polymer LEDs, *J. Coll. Inter. Sci.*, 300 (2006), No. 2, 697-703
- [7] You Z.Z., Dong J.Y., Oxygen plasma treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting devices, *Vacuum*, 81 (2007), No. 7, 819–825
- [8] You Z. Z., Combined AFM, XPS, and contact angle studies on treated indium–tin-oxide films for organic light-emitting devices, *Materials Letters*, 61 (2007), No. 18, 3809–3814
- [9] Kim S. H., Baek S. J., Chang Y. C., Chang H. J., Dependence of plasma treatment of ITO electrode films on electrical and optical properties of polymer light-emitting diodes, *Phys. Status Solidi A*, 209 (2012), No. 11, 2317–2323
- [10] Kawai T., Maekawa Y., Kusabiraki M., Plasma treatment of ITO surfaces to improve luminescence characteristics of organic light-emitting devices with dopants, *Surface Science*, 601 (2007), No. 22, 5276–5279
- [11] Tang F.-C., Chang J., Chou W.-Y., Cheng H.-L., Hsu S. L.-C., Chen J.-S., Sheu H.-S., Effective oxygen plasma treatment on indium tin oxide electrode to improve organic solar cell efficiency, *Phys. Status Solidi A*, 209 (2012), No. 2, 369–372
- [12] Araźna A., Kozioł G., Janeczek K., Futera K., Stęplewski W., Investigation of surface properties of treated ITO substrates for organic light-emitting devices, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 24 (2013), No. 1, 267-271
- [13] Balkenende A. R., Van de Boogaard H. J. A. P., Scholten M., Willard N. P., Evaluation of Different Approaches To Assess the Surface Tension of Low-Energy Solids by Means of Contact Angle Measurements, *Langmuir*, 14 (1998), No. 20, 5907-5912
- [14] Davenas J., Besbes S., Abderrahmen A., Jaffrezic N., Ben Ouada H., Surface characterisation and functionalisation of indium tin oxide anodes for improvement of charge injection in organic light emitting diodes, *Thin Solid Films* 516 (2008), No. 7, 1341-1344

**Autorzy:** dr inż. Aneta Araźna, Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11,03-450 Warszawa, E-mail: [aneta.arazna@itr.org.pl](mailto:aneta.arazna@itr.org.pl), mgr inż. Krzysztof Lipiec, Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11,03-450 Warszawa, E-mail: [krzysztof.lipiec@itr.org.pl](mailto:krzysztof.lipiec@itr.org.pl), mgr inż. Wojciech Stęplewski, Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11,03-450 Warszawa, E-mail: [wojciech.steplewski@itr.org.pl](mailto:wojciech.steplewski@itr.org.pl).