

UV 처리에 의한 T-OLED용 산화전극에 적합한 Ag 박막연구: Nano-Mechanics 특성 분석을 중심으로

이규영^a · 김수인^a · 김주영^a · 권구은^a · 강용욱^b · 손지원^b · 전진웅^b · 김민철^b · 이창우^{a*}

^a국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

^b경기과학기술대학교, 수원 440-800

(2012년 9월 10일 받음, 2012년 10월 24일 수정, 2012년 11월 12일 확정)

Ag (silver)의 일함수는 T-OLED (Top Emission Organic Light Emitting Diode)의 전극소자로 사용하기에는 다소 낮다는 단점이 있다(~4.3 eV). 이러한 단점을 해결하기 위한 대안으로 Ag 박막의 표면을 플라즈마, UV, 열처리를 통하여 일함수를 높이는 연구가 진행되어 왔다(~5.0 eV). 하지만 현재의 대부분 연구는 후 처리된 박막의 일함수에 초점을 맞춰 연구가 진행되어, 박막의 mechanical property에 대한 연구는 매우 부족하며 이는 T-OLED의 효율과 수명 등의 연구에 매우 중요하다. 본 논문에서는 Ag와 AgO_x 박막의 mechanical property에 초점을 맞춰 분석을 실시하였다. Ag는 유리기판 위에 rf-magnetron sputter를 이용하여 100 W의 power에서 150 nm 두께로 증착되었다. 증착된 박막은 UV 램프를 이용하여 다양한 시간동안 UV 처리되었다(0~9분). 본 논문에서는 처리된 박막의 면저항을 측정하고 nano indenter, Scanning Probe Microscopy의 Atomic Force Microscopy mode를 이용하여 mechanical property를 분석하였다. 실험 결과 UV 처리 시간이 3분을 넘어가는 시편과 3분 이내의 시편은 면저항값 및 경도 값에 큰 차이가 있었다. 이러한 결과는 Ag 박막의 후처리에 따른 Ag 물질의 산화 및 결합상태에 따라 박막 내에 존재하는 stress의 영향으로 예상되어진다.

주제어 : 은 산화막, 자외선 산화, 원자력 현미경, 나노인텐더, 잔류응력

I. 서 론

T-OLED (Top Emission Organic Light Emitting Diode)는 구동전압, 휘도 부문에서 여러 장점을 가지고 있어 소형 디스플레이에서 두각을 나타내고 있다 [1-2]. Ag (silver)는 높은 반사율, 높은 전기 전도도를 가지고 있어 T-OLED의 전극으로 사용하기에 좋은 특성을 가지고 있다 [1-3]. 하지만, Ag는 표면 일함수가 낮아 T-OLED의 전극으로 사용하면 효율이 낮아진다는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위한 대안으로 Ag 박막의 표면을 플라즈마, UV, 열처리를 통하여 일함수를 높이는 연구가(~5.0 eV) 진행되어 왔다 [2-5]. 현재의 대부분 연구는 Ag 박막의 일함수 개선에 맞춰 연구가 진행되어, Ag 박막의 stress 및 경도 등의 mechanical property에 대한 연구는 매우 부족하다.

따라서 본 논문에서는 Ag와 AgO_x 박막의 mechanical property에 초점을 맞춰 분석을 실시하였고, 이를 위해 nano tribology의 대표적인 두 장비인 nano indenter와

SPM 장비의 AFM mode를 이용하여 박막의 nano mechanical properties 분석에 초점을 맞춰 연구하였다.

II. 실 험

본 실험에서 사용한 Ag 박막은 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), DI-water 순으로 세척한 Glass 기판 위에 rf-magnetron sputter를 이용하여 증착되었다. 이때 타겟은 순도 99.9%의 Ag을 이용하여 100 W power에서 150 nm 두께로 증착되었다. 증착 시 기판의 온도와 working pressure는 각각 상온, 3 mTorr로 하였다. 증착 시 사용된 Ar 기체의 유량은 40 sccm으로 조절하였다. 증착된 시편은 O₃ 발생 UV 램프를 이용하여 0, 1, 3, 5, 7, 9분 동안 UV 처리되었다. Ozone 발생이 가능하도록 하기 위하여 실험에 사용된 10 W의 출력을 갖는 UV 램프를 사용하였다. UV 처리 이후 4-point probe, nano indenter, SPM 장비

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

를 이용하여 sheet resistance와 surface image를 관찰한 뒤 Ag 박막의 mechanical property를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Ag 박막에 UV 처리를 하면 AgO_x 가 표면에 형성되어 박막 표면의 work function 등의 특성이 달라진다 [3,4]. Fig. 1은 UV 처리 시간에 따른 sheet resistance를 4-point probe를 이용해 구해 나타낸 그래프이다. 실험 결과 UV 처리 시간이 0, 1분에서 면저항이 0.16, 0.50 Ω /sq.로 급격한 변화가 나타났으나, UV 처리 시간이 3분일 때 최대의 면저항값 0.55 Ω /sq.를 가지고 이후 평균 약 0.20 Ω /sq.의 저항으로 낮아진다(0.24, 0.20, 0.15 Ω /sq.). 이러한 전기적 특성의 변화는 박막의 표면에서 전기 저항이 낮은 Ag에서 AgO_x 의 결합이 생성되면서 박막의 전기 저항이 높아진 것으로 예상된다. 하지만 UV 처리 시간에 따라 박막의 면저항은 박막에 작용하는 stress에 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [6]. 따라서 본 연구에서는 AgO_x 층의 stress 변화를 확인하기 위하여 Nano indenting을 실시하였다.

Nano indentation이란 nano tribology의 대표적인 분야로 시편에 일정 압력을 인가시킨 Tip을 이용하여 시편의 경도를 얻어내는 방법으로 박막의 경도는 다음의 식과 같다 [7,8].

$$Hardness(H) = \frac{P}{A}$$

로 나타나며 이때 P는 Tip에 인가해준 힘, A는 Tip과 시편

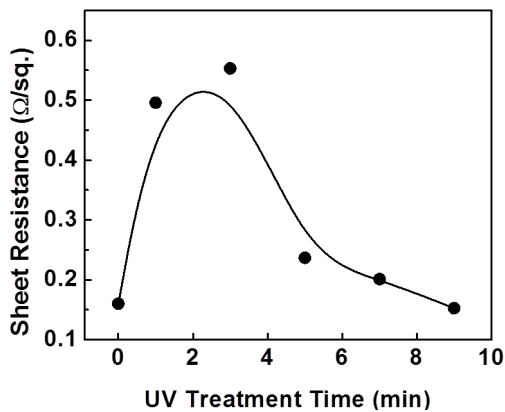


Figure 1. The sheet resistance of Ag and AgO_x thin film for various UV treatment times.

의 접촉 면적이다.

Fig. 2는 UV 처리 시간에 따른 표면 경도를 나타낸 그래프이다. 실험 결과 UV 처리한 박막은 3분의 UV 처리 이후 급격한 경도의 증가를 확인 할 수 있었다. 앞의 Fig. 1에서 3분 이후의 UV 처리 이후 시편의 면저항이 급격히 줄어드는 현상을 볼 수 있다. 우선 보통 indenting 실험의 경우, 박막내에 압축응력이 작용하게 되면 상대적으로 같은 인가 압력에 대해 Tip이 깊이 압입하여 들어가지 못한다 (Fig. 3) [9,10].

따라서 UV 처리시간이 1~3분의 시편의 경우, 서서히 시편의 경도가 증가하는 요인은 박막 내에 압축응력의 증

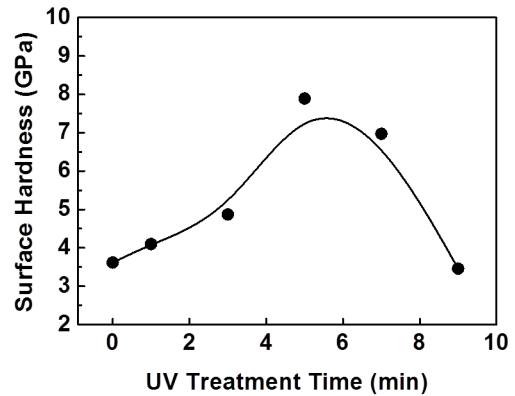


Figure 2. The surface hardness of Ag and AgO_x thin film for various UV treatment times.

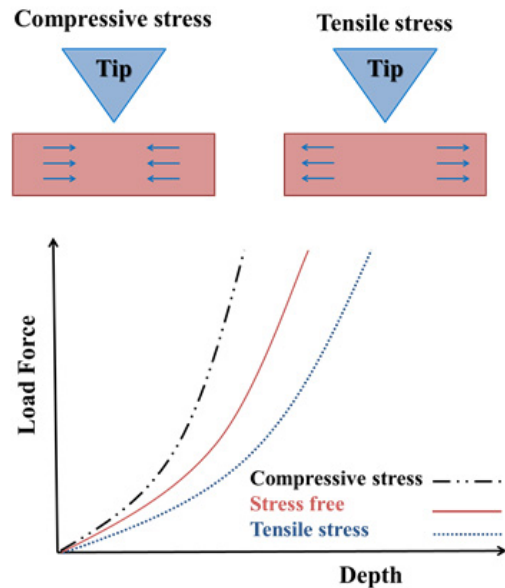


Figure 3. A change of indenting shape for various stress type.

가로 예상되어진다. 이러한 압축응력의 요인으로는 Ag 박막이 극 표면에서 AgO_x 로 변화하는 과정에서 AgO_x 층의 단위 면적당의 부피가 증가하여 상대적인 압축응력이 크게 발생한 것으로 예상되어진다. 따라서 UV 처리시간이 3분 이하의 결과를 보면 압축응력이 서서히 증가함에 따라서 면저항 역시 증가하는 것을 확인 할 수가 있다. 하지만 3분 이후의 시편의 경우 정도가 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있는데 이러한 UV 처리를 통해 표면에 형성된 AgO_x 박막 내에 작용하는 stress를 견디지 못하고 새로운 배열을 갖는 물질로 재결합 했을 것으로 예상되며, XRD 실험 결과 3분 이후의 시편으로부터 Ag_2O_3 (511), Ag_3O_4 (221), AgO (023) 등의 결정성 silver oxide 결정성장을 확인하였다. 이러한 AgO_x 의 결정은 UV 처리된 Ag 박막의 면저항을 크게 감소시키는 요인으로 생각된다.

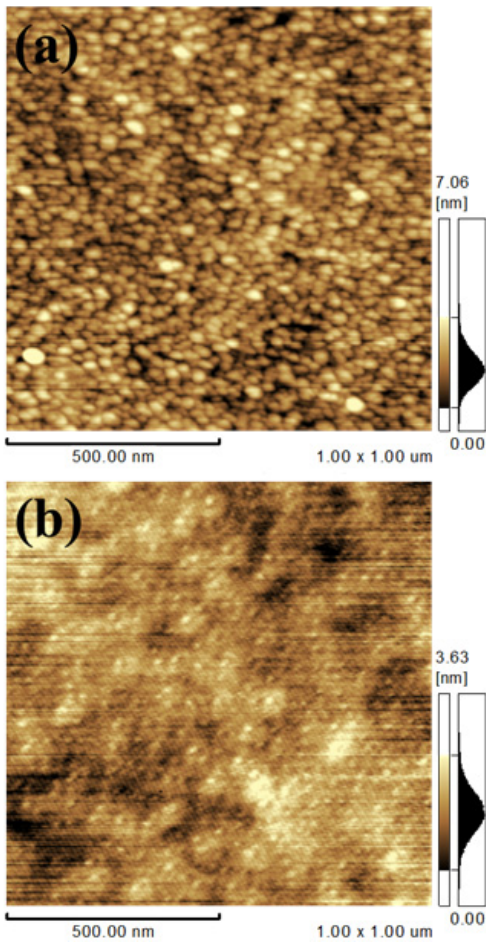


Figure 4. Surface image of Ag thin film by using SPM (AFM mode) of UV treatment time of (a) 60 s and (b) 180 s.

UV 처리시간 3분 이후 박막의 경우 Ag 결정의 volume 보다는 silver oxide의 volume 크기가 보다 크며, UV 처리 시 박막내에 silver oxide의 결정이 생성됨에 따라 상대적인 압축응력을 받아 표면 강도가 증가된 것으로 생각된다. 하지만 6분 이상의 UV 처리를 하는 경우, 이러한 압축응력이 강하게 작용하여 stress를 한계치 이상으로 받게 되어 박막의 불안정성을 야기 시키는 것으로 생각되어지는데 이는 추가적으로 indenter를 통해 Weibull 통계를 통해 박막의 균일성을 측정된 결과, 6분 이후의 샘플의 물리적 균일성이 가장 낮은 것을 확인 할 수 있었습니다. 박막의 stress가 미치는 표면의 형상을 확인하기 위하여, SPM의 AFM mode를 이용하였다.

Fig. 4의 (a)는 UV 처리를 1분한 뒤의 Ag 박막의 모습이며, UV 처리를 3분 한 (b)와 대조하여 입자들의 크기가 작게 나타난 것을 볼 수 있다. 반면 UV 처리를 3분 한 Fig. 4의 (b)는 Ag 입자 주위로 보다 크게 입자들이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 3에서와 같이 Ag 입자 주위에 산소 원자들이 결합하면서 같은 단위 부피에 보다 많은 입자들이 들어가게 되고 이것을 원인으로 Fig. 2의 stress가 증가하는 원인을 예상할 수 있다. 또한 Fig. 5를 통하여 UV 처리를 3분 처리한 박막은 표면의 RMS roughness가 0.60 nm로, 1분 처리한 박막의 1.15 nm 값보다 표면의 RMS roughness가 감소하였다. 이는 Ag와 산소가 결합하면서 표면이 보다 매끄러워지는 결과를 확인할 수 있었으며, UV 처리된 Ag 박막을 OLED의 반사전극으로 사용될 경우, 표면의 RMS roughness 감소는 반사되는 빛의 난반

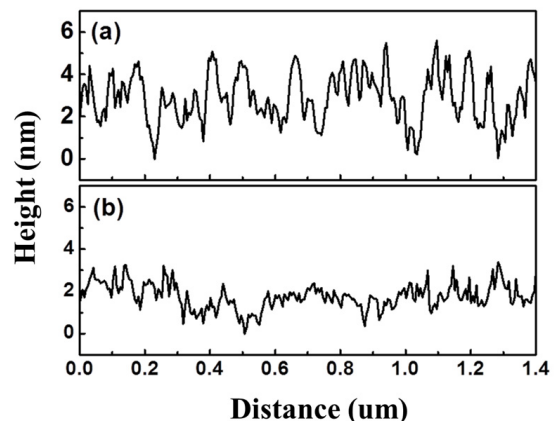


Figure 5. Surface roughness of Ag thin film by using SPM (AFM mode) as a function of UV treatment time of (a) 60 s and (b) 180 s.

사를 감소시키는 효과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 방법으로 증착된 Ag 박막을 UV 램프를 이용하여 O₃을 발생시켜, 후 처리한 결과 박막의 비저항이 UV 처리시간 3분까지 증가하였으며, 그 이후 급격한 감소를 확인하였다. 이는 박막내에서 AgO_x의 산화물이 형성됨에 따라 박막내에 압축응력이 발생하고, 그에 따라 비저항이 증가하며 3분 이상의 UV 처리한 시편에서 압축응력의 과잉으로 AgO_x가 재배열됨에 따라 비저항이 감소하는 것으로 예상된다. 또한 UV 처리 시간이 3분의 경우 표면의 RMS roughness는 UV 처리 시간 1분의 Ag 박막의 1.15 nm보다 약 50% 가량 낮은 값인 0.6 nm로 차후 OLED 소자의 반사전극으로 사용 될 경우 난반사를 줄이는 효과를 기대할 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] Y. J. Doh, J. S. Park, W. S. Jeon, R. Pode, and J. H. Kwon, *Organic Electronics* **13**, 586 (2012).
- [2] J. Y. Kim, S. I. Kim, K. Y. Lee, H. K. Kim, J. H. Jun, Y. J. Jeong, M. C. Kim, J. R. Lee, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 12 (2012).
- [3] S. I. Kim, H. W. Oh, J. W. Huh, B. K. Ju, and C. W. Lee, *Thin Solid Films* **519**, 6872 (2011).
- [4] J. M. Moon, J. H. Bae, J. A. Jeong, and S. W. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163516 (2007).
- [5] H. W. Choi, S. Y. Kim, K. B. Kim, Y. H. Tak, and J. L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012104 (2005).
- [6] S. B. Bubenhofner, C. M. Schumacher, F. M. Koehler, N. A. Luechinger, G. A. Sotiriou, R. N. Grass, and W. J. Stark, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2644 (2012).
- [7] S. I. Kim, K. Y. Lee, J. Y. Kim, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **20**, 456 (2011).
- [8] K. Y. Lee, C. B. Lee, S. I. Kim, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **19**, 360 (2010).
- [9] T. Y. Tsui, W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **11**, (1996).
- [10] Y. H. Lee and D. G. Kwon, *J. Mater. Res.* **17**, 901 (2002).
- [1] Y. J. Doh, J. S. Park, W. S. Jeon, R. Pode, and

The Study of Ag Thin Film of Suitable Anode for T-OLED: Focused on Nanotribology Methode

Kyu Young Lee^a, Soo In Kim^a, Joo Young Kim^a, Ku Eun Kwon^a, Yong Wook Kang^b,
Ji Won Son^b, Jin Woong Jeon^b, Min Chul Kim^b, and Chang Woo Lee^{a*}

^aDepartment of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

^bGeonggi Science Highschool, Suwon 440-800

(Received September 10, 2012, Revised October 24, 2012, Accepted November 12, 2012)

The work function of Ag (silver) is too low (~ 4.3 eV) to be used as an electrode of T-OLED (Top Emission Organic Light Emitting Diode). To solve this weakness, researches used plasma-, UV-, or thermal treatment on Ag films in order to increase the work function (~ 5.0 eV). So, most of studies have focused only on the work function of various treated Ag films, but studies focusing on nanomechanical properties were very important to investigate the efficiency and life time of T-OLED etc. In this paper, we focused on the mechanical properties of the Ag and AgO_x film. The Ag was deposited on a glass substrate with the thickness of 150 nm by using rf-magnetron sputter with the power was fixed at 100 W and working pressure was 3 mTorr. The deposited Ag film was UV treated by UV lamp for several minutes (0~9 min). We measured the sheet resistance and mechanical property of the deposited film. From the experimental result, there were some differences of the sheet resistance and surface hardness of Ag thin film between short time (0~3 min) and long time UV treatment. These result presumed that the induced stress was taken place by the surface oxidation after UV treatment.

Keywords : AgO_x, UV oxidization, Atomic force microscopy, Nano indenter, Residual stress

* [E-mail] cwlee@kookmin.ac.kr