

표면처리에 의한 유기발광소자(OLED)용 Ag 전극의 Nano-size 효과 연구

김주영^a · 김수인^a · 이규영^a · 김형근^b · 전재혁^b · 정윤종^b · 김무찬^b · 이종림^b · 이창우^{a*}

^a국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

^bKAIST 부설 한국과학영재학교, 부산 514-822

(2011년 10월 10일 받음, 2011년 11월 16일 수정, 2011년 11월 30일 확정)

Top-Emitting OLED (Organic Light-Emitting Diode) 디스플레이에서는 반사율이 가장 높은 Ag (silver) 박막이 쓰이고 있지만, 소자에서 요구되는 일함수(work function)가 상대적으로 낮기 때문에 전극과 유기물간에 에너지 장벽이 발생하여 발광 효율을 낮추는 요인이 되고 있다. 본 논문에서는 Ag 전극의 일함수를 높이기 위한 연구를 진행하였으며, 박막 형태의 Ag 전극에 대하여 nanotribology 접근법으로 연구를 실행하였다. Ag는 rf magnetron sputter를 이용해 glass 위에 증착한 후 furnace에서 300°C, 30분간 대기 중에서 열처리하였고, 또 다른 시료는 표면에 산소 상압플라즈마로 처리 시간(30, 60, 90, 120s)을 각기 다르게 하여 시료를 제조하였다. Ag 전극을 nanoindentation을 통해 국부 영역에 대한 물리적 특성의 변화를 측정하였고, Kelvin probe force microscopy을 이용해 시료 표면의 포텐셜을 측정했다. 그 결과 열처리한 시료의 포텐셜값은 가장 크게 증가하였지만 균일도가 낮아졌다. 120s 플라즈마 처리한 시료는 불안정한 산화막의 생성으로 인해 탄성계수 및 경도값과 박막의 Weibull modulus를 극히 낮게 만들었지만, 60s, 90s 플라즈마 처리는 시료의 균일도를 높이고 또한 포텐셜을 증가시켜 T-OLED 성능 개선에 좋은 영향을 미치게 될 것이다.

주제어 : 나노트라이볼로지, 나노인덴터, Ag 전극, 와이볼 분포

I. 서 론

현재, OLED (Organic Light-Emitting Diode)의 밝기 향상, 해상도 증가, 대면적화를 위해 Top-Emitting OLED의 사용이 대두되고 있으며, 이를 위해서 Top-Emitting OLED에 필수적인 반사성 anode에 대한 연구가 계속되고 있다. 반사성 anode에는 주로 반사율이 가장 높은 Ag (silver)가 쓰이나, 유기물질과의 일함수 차가 에너지 장벽을 만들어서 발광효율을 낮추는 요인이 되고 있다. 지금까지 연구된 연구결과에 의하면 OLED의 효율을 증가시키기 위하여는 각 층간의 일함수를 적절하게 조절하여야 하며, 특히 Ag 박막의 표면을 산화시켜 일함수를 개선하는 것이 효율적이라는 연구 결과를 기반으로 연구를 진행하였다 [1-3]. 이에 본 연구에서는 Ag를 rf magnetron sputter를 이용하여 glass위에 박막형태로 증착한 후 furnace에서

300°C, 30분간 대기 중에서 열처리한 시료를 준비하고, 또 다른 시료는 산소분위기에서 표면에 플라즈마처리를 진행하였다. 플라즈마 처리 시간(30, 60, 90, 120 s)을 각기 다르게 하여 총 4개의 시료를 준비하였다. 이후 nanotribology 접근법으로 nanoindentation (Hysitron Inc, Triboindenter)과 KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) (SHIMADZU, WET-SPM-9600)를 이용하여 시료의 국부적인 영역에 대한 물리적, 전기적 특성을 측정하였다.

II. 실험방법

Ag anode 박막은 RF magnetron sputter를 이용하여 제작하였다. 증착조건은 Ar 기체를 40 sccm 흘려준 상태에서 3 mTorr의 진공도를 유지하며 rf power 100 W를 인

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

가하였다. 이후 α -step을 사용하여 박막의 두께를 측정하였다. 같은 방식으로 총 6개의 시료를 제작하였다. 이러한 시료중에서 1개를 대조군으로 설정하였다. 1개는 furnace를 이용해 공기중에서 300°C에서 30분간 열처리를 하였고 나머지 4개는 각각 상압 플라즈마장치를 이용해 열처리 과정이 없이 각각 30, 60, 90, 120초 동안 표면 처리를 진행하였다. 이후 모든 시료는 nano-indenter를 통하여 박막의 물리적 특징을 측정하였다. 실험에 사용된 팁은 Berkovich tip을 사용하였다. 시료는 각각 16회 10 μm 간격으로 압입하중 실험을 실시하여 Load-displacement graph를 얻어내었다. 신뢰도있는 데이터를 추출하기 위하여 Weibull distribution을 도입하여 modulus값과 characteristic value를 계산하였다. 이를 통해 정량적인 확률분포에 의한 신뢰도 있는 박막의 대표적인 데이터를 도출하였다 [4]. 또한 모든 시료의 표면의 포텐셜을 KPFM 이용해 측정하였다. 시료의 측정 면적은 $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ 의 표면범위에서 포텐셜인 VCPD를 측정하였다. 이를 토대로 시료들의 경향성과 특성을 연구하였다.

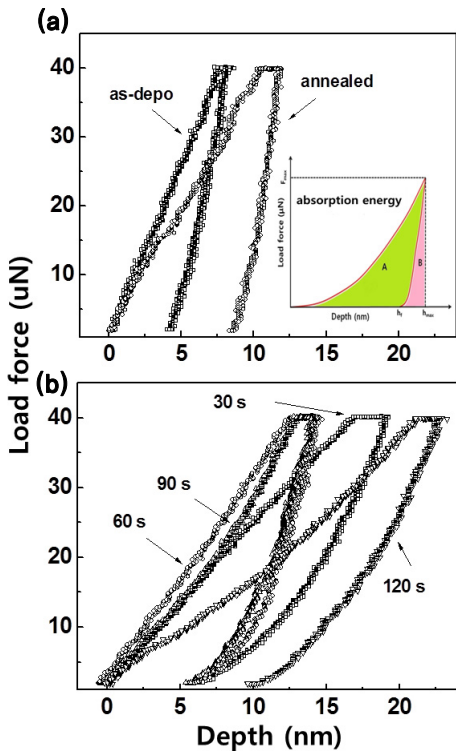


Figure 1. Load-Displacement graph of Ag thin film according to (a) thermal annealing and (b) atmospheric plasma treatment (30, 60, 90, 120s).

III. 실험결과 및 고찰

Fig.1은 Nano-indenter 실험결과로 p-h curve는 각 시료의 16회 압입하중실험에서 Weibull distribution 계산을 통해 구한 대표값의 그래프이다. p-h curve를 통해 absorption energy를 비교할 수 있는데, A의 면적이 시료가 흡수한 에너지에 해당하고, B의 면적이 방출된 에너지에 해당한다. A면적을 비교해 봤을 때, 기준(as-depo.) 시료를 1로 보면 열처리한 시료의 비는 1 : 2.04로 두 배 증가했다. 또한 상압플라즈마 처리 시료는 시간별로 30s 1.49배, 60s 1.37배, 90s 1.37배, 120s 2.35배만큼 증가했다. 60초와 90초 플라즈마 처리한 시료의 흡수에너지가 30초 일 때보다 모두 감소하였다. 이러한 결과는 시료의 경도와 탄성계수, 균일도에 집적적인 영향을 준 것으로 사료된다. 또한 에너지의 흡수량으로 표면에 인가된 데미지를 예측할 수 있고 이는 시료의 표면 포텐셜에서도 비슷한 경향을 나타내었다.

시료표면을 거시적으로 관찰하기 위하여 광학현미경으로 측정된 표면의 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 열처리한 시료는 비교적 큰 변화가 없었으며 상압플라즈마의 표면처리 시간이 길어질수록 표면자체에 손상(defect)이 있는 것을 확인하였고 이는 p-h curve의 absorption energy의 양과 비교해볼 때 일치한 결과를 나타내었다. 그러나 실제 표면의 이미지와 시료의 균일도와의 연관성은 검증이 필요할 것이다. 이에 Weibull modulus를 도입하여 시료의 정량적인 균일도를 측정하였다. 그리고 각 시료의 경도와

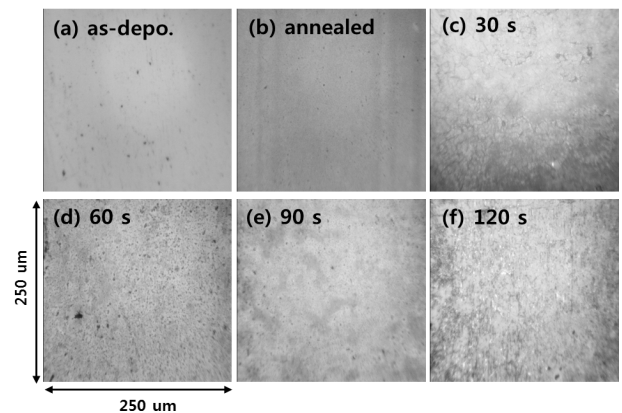


Figure 2. Microscope image of samples (a) as-depo., (b) annealed and (c) to (f) according to atmospheric plasma treatment time.

탄성계수를 계산하여 신뢰도 있는 characteristic value를 계산하였다. Fig. 3에서 상압플라즈마로 표면처리를 하면 처리 전보다 weibull modulus가 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 플라즈마 처리로 인해 표면의 균일도는 증가했음을 의미한다. 플라즈마 처리 시간에 따른 weibull modulus를 보면, 30~90초까지는 대체로 높으나, 120초에서 급격히 감소하였다.

이는 플라즈마 처리 시간이 길어짐에 따라 시편에 가해지는 데미지가 증가하고 이는 stress로 축적되다가 결국 한계치를 넘어 시편에 결함이 생기고 균일도를 감소시키는 것으로 사료된다. Fig. 3에서의 플라즈마 처리 시간에 따른 characteristic value 변화를 보면 30초 처리하면 경도와 탄성계수 모두 크게 감소하지만 60초, 90초 처리할 경우 다시 증가한다. 그러나 120초에 다시 두 값이 크게 감소하여 모든 시료 중에서 최저 값을 나타낸다. 이것 역시 플

라즈마에 의한 stress로 인한 것으로 사료된다. Table 1은 KPFM 측정 결과로 표면의 전위차(CPD)와 전위차의 표면 전위 분산 값이다. 이를 통하여 열처리나 플라즈마 처리를 하면 Ag의 일함수가 증가한다는 것을 확인하였다. 특히 대기 중 열처리의 경우 기준보다 0.57 V나 증가하였고 플라즈마 처리 시간에 따라 보면 30초에서는 일함수가 별로 증가하지 않았지만 60초, 90초의 경우 비교적 일함수가 많이 증가하였으나 120초에서 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 기존 연구 결과에 의하면 이러한 일함수 증가의 원인은 주로 후처리 중 시료 표면이 산화되어 나타나는 것으로 보고 되어 있다 [3,5,8]. 또한 Ag의 일함수는 4.3 eV, Ag₂O의 일함수는 5.0 eV이고, AgO의 일함수는 Ag₂O보다도 높기 때문에, 산소 함량이 많을수록 일함수가 증가한다 [6,7,9]. 따라서 본 실험에서도 열처리나 플라즈마 처리에 의하여 시료 표면이 산화되어 나타난 결과라 사료된다.

하지만 플라즈마 처리 시간이 120초 이상에서는 플라즈마에 의한 축적된 데미지로 인하여 시료 표면에 손상을 입은 것으로 사료된다. 열처리를 했을 경우의 표면전위분산은 기준 시료와 크게 다르지 않다. 그러나 플라즈마 처리의 경우 표면전위분산이 기준 시료에 비해 크게 증가한다. 처리 시에 플라즈마가 표면에 충돌하여 표면에 크랙이 생기거나 물질이 흡착되어서 표면이 거친 것으로 해석할 수 있다. 플라즈마 처리 시간에 따라 보면 그런 손상들은 30~90초까지 점점 감소한다. Defect의 크기도 감소하고, deviation도 감소한다. 그러나 120초에서 defect의 크기도 커지고 deviation도 급격히 증가한다. 이것 역시 처리 시간이 길어지면서 시료 표면이 플라즈마에 의한 충격을 견디지 못한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Ag 전극박막의 기계적인 특징과도 일치한다. 경도나 탄성계수 값들이 다르게 나타난 결과와 비교해 분석해볼 수 있을 것이다. 경도와 탄성 계수, 그리고 표면준위의 분산이 플라즈마 30초 처리와 120초 처리가 가장 나쁘다는 것을 알 수 있다. 이 중에서 120초의 상태는 플라즈마에 의한 충격으로 볼 수 있으나, 이는 30초의 나쁜 물성을 설명하기 어렵다. 단시간

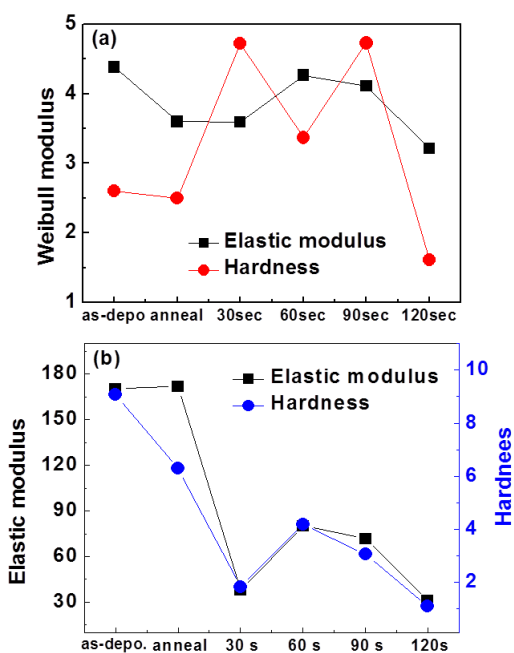


Figure 3. Variation of nanoindentation datas, (a) Weibull modulus of hardness and elastic modulus, (b) characteristic value of hardness and elastic modulus.

Table 1. The quantitative potential value of sample's surface using by KPFM.

Sample	as-depo,	Annealed	Plasma			
			30s	60s	90s	120s
Potential (V)	-0.47	0.10	-0.36	-0.10	-0.10	-0.21
Potential deviation (V)	0.012	0.014	0.046	0.038	0.035	0.047

동안 플라즈마 처리를 한 시료는 Ag_2O 가 아직 Ag grain에 완전히 산화물을 입히지 않았기 때문에, Ag와 Ag_2O 는 일반적인 박막 상태가 아닌 또 다른 성질을 보일 수 있을 것이다. 예를 들어서, Ag시료의 경우에 discontinuous, 즉, 표면이 연속적이지 않은 경우에는 상당히 높은 저항을 가진다고 알려져 있다[8]. 이렇듯이, 표면에 Ag와 Ag_2O 가 혼재하고, 이로 인하여 표면이 매우 불안정해 전위의 분산이 매우 높아지고 박막의 균일도는 낮아진 것으로 추정해 볼 수 있다. 이와 반해서 30초가 넘게 후 처리를 거치면 Ag_2O 가 표면의 대부분을 차지하고 continuous한 박막을 형성하게 되어 표면 전위의 분산이 감소한 것으로 사료된다. 표면의 Ag_2O 의 분포에 따라 물성이 크게 변동하는 것을 관찰할 수 있었다.

IV. 결 론

열처리한 시편의 경우 탄성은 변화가 없었고, 경도는 감소했으며, 전위는 0.57 V 정도 증가했다. 30초간 플라즈마 처리를 한 결과 탄성과 경도가 크게 감소했고 전위는 0.11 eV 증가했으며 표면의 거칠기가 크게 증가했다. 플라즈마 처리 시간이 60초, 90초로 길어지자 탄성과 경도가 증가하였고, 전위도 0.37 V 증가했으며 표면의 거칠기도 감소했다. 그러나 처리 시간이 120초가 되자 탄성과 경도, 전위 다시 감소했고 거칠기도 증가했다. 따라서 Ag 박막의 대기 중 열처리와 산소 플라즈마 처리는 시료의 표면 전위를 증가시켜 OLED성능에 좋은 영향을 줄 것으로 예상되며, 특히 플라즈마 처리 시간은 이 실험에서 90초를 넘지 않는 것이 좋은 것으로 나타났다. 또한 탄성이나 경도와 같은 물리적 특성의 균일도는 120초 처리를 하면 급격히 감소하는 것을 확인 하였다. 이는 플라즈마로 인한 damage 때문으로 사료된다. 또한, 30초에서 기계적 특성이 나쁜 이유는 처음에는 생성된 Ag_2O 의 양이 적고 이로 인하여 불완전한 산화막이 표면에 생겨 Ag_2O , Ag가 혼재하기 때문인 것으로

사료된다.

본 논문에서는 nanoindentation과 KPFM을 이용하여 플라즈마 처리와 열처리, 상압플라즈마처리를 하여 Ag 박막의 nano-size영역에 대한 물성을 확인하였으며, 표면의 구성에 따라서 박막의 경도, 탄성계수가 크게 변한 것을 확인하였다. 또한 이 같은 해석들은 물질전체의 영역들이 합쳐져 나타난 결과가 아니라 nano-size영역에서의 연구이기 때문에 향후 구조의 초미세화를 동반하는 OLED의 대면적화는 물론이고 flexible display 분야의 발전에 있어서 필요성이 대두될 것이다.

참고문헌

- [1] S. I. Kim, H. W. Oh, J. W. Huh, B. K. Ju, and C. W. Lee, *Thin Solid Films*. **519**, 6872 (2011).
- [2] C. -W. Chen, P. -Y. Hsieh, H. -H. Chiang, C. -L. Lin, H. -M. Wu, and C. -C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5127 (2003).
- [3] H. W. Choi, S. Y. Kim, K. -B. Kim, Y. -H. Tak, and J. -L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012104 (2005).
- [4] J. Y. Kim, H. W. Oh, S. I. Kim, S. H. Choi, and C. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **20**, 200 (2011).
- [5] X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, and R. Schlogl, *Phys. Rev. B* **54**, 2249 (1996).
- [6] X. Buwen, S. Yafeng, M. Meng, and L. Chuannan, *Microelectronics Journal* **36**, 105 (2005).
- [7] Ullash Kumar Barik, S. Srinivasan, C. L. Nagendra, and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*. **429**, 129 (2003).
- [8] K. H. Hong and J. -L. Lee, *Electrochemical and Solid-State Letters*. **11**, H29 (2008).
- [9] H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, and H. J. Kim, *Thin Solid Films* **341**, 152 (1999).

Nano-size Study of Surface-modified Ag Anode for OLEDs

Joo Young Kim^a, Soo In Kim^a, Kyu Young Lee^a, Hyeong Keun Kim^b, Jae Hyeok Jun^b,
Yun Jong Jeong^b, Mu Chan Kim^b, Jong Rim Lee^b, and Chang Woo Lee^{a*}

^a*Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

^b*Korea Science Academy of KAIST, Busan 514-822*

(Received October 10, 2011, Revised November 16, 2011, Accepted November 30, 2011)

Although silver is used for T-OLED (Top emitting organic Light-Emitting Diode) as reflective anode, it is not an ideal material due to its low work function. Thus, we study the effect of annealing and atmospheric pressure plasma treatment on Ag film that increases its work function by forming the thin silver oxide layer on its surface. In this study, we deposited silver on glass substrate using RF sputtering. Then we treated the Ag samples annealing at 300°C for 30 minutes in atmosphere or treating the atmospheric plasma treatment for 30, 60, 90, 120s, respectively. We measured the change of the mechanical properties and the potential value of surface with each one at a different treatment type and time. We used nano-indenter system and KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). KPFM method can be measured the change of surface potential. The nanoindenter results showed that the plasma treatment samples for 30s, 120s had very low elastic modulus, hardness and Weibull modulus. However, annealed sample and plasma treated samples for 60s and 90s had better mechanical properties. Therefore, plasma treatment increases the uniformity thin film and the surface potential that is very effective for the performace of T-OLED.

Keywords : Nanotribology, Nano-indenter, Ag anode, Weibull distribution

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