

## SiN<sub>x</sub> 박막에 의한 OLED 소자의 보호막 특성

### Passivation Properties of SiN<sub>x</sub> Thin Film for OLED Device

주성후<sup>1,a</sup>

(Sung-Hoo Ju<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We have been studied the thin film encapsulation effect for organic light-emitting diodes (OLED). To evaluate the passivation properties of the passivation layer materials, we have carried out the fabrication of green light emitting diodes with ultra violet(UV) light absorbing polymer resin, SiO<sub>2</sub>, and SiN<sub>x</sub>, respectively. From the measurement results of shrinkage properties according to the exposure time to the atmosphere, we found that SiN<sub>x</sub> thin film is the best material for passivation layer. We have investigated the emission efficiency and life time of OLED device using the package structure of OLED/SiN<sub>x</sub>/polymer resin/Al/polymer resin. The emission efficiency of this OLED device was 13 lm/W and life time was about 2,000 hours, which reach 95 % of the performance for the OLED encapsulated with metal.

**Key Words** : OLED, Encapsulation, Thin film, Passivation, Life time

#### 1. 서론

오늘날 정보 디스플레이 산업이 발전함에 따라 다양한 종류의 디스플레이가 각광 받고 있다. 특히 OLED 소자는 높은 발광 휘도, 빠른 반응 속도, 넓은 시야각, 얇은 두께, 저 소비 전력, 단순한 소자 구조와 제조 공정이 간단하다는 다양한 장점을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3].

OLED 소자는 대기 중의 수분 및 산소에 매우 민감하게 반응하여, 수분이나 산소에 노출 될 경우 흑점을 유발하고, 발광 화소가 수축되어 수명이 단축되는 등의 문제를 안고 있다[4-6]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 OLED 소자를 제작한 후 유리나 금속 캡슐을 사용하여 외부의 산소나 수분의 침투를 방지하기 위한 목적의 봉지를 한다. 이와 같은 봉지 방법은 OLED 소자의 두께와 무게를 증가시키고, 제작비용의 증가와 대면적 디스플레이

적용의 어려움, 특히 차세대 디스플레이로 예상되는 플라스틱 디스플레이의 제작에 적용할 수 없다는 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 위의 문제를 해결하기 위하여 OLED 소자를 보호하는 방법으로 보호막을 형성하는 방법을 적용하였다. OLED 소자 보호를 위한 보호막으로 소자에 주는 영향을 분석하기 위하여 첫 번째 보호막으로 UV 경화성 고분자 수지, SiO<sub>2</sub> 박막, 그리고 SiN<sub>x</sub> 박막을 적용하여 제작한 소자의 발광 형상과 화소의 수축을 관찰하였다. 최종적으로는 다층의 보호막을 적용하여 OLED 소자를 제작하였고, 제작한 OLED 소자의 발광 효율 및 수명을 측정하여 기존에 적용되는 방법인 금속 캡슐을 사용하여 봉지한 OLED 소자와의 특성을 비교 분석하였다.

#### 2. 실험

OLED 소자를 제작하기 위하여 유리 위에 두께가 150 nm이고, 면 저항이 10 Ω/□인 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 양극 전극으로 사용하였다. ITO 박막을 양극 전극의 데이터 선으로 사용하기

1. 대전대학교 신소재공학과

(경기도 포천시 선단동 산11-1)

a. Corresponding Author : sunghooju@daejin.ac.kr

접수일자 : 2006. 6. 26

1차 심사 : 2006. 7. 11

심사완료 : 2006. 7. 19

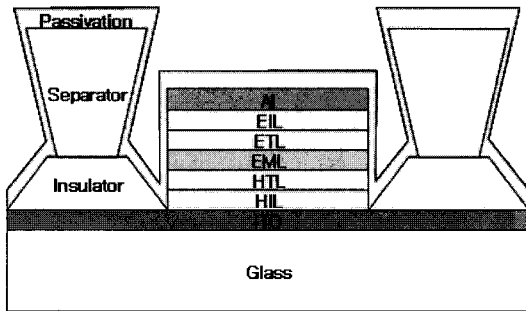


그림 1. OLED 소자의 구조.  
Fig. 1. Structure of OLED Device.

위하여 선폭이 216  $\mu\text{m}$ 이고 간격이 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 부식하였다. 발광 화소를 정의하기 위하여 양극 전극으로 사용된 ITO 기판 위에 양성의 감광제를 사용하여 1  $\mu\text{m}$  두께의 절연막을 형성하였다. 이와 같이 제작한 소자의 화소 크기는 226  $\mu\text{m}$  x 260  $\mu\text{m}$ 이고, 절연막의 폭을 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 하여 발광 면적의 크기는 196  $\mu\text{m}$  x 230  $\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 음극 전극 형성 시 이웃하는 선과 구별하기 위하여 음성의 감광제를 사용하여 4  $\mu\text{m}$  두께의 분리 격벽을 형성하였다. 제작한 유리 기판위에 OLED 소자를 제작하기 위하여 플라즈마를 사용하여 ITO 표면 처리를 하였고, 그 위에 정공 주입층으로 2-TNATA, 정공 수송층으로 NPD, 발광층으로 C545T를 첨가한  $\text{Alq}_3$ 를 사용하였으며, 전자 수송층으로  $\text{Alq}_3$ 를 증착하였다. 각 유기물 층의 증착 속도는 1.5  $\text{\AA}/\text{sec}$ 를 유지하였다. 그 이후 전자 주입층으로 LiF를 증착하고, 음극 전극으로 Al을 증착하여 소자를 제작하였다. 그 위에 외부의 수분 및 산소로부터 소자의 손상을 방지하기 위하여 보호막을 형성하였다. 이와 같이 제작한 소자의 구조를 그림 1에 나타내었다. 보호막으로 사용한 UV 경화 고분자 수지는 실크 인쇄 방법을 사용하여 성막한 후 UV를 조사하여 경화하였고,  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{SiN}_x$  박막은 PECVD 방법을 사용하여 증착하였고, Al 박막은 스퍼터 방법을 사용하여 증착하였다.

제작된 OLED 소자를 발광시키기 위한 전원공급 장치로는 Keithley 사의 전원공급장치를 사용하였다. 보호막 형성 후 소자의 발광 초기 발광면과 시간이 경과한 후 발광면의 상태는 광학 현미경을 사용하여 측정하였다. 보호막으로 사용한  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{SiN}_x$ 의 조성비는 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 측정하였다. 제작된 소자의 인

가전압에 따른 발광 휘도와 시간 변화에 따른 휘도 변화, 발광 특성은 Minolta사의 CS-1000을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ITO/2-TNATA/NPB/ $\text{Alq}_3$ :C545T/ $\text{Alq}_3$ /LiF/Al의 구조로 제작한 OLED 소자를 보호하는 방법으로 소자 위에 보호 박막을 형성하였다. 보호 물질로는 에폭시 계열의 고분자 수지와  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ 의 3가지 물질을 각각 사용하였다. 그림 2는 3가지 물질을 보호막으로 적용하여 제작한 소자의 현미경 사진을 나타낸 것으로, 모든 사진은 보호막을 형성하고 5분이 지난 후의 발광 상태를 촬영한 것이다. 그림 2(a)는 OLED 소자 위에 고분자 수지 막을 보호 박막으로 형성하여 제작한 소자의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림 2(b)는 반응 가스로  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}$ 를 사용하여 진공 용기와 기판부에 어떠한 열도 외부에서 가하지 않은 상태에서 PECVD 방법으로  $\text{SiO}_2$  박막을 보호막으로 형성하여 제작한 소자의 현미경 사진이다. 그림 2(c)는 반응 가스로  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{N}_2$  가스를 사용하여 진공 용기와 기판부에 외부에서 가열 하지 않은 상태에서 PECVD 방법으로  $\text{SiN}_x$  박막을 형성하여 제작한 소자의 현미경 사진이다. 그림 2(a)의 고분자 수지를 보호막으로 사용한 경우는 발광면의 테두리 부분에서 이미 발광이 되지 않고 수축되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 고분자 수지로 보호막을 형성하는 과정에서 소자가 영향을 받아 수축된 것으로서, 고분자 수지의 UV 경화 과정에서 고분자 수지 내에 포함되어있던 용매가 증발하며 OLED 소자에 영향을 주고 있는 것으로 설명될 수 있다. 그림 2(b)의  $\text{SiO}_2$ 를 보호막으로 사용한 경우에도 발광면의 테두리 부분이 고분자 수지를 적용한 경우보다는 적으나 상당히 수축되어 있는 것을 볼 수 있다. 이와는 달리 그림 2(c)의  $\text{SiN}_x$ 를 보호막으로 사용한 경우에는 테두리 부분의 수축현상이 거의 관측되지 않고 있다. 그림 2는 보호막 형성 직후의 결과로, 박막 형성 과정에서  $\text{SiN}_x$ 가 보호막으로 사용되었을 경우 소자에 가장 적게 영향을 주고 있음을 보여준 결과이다.

고분자 수지와  $\text{SiO}_2$ , 그리고  $\text{SiN}_x$ 의 보호막 특성을 평가하기 위하여 보호막을 형성하여 제작한 OLED 소자(그림 2)를 대기 중에서 일정시간 보관

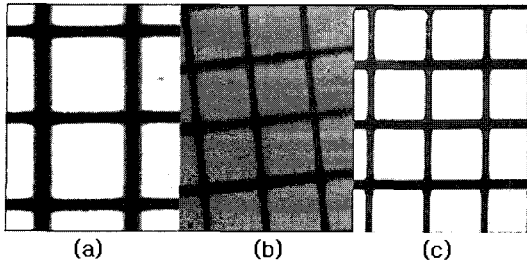


그림 2. 보호막을 형성하고 5분 후 OLED 소자의 광학 현미경 사진. (a) 고분자 수지, (b) SiO<sub>2</sub>, (c) SiN<sub>x</sub>

Fig. 2. Optical microscope photographs of OLED device fabricated with the passivation layer, and then after 5 minutes of exposure to an air. (a) polymer resin, (b) SiO<sub>2</sub>, (c) SiN<sub>x</sub>

한 후, 발광 면의 변화를 관찰하여 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 고분자 수지를 사용하여 보호막을 형성한 OLED 소자로서 48 시간이 경과한 후 작은 점의 발광 부분만 남기고 모두 수축되었다. 이는 고분자 수지가 대기중의 산소나 수분의 침투를 효과적으로 막지 못한 결과이다. 그림 3(b)는 SiO<sub>2</sub>를 보호막으로 제작한 OLED 소자로, 보호막 제작 후 30분이 경과한 발광 사진을 보여준 것이다. SiO<sub>2</sub>로 보호막을 형성하였으나 불과 30분 만에 소자의 대부분이 수축되었다. 이 결과는 보호막으로서의 역할을 기대하고 제작된 SiO<sub>2</sub>가 대기중의 산소 및 수분의 침투에 대하여 보호막 역할을 하지 못할 뿐만 아니라, 오히려 SiO<sub>2</sub>막 내의 산소가 소자에 침투하여 소자의 열화를 가속하고 있는 것으로 설명될 수 있다. 그림 3(c)는 SiN<sub>x</sub>를 보호막으로 사용하여 제작한 OLED 소자로서 100 시간이 경과한 후의 결과로, 발광부의 모서리 부분에서 약간의 수축 현상이 관측되고 있으나 초기 발광면의 90% 이상이 발광을 지속하고 있는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 SiN<sub>x</sub>가 3가지 물질 중에서 외부의 산소 및 수분의 침투를 효과적으로 막아 소자를 보호하고 있음을 확인하였다.

무기 보호막으로 사용한 SiO<sub>2</sub>와 SiN<sub>x</sub> 박막의 특성 분석을 위하여 두 박막의 누설 전류와 물질 조성을 측정하였다. SiO<sub>2</sub>와 SiN<sub>x</sub> 박막에 대한 절연성을 평가하기 위하여 ITO/SiO<sub>2</sub>(or SiN<sub>x</sub>)/Al의 구조로 박막을 증착하여 누설 전류를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 SiO<sub>2</sub>의 경우 인가 전압

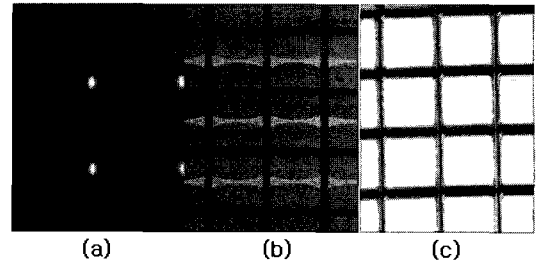


그림 3. 보호막을 형성한 OLED 소자의 광학 현미경 사진. (a) 고분자 수지 보호막 형성 후 48 시간경과, (b) SiO<sub>2</sub> 막 형성 후 30분경과, (c) SiN<sub>x</sub> 막 형성 후 100 시간경과.

Fig. 3. Optical microscope photographs of OLED device fabricated with the passivation layer, and then (a) after 48 hours using polymer resin passivation layer, (b) after 30 minutes using SiO<sub>2</sub> passivation layer, (c) after 100 hours using SiN<sub>x</sub>.

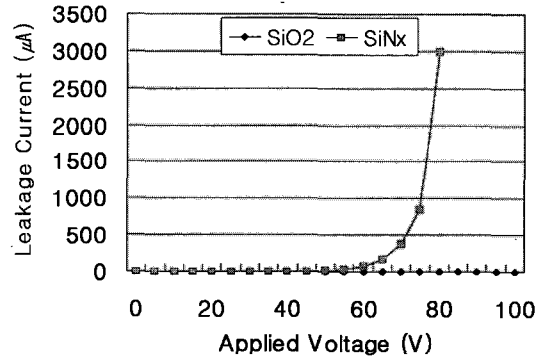


그림 4. SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> 보호막의 인가전압에 따른 누설 전류.

Fig. 4. Leakage current and the corresponding applied voltage of SiO<sub>2</sub> and SiN<sub>x</sub> passivation layer.

100 V 에서도 누설 전류가 흐르지 않는 절연성이 좋은 박막이 형성되었음을 확인 할 수 있었다. 반면 SiN<sub>x</sub>의 경우 인가 전압이 50 V를 넘어가면서 누설 전류가 흐르기 시작하여 전압 증가에 따라 급격히 증가하고 있다. 제작된 두 박막 중에는 SiO<sub>2</sub>가 보다 우수한 절연 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 3과 그림 4의 결과로부터 두 박막은 OLED 소자를 구동하는 범위인 20 V 이내에서는 모두 우수한 절연 특성을 가지고 있어

금속 전극위의 보호막 물질로 두 박막 모두 사용 가능하고, 박막의 절연성과 보호막 특성과는 무관한 것으로 판단된다.

보호막으로 사용한  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{SiN}_x$  박막의 조성 분석을 위하여  $\text{SiO}_2$ (or  $\text{SiN}_x$ )/Si의 구조로 Si 기판위에  $\text{SiO}_2$  박막과  $\text{SiN}_x$  박막을 형성하여 AES 스펙트럼을 측정하였다.  $\text{SiO}_2$ 에 대한 측정 결과는 Si와 O의 비율이 거의 1:2를 이루고 있어 공정 중에 외부에서 어떠한 열도 가해지지 않는 저온 상태에서도  $\text{SiO}_2$ 의 조성비가 거의 일치하였다.  $\text{SiN}_x$  박막을 형성한 경우는 Si와 N의 조성비가 5.3:1 정도로 Si가 매우 많은  $\text{SiN}_x$  박막이 형성되었다.  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{SiN}_x$  박막이 증착되는 동안 진공 용기의 온도는 OLED 소자의 손상을 방지하기 위하여, 시간이 경과함에 따른 플라즈마 발생에 의한 상승 온도를 80 °C 이내로 유지하였다. 즉, 화학 반응이 충분히 일어나기 어려운 매우 낮은 온도에서 공정이 진행되었다. 그 결과로  $\text{SiN}_x$  박막은 저온에서 화학 조성이 잘 맞지 않음을 보여주고 있다.

이상의 결과들로부터  $\text{SiO}_2$  박막은 조성비가 잘 맞고, 절연성이 우수하여 자체의 특성이 양호한 박막이 형성되었으나, 박막을 구성하고 있는 산소가 OLED 소자에 영향을 주고 있는 것이다. 즉, OLED 소자의 첫 번째 보호막으로 사용되는 물질이 산소를 포함할 경우 산소가 OLED 소자 내로 확산되어 소자를 손상시킴을 알 수 있었다. 또한 산소를 포함하지 않는  $\text{SiN}_x$  박막은 조성비가 맞지 않고, 절연성도 상대적으로 나쁘나 산소를 포함하지 않아 OLED 소자의 보호막으로 적용이 가능한 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 OLED 소자가 산소에 대하여 매우 민감하게 반응하기 때문이다.

$\text{SiN}_x$ 를 사용한 보호막의 형상을 보기 위하여, 유리 기판 위에 ITO와 양성의 감광제를 사용하여 절연막을 형성하고 음성의 감광제를 사용하여 분리격벽의 패턴을 제작한 후  $\text{SiN}_x$  막을 성막한 소자의 SEM 단면 사진을 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 ITO 위에 절연체가 형성되어있고, 그 절연체 위에 음극 전극을 분리할 수 있는 분리 격벽이 역 테이퍼 각을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 보호막으로 형성한  $\text{SiN}_x$ 는 음성의 감광제에 의한 분리 격벽의 역 테이퍼 각 부분에서도 매우 균일한 막이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 이 결과는 첫 번째 보호막으로  $\text{SiN}_x$  박막을 형성하고 후속 공정을 진행할 수 있는 역할이 가능하다는 것을 의미한다. 즉 박막 형성과정에서 소자에 영향을 주지 않고 외부에 노출되는 면이 없이 보호 박막을 형성할 수 있어 다음 공정에 대한 차단벽의 역할과 그 자체로서의 보호막 역할을 수행할 수 있다.

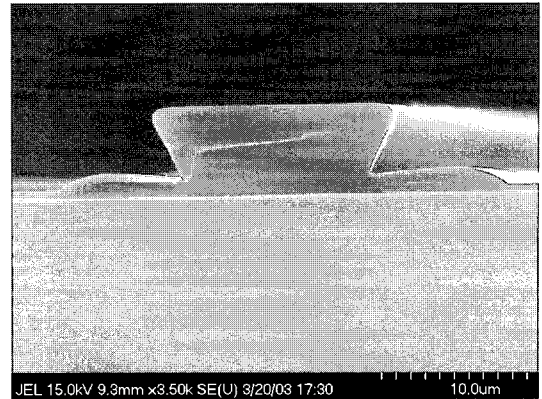


그림 5. 단면의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM photograph of cross section.

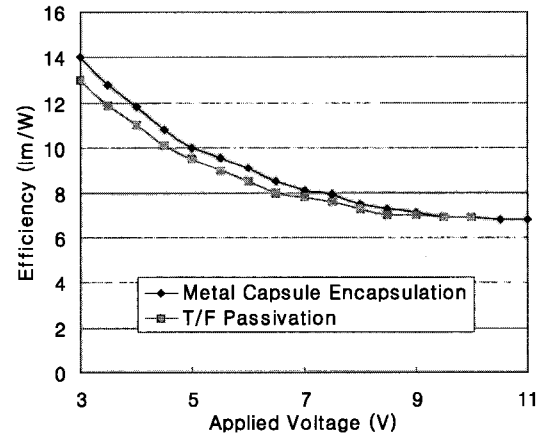


그림 6. 인가전압에 따른 OLED 소자의 발광 효율.  
Fig. 6. Efficiency versus applied voltage of OLED device.

이상의 결과로부터 ITO/2-TNATA/NPB/Alq<sub>3</sub>:C545T/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 구조로 OLED 소자를 제작한 후, 첫 번째 보호막으로  $\text{SiN}_x$ 를 형성하고 그 위에 고분자 수지/Al/고분자 수지의 구조로 적층하여 소자를 제작하였다[7]. 제작된 OLED 소자의 발광 특성을 측정하여 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 그림 6은 제작된 OLED 소자의 발광 효율을 나타낸 것이다. 금속캡슐을 사용하여 봉지한 경우의 발광 효율과 보호 박막의 보호막을 사용하여 봉지한 OLED 소자의 발광 효율을 비교하였다. 구동 초기의 발광 효율을 비교하면 금속 캡슐을 사용하여 봉지한 경우의 발광 효율이 14 lm/W로 보호 박막

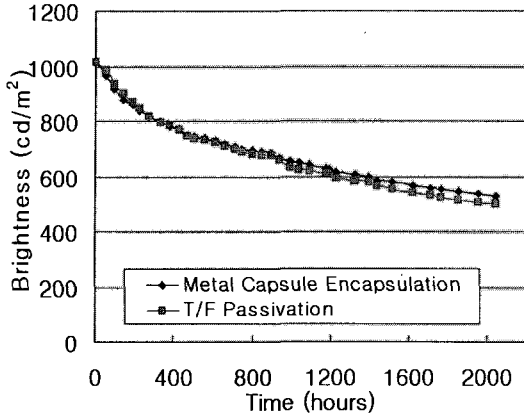


그림 7. 금속 봉지 OLED 소자와 박막 봉지 OLED 소자의 시간에 따른 발광 휘도.

Fig. 7. Brightness versus time of OLED device encapsulated with metal and T/F passivation, respectively.

을 사용하여 봉지한 OLED 소자의 발광 효율인 13 lm/W보다 약간 높은 값을 나타내고, 인가전압이 증가함에 따라 점차 발광 효율이 감소하며 그 차이가 줄어들고 있다. 또한 금속 캡슐을 사용하여 봉지한 OLED 소자의 경우는 11 V의 인가전압에서도 소자가 손상되지 않았으나, 박막을 사용하여 봉지한 소자의 경우는 10.5 V의 인가전압에서 소자가 파괴되었다. 이 결과는 보호막 형성과정에서 OLED 소자가 플라즈마 등의 영향을 받은 것으로 판단된다. 박막을 이용하여 보호막을 형성한 경우의 OLED 소자 특성은 금속 캡슐을 사용하여 제작한 소자와 비교하여 소자의 특성이 떨어지나 유사한 수준까지 접근하였음을 보여준 결과이다.

박막 봉지 기술을 적용하여 제작한 OLED 소자의 수명과 금속 캡슐을 사용하여 봉지한 OLED 소자의 수명을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 두 소자는 대기 상태에서 초기 휘도를 1,000 cd/m<sup>2</sup>가 되도록 설정하고, 시간이 경과함에 따라 변화하는 발광 휘도를 측정하였다. 보호막을 적용하여 제작한 OLED 소자의 수명을 측정 결과 2,000 시간이 경과하면서 발광 휘도가 초기 휘도의 50 % 정도에 도달하여 소자의 수명이 약 2,000 시간임을 확인하였다. 동일한 조건에서 제작한 소자를 금속 캡슐을 이용하여 봉지한 경우에는 2,000 시간이 경과한 후에도 50 % 이상의 수준을 유지하고 있다. 그러나 박막을 이용하여 봉지한 소자의 경우, 금속 봉지로

제작된 소자 수명의 95 % 정도에 달하여 매우 우수한 봉지가 이루어 졌음을 확인 할 수 있었다.

이상의 결과에서 SiN<sub>x</sub>/고분자 수지/Al/고분자 수지의 구조로 보호막을 제작한 OLED 소자의 경우 발광 효율 및 수명은 금속 캡슐을 사용하여 봉지한 OLED 소자와 비교할 때 약 95 % 정도에 도달하였다. 따라서 대면적 및 플라스틱 기판에 적용이 가능한 박막 봉지의 OLED 소자 제작의 가능성을 확인하였다.

#### 4. 결론

박막 봉지 기술을 개발하기 위하여 초기의 보호층으로 UV 경화용 고분자 수지, SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub>를 사용하여 OLED 소자를 제작하였다. 각각의 물질이 OLED 소자에 주는 영향을 분석하기 위하여 첫 번째 보호층을 형성한 후 소자를 대기에 방치하면서 시간이 지남에 따라 발광면의 변화를 관측하였다. 그 결과 UV 경화용 고분자 수지를 보호막으로 사용한 경우에는 박막 형성 직후 소자에 영향을 주어 수축 현상이 관측되었고, 그 이후의 보호막 특성도 우수한 결과를 나타내지는 못하였다. SiO<sub>2</sub>를 초기의 보호막으로 제작한 소자의 경우에는 보호막 형성 초기의 수축 현상은 UV 경화용 고분자 수지보다 적게 나타났으나, 시간이 경과하면서 SiO<sub>2</sub> 박막 내에 있는 산소가 OLED 소자 내로 침투하여 보호막 특성을 전혀 갖지 못하고 있다. Si가 높은 비율로 조성된 SiN<sub>x</sub>를 첫 번째 보호막으로 제작한 소자는 우수한 보호막 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 따라서 OLED 소자 위에 첫 번째 보호층으로 SiN<sub>x</sub>를 형성하고 그 위에 고분자 수지/Al/고분자 수지의 구조로 보호막을 형성하여 소자를 제작하였다. 그 결과 발광 효율은 초기 13 lm/W, 수명 2,000 시간 정도로 금속 캡슐을 사용하여 제작한 OLED 소자의 95 % 정도의 특성을 가지는 소자를 제작할 수 있었다. 따라서 박막을 사용하여 OLED 소자의 보호막으로 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2006년도 대전대학교 학술연구비지원에 의한 것임.

### 참고 문헌

- [1] Z. Y. Xie and L. S. Hung, "High contrast organic light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 7, p. 1207, 2004.
- [2] C. N. Li, A. B. Djuricic, C. Y. Kwong, Y. K. Chan, and S. Y. Liu, "Indium tin oxide surface treatments for improvement of organic light-emitting diode performance", *Applied Physics A*, Vol. 80, p. 301, 2005.
- [3] C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, and R. Martel, "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, p. 183104, 2006.
- [4] C. H. Lee, Y. K. Lee, S. M. Lee, S. H. Ju, E. J. Lee, Y. M. Choo, K. C. Park, and J. Jang, "A hybrid encapsulation method for OLED", *SID '04 Digest*, p. 715, 2004.
- [5] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik, "Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, p. 223503, 2005.
- [6] 김광호, 이주원, 김영철, 주병권, 김재경, "유기 EL 보호층으로 적용하기 위한 무기 복합 박막의 투습율 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 4호, p. 432, 2004.
- [7] 주성후, "유기EL 패널 및 그 제조방법", 일본특허, 특허출원공개번호 2002-373778, 2002.