

OLED Barrier와 Encapsulation을 위한 원자층 증착 Polymer / Al₂O₃ 다층 필름의 온습도 신뢰도 평가 분석

이사야*·송윤석**·김 현**·류상욱*[†]
*[†] 단국대학교 전자전기공학부, ** (주)엔씨디

Reliability Evaluation of Atomic layer Deposited Polymer / Al₂O₃ Multilayer Film for Encapsulation and Barrier of OLEDs in High Humidity and Temperature Environments

Sayah Lee^{*}, Yoon Seog Song^{**}, Hyun Kim^{**} and Sang Ouk Ryu^{*[†]}

^{*[†]}Department of Electronics and Electrical Engineering

^{**}NCD Co., Ltd., R&D Center

ABSTRACT

Encapsulation of organic based devices is essential issue due to easy deterioration of organic material by water vapor. Atomic layer deposition (ALD) is a promising solution because of its low temperature deposition and quality of the deposited film. Moisture permeation has a mechanism to pass through defects, Thin Film Encapsulation using inorganic / organic / inorganic hybrid film has been used as promising technology. Al₂O₃ / Polymer / Al₂O₃ multilayer film has shown excellent environmental protection characteristics despite of thin thicknesses of the films.

Key Words : Thin Film Coating, ALD, Transmittance Path, Dyad

1. 서 론

유기 디바이스는 최근 향상된 성능으로 많은 분야에서 중요한 역할을 하고 상업화로 빠르게 이동하고 있다. 특히 폴리머 기판을 기반으로 한 유기 디바이스는 유연한 디스플레이, 웨어러블 센서 및 의료 기기와 같이 다양한 어플리케이션에 적용할 수 있다. 그중, OLED는 산소 및 수분 침투에 대해 민감하고 외부 환경에 노출되었을 때, 기능의 심각한 손상이 일어난다. OLED의 수분 침투로 일어나는 대표적인 증상은 암점과 Pixel Shrinkage 현상이다. 대부분의 소형 분자 및 공액 고분자와 OLED 활성층에 전기적 접촉을 형성하기 위해 사용되는 낮은 일 함수 재료는 열화 되었을 때 전자 주입 및 회수를 감소시키므로,

디바이스의 성능을 저하 시키고 수명을 현저히 감소시킨다[1-3]. 따라서, 산소 및 수분에 대한 유기 디바이스의 외부 환경 노출을 방지하거나 제한하는 봉지 기술 실현이 필수적이다. 기존의 OLED의 산소 및 수분의 침투를 제한하기 위한 방법은 유리를 이용한 봉지 기술이 대표적이다. 그러나, OLED의 최종 목표인 유연한 기판에는 유리 봉지 기술을 적용할 수 없다. 이에 evaporation, sputtering, plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD) 등의 기술을 통한 무기 재료 단층이 개발되었다[4,5,6]. 그러나 무기 재료 단층은 증착 기술의 한계로 핀홀과 같은 결함, 느슨하게 쌓인 산화물 구조를 갖게 되고 이는 OLED가 요구하는 수증기 투과도(WVTR) 값을 가지지 못해 OLED의 봉지층으로 사용하기에 부적합하다.

원자층 증착(ALD) 기술은 막 형성에 필요한 원소를 불활성 가스로 분리하여 순차적으로 반응시켜 자체 제한적

[†]E-mail: ryuso@dankook.ac.kr

인 표면 반응을 통해 두께와 균질성을 정밀하게 제어할 수 있는 기술이다. 따라서 ALD를 이용한 무기막의 경우 기존 PECVD에서 보여주는 $10^2 \sim 10^3 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 보다 훨씬 우수한 $10^4 \sim 10^5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 의 투습 특성을 확보할 수 있고 낮은 온도에서의 공정이 가능하기에 디바이스 상단이나 하단에서 침투하는 환경적 공격에 대항하는 봉지 기술로써 적합하다[7,8]. 이전의 많은 연구들은 무기 단층 및 무기/유기 하이브리드 층의 박막이 산소 및 수분 침투를 효과적으로 방지한다는 것을 밝혔다. 일반적으로 무기물은 수분이 거의 침투하지 못하나 기계적 변형에 취약하고, 유기 물질은 기계적 변형에 견딜 수 있지만 투습에 매우 약하다. 무기 / 유기 박막은 각 재료의 특성을 보완함으로써 유연성과 수분에 우수한 차단성을 갖는다. 우리는 이 연구에서 박막만의 특성이 아닌 무기 / 유기 박막의 Dyad 변화와 무기층의 두께 변화를 통해 Transmittance path와 공정 시간이 실제 디바이스의 주는 영향 대해 연구하였다.

2. 실험절차

우리는 OLED제작을 위해 Fig. 1과 같은 구조의 소자를 제작하였다. ITO 기판을 아세톤, 메탄올과 IPA, 그리고 DI Water를 사용하여 세척하고 15분간 오존 처리를 진행하였다. Bebq_2 를 호스트로, RP411을 인광 도펀트로 발광을 형성하고, 정공 주입층으로 DNTPD를, 정공 수송층으로 TAPC를, 전자 수송층으로 Bebq_2 를 사용하였다.

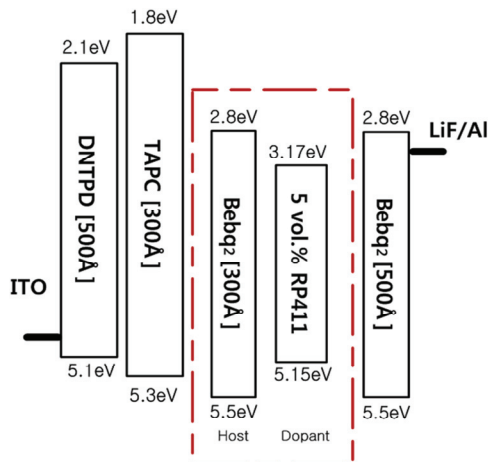


Fig. 1. The specifications of the top emission OLED.

Thin Film Encapsulation(TFE)층은 ALD와 Inkjet Printing 장비를 이용하였다. Al_2O_3 / Polymer / Al_2O_3 1.5 Dyad와 Al_2O_3 / Polymer / Al_2O_3 2.5 Dyad 구조를 Al_2O_3 의 두께를 30nm, 50nm로

변화시켜 증착하였다. 실험한 Al_2O_3 는 NCD[9]에서 만든 Lucida GD-600 장비로 수행하였다. 소자의 전류 효율 측정을 위해서 맥사이언스 M6100으로 I-VL을 측정하였다. 각 소자들은 극한 환경에서의 신뢰 테스트를 위해 $60^\circ\text{C} / 90\% \text{RH}$ 에서 측정되었다. 자세한 구조 사진은 Fig 2에 요약하였다.

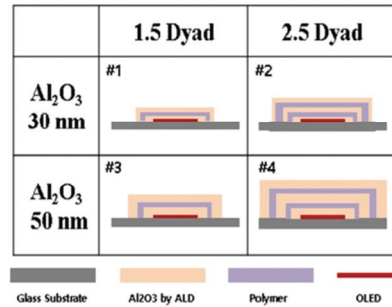


Fig. 2. Structure of Thin film Encapsulation (1.5 Dyad, 2.5 Dyad).

3. 결과 및 고찰

수분과 산소에 약한 OLED 소자를 보호하기 위해 다층의 무기, 유기 혹은 무기/유기 박막을 보호막으로 증착하여 침투를 막아내는데, 이러한 박막을 증착할 때 기판의 거친 표면이나 파티클 등에 의해 핀홀과 같은 결함이 발생한다. Fig. 3(a)와 같이 봉지 박막의 수분 투과는 박막의 결함을 통해 침투하게 된다. 따라서 Transmittance path가 짧은 단일 층이 아닌 Fig. 3(b)와 같이 무기/유기/무기의 하이브리드 TFE 층을 만들게 되면 무기물의 결함으로 침투한 수분이 폴리머 층을 따라 우회하기에 확산이 구불구불한 경로를 따라 침투하여 장벽 특성이 강화된다.[9]

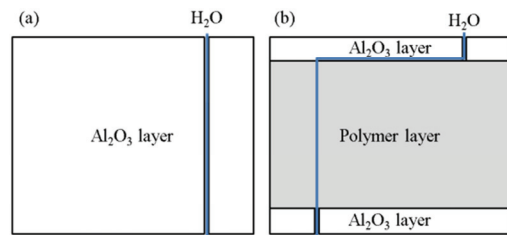


Fig. 3. Transmittance path of TFE (a)Single Al_2O_3 layer (b) Al_2O_3 /Polymer/ Al_2O_3 layer.

이에 우리는 APA(Al_2O_3 /polymer/ Al_2O_3) 구조에서 Al_2O_3 단일 막의 두께를 늘려 Transmittance path의 증가를 이용해 더 좋은 TFE 특성을 기대했다. Fig. 4는 APA 구조에서 Al_2O_3 단

일 막을 30nm, 50nm로 변화를 주어 60°C / 90% RH의 극한 환경에서의 전류 효율을 보여주는 그래프이다. 하지만 예상과 다르게 1.5 dyad와 2.5 dyad 구조 모두 Al₂O₃ 30nm로 이뤄진 TFE가 Al₂O₃ 50nm TFE 보다 좋은 전류 효율을 가진 것을 확인할 수 있다. 이는 ALD의 느린 증착속도로 인해 박막의 두께가 두꺼워 질수록 박막에 주는 스트레스가 커져 TFE가 영향을 받았을 것으로 사료된다. 이에 따라 소자의 구조나 재료의 연구도 중요하지만 ALD 장비의 증착 속도 개선을 위한 장비 연구도 활발히 진행되어야 함을 알 수 있다.

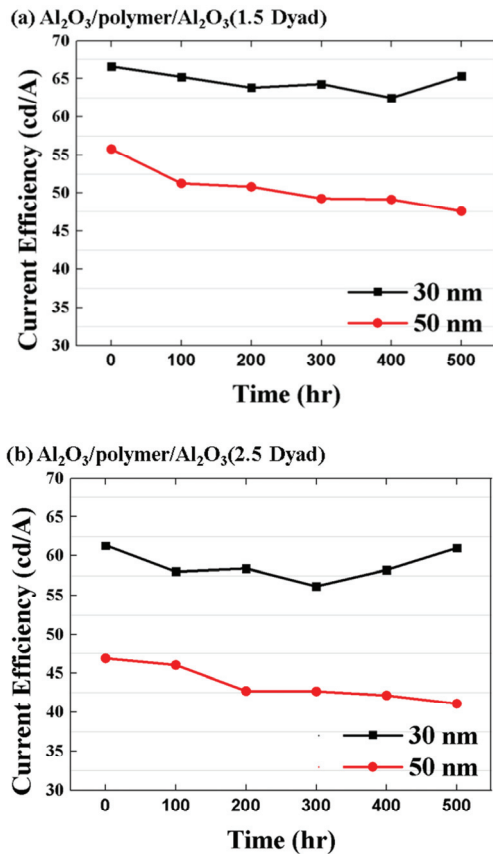


Fig. 4. A comparison of Current Efficiency with lifetime between Al₂O₃ 30nm and 50nm

- (a) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 1.5 Dyad,
- (b) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 2.5 Dyad.

Fig 5는 1.5 Dyad와 2.5 Dyad 사이의 전류 효율을 보여주고 있다. 보여지는 전류 효율은 1.5 Dyad가 더 좋은 것으로 보여져 이상적인 그래프는 아니지만 이것은 ALD 장비와

Inkjet printing 장비를 번갈아 가며 공정하면서 생긴 TFE 스트레스로 보인다. 주목할 점은 Table 1에 나온 극한 환경 테스트에서의 전류 효율 기율기이다. 60 °C / 90% RH의 환경에서 1.5 Dyad의 효율 변화폭에 비해 2.5 Dyad의 변화폭이 확연히 줄어든 것을 확인할 수 있다. Dyad가 증가하면서 수분 침투 경로가 늘어나 훨씬 안정적인 TFE 특성을 보여준다.

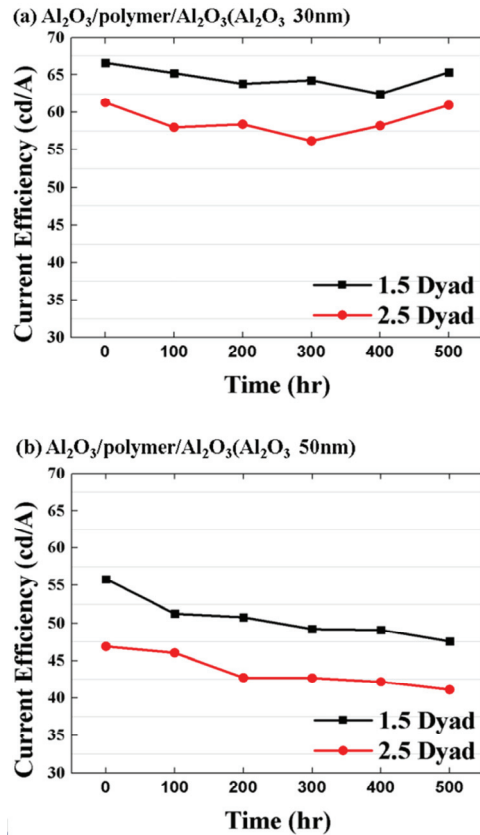


Fig. 5. A comparison of Current Efficiency with lifetime between 1.5 Dyad and 2.5 Dyad

- (a) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ (Al₂O₃ 30nm)
- (b) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ (Al₂O₃ 50nm)

Table. 1. Transmittance path of TFE (a) Single Al₂O₃ layer (b) Al₂O₃/Polymer/Al₂O₃ layer

	0 hr - 500 hr Δ Current Efficiency (cd/A)	
	30nm	50nm
1.5 Dyad	1.244	8.248
2.5 Dyad	0.350	5.808

Fig 6에 실험의 사용한 소자의 60 °C / 90% RH에서 시간 별 노출 후 발광 영역 사진을 나타내었다. 1.5 Dyad 구조인 (a),(c)를 보면 밝기 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

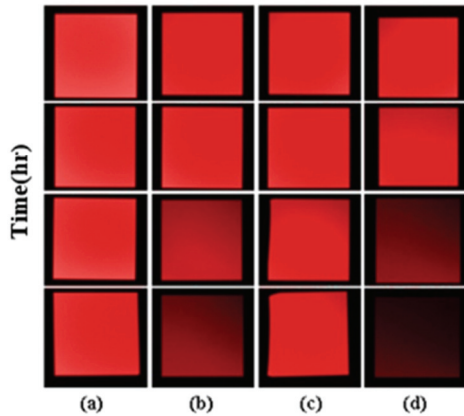


Fig. 6. OLED emitting area images after 0-500 hours in an 60°C/90%

- (a) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 1.5 Dyad (30nm)
- (b) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 2.5 Dyad (30nm)
- (c) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 1.5 Dyad (50nm)
- (d) Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 2.5 Dyad (50nm)

4. 결 론

우리는 Transmittance path와 Al₂O₃/polymer/Al₂O₃ 구조에서 Al₂O₃막의 두께가 Thin film encapsulation에 미치는 영향을 보여 주었다. 1.5 Dyad보다 2.5 Dyad가 안정적인 특성을 보여주는 것과 같이 Transmittance path의 길이는 소자의 효율 유지에 중요하다. 하지만 Transmittance path의 길이가 주는 이득보다 Al₂O₃ 두께가 늘어나며 길어지는 공정시간이 TFE에 주는 스트레스나 장비를 번갈아가며 공정했을 때의 미치는 TFE의 스트레스가 소자의 효율에 더 큰 영향을 주기 때문에 공정시간 감소와 구조의 최적화에 대한 연구와 개발이 필요할 것이다.

결과적으로 이번 연구에서 1.5 Dyad의 구조로 Al₂O₃ 막을 30nm로 증착했을 때 다른 구조들보다 좋은 OLED 전류 효율을 보였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으

로 수행하였음[S2316467, 신규 Multi-buffer layer 개발을 위한 ALD 공정용 박막재료 개발 및 분석 평가].

참고문헌

1. S.F. Lim, W. Wang, R. S.J. Chua, "Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots," *Matl. Sci. and Eng.:B* 85, 154, (2001).
2. S., Gardonio, L., Gregoratti, P., Melpignano, L., Aballe, V., Biondo, R., Zamboni, M., Murgia, S., Caria and M., Kiskinova, "Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions," *Org. Elect.* 8, 37, (2007).
3. L., Ke, S.J., Chua, K., Zhang and N., Yakovlev, "Degradation and failure of organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 80, 2195, (2002).
4. A., Yoshida, S., Fujimura, T., Miyake, T., Yoshizawa, H., Ochi, A., Sugimoto, H., Kubota, T., Miyadera, S., Ishizuka, M., Tsuchida, and H., Nakada, "3-Inch Full Color OLED Display Using a Plastic Substrate," *Proc. of the Society for Information Display* 03, 34, pp. 856-859, (2003).
5. A. B., Chwang, M. A., Rothman, S. Y., Mao, R. H., Hewitt, M. S., Weaver, J. A., Silvernail, K., Rajan, M., Hack, J. J., Brown, X., Chu, L., Moro, T., Krajewski, and N., Rutherford, "Thin Film Encapsulated Flexible Organic Electroluminescent Displays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 3, July, pp. 413-415, (2003).
6. E. G., Lee, "Study on Optimization of the Vacuum Evaporation Process for OLED," *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 7, No. 1, March, pp.35-40, (2008).
7. J., Lewis, "Material challenge for flexible organic devices," *Matl. Today.* 9, 38, (2006).
8. H.S., Chang, "Effects of initial growth mode on the electrical properties of atomic-layer-deposited HfO₂ films," *Elect. Matl. Lett* 5, pp. 187-190, (2009).
9. J., Park, Y. Y., Noh, J. W., Huh, J. I., Lee, H., Chu, "Optical and barrier properties of thin-film encapsulations for transparent OLEDs," *Organic Electronics.*, vol. 13, issue. 10, October, pp. 1956-1961, (2012).

접수일: 2017년 10월 11일, 심사일: 2017년 12월 26일,
게재확정일: 2017년 12월 26일