반도체디스플레이기술학회지 제16권 제1호(2017년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 1. March 2017.

OLED의 Barrier와 Encapsulation을 위한 원자층 증착 기술로 공정된 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 다층 필름

이사야*·송윤석**·김 현**·류상욱*†
*†단국대학교 전자전기공학부, **㈜엔씨디

Characterization of ALD Processed $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ Multilayer Films for Encapsulation and Barrier of OLEDs

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. Thin layer of encapsulation film is required to preserve transparency yet protecting materials in it. Atomic layer deposition(ALD) is a promising solution because of its low temperature deposition and quality of the deposited film. Al_2O_3 or $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ multilayer film has shown excellent environmental protection characteristics despite of thin thicknesses of the films. $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ multilayer and 1.5 dyad layer of Al_2O_3/polymer/Al_2O_3 deposited by ALD was measured to have water vapor transmittance rate(WVTR) well below the detection limit(5.0 x 10-5 g/m^2 day) of MOCON Aquatran 2 equipment.

Key Words : Thin Film Coating, ALD, WVTR, TEM, Light Transmission

1. 서 론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 상용화되어 널리 사용되고 있다. 대중적인 OLED는 유리와 같이 딱딱한 물질을 기판으로 사용하고 있다. OLED가 다음 단계로 발전 가능하기 위해서는 유연한 기판을 사용해야 하고 휘어지는 유기발광재료를 필요로 한다. 그러나, 유기 물질은 쉽게 산화되고, 수분과 산소에 민감하므로 외부 환경에 노출 될 때, 기능의 심각한 손상이 예상된다. OLED의 수분 침투로 인한 손상의 전형적인 증상은 암점이다. 이러한 것들은 OLED의 발광 기능이 제 역할을 하지 못하게 한다 [1-3]. 이러한 장애물을 극복 할 수 있는 유일한 방법은 OLED의 안정적인 박막 봉지 기술의 실현이다.

†E-mail: ryuso@dankook.ac.kr

OLED 활성층에서의 수분/산소의 침투를 방지하기 위한 시도는 많이 이루어져 왔다. 일반적으로 사용된 접근 방법은 유리를 이용한 봉지층 이였다. 그러나, 유리 봉지층은 유연한 기판에는 적용할 수 없다. 유연한 기기를 위해 가능한 봉지 방법으로는 무기 재료를 봉지층에 적용할때 충분히 얇게 만들어서 무기층의 휨성을 증가시키는 방법이 있다. 무기 단층 [4,5], 무기 나노 라미네이트층 [6,7] 및 유기-무기 하이브리드층 [8,9] 등이 봉지층으로 사용하기 위해 개발 되었다. 그러나 위의 무기 재료층은 진공 증착 기술의 한계로 인해 핀홀과 같은 결함을 갖는 경향이 있다. 또한, 수증기 투과도(WVTR)값 역시 OLED의 봉지 층으로 사용하기에는 부적합하다.

원자층 증착(ALD) 기술은 기계적인 구부림을 견딜 수 있을 정도로 얇은 박막을 구성할 수 있을 뿐만 아니라 10^{-6} g/m^2/day 이하의 수증기 투과도(WVTR)를 유지하는 무기 코팅 층을 얻을 수 있다 [10,11]. 이번 연구에서는 폴리

머 물질 상단이나 하단에서 침투하는 환경적 공격에 대항하여 서로 다른 봉지 구조로 접근하였다. 얇은 단일 Al_2O_3 층은 상부 봉지 층을, $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층은 폴리머 기판으로부터의 하부 봉지 층으로 조사하였다. 상단의 단일 Al_2O_3 층은 OLED에서의 빛 투과도를 고려하여 단일층으로 선택하였다.

2. 실험절차

세 개의 다른 기판이 이 연구에 사용 되었다. 실리콘 기판은 ALD의 사이클 당 증착 속도를 알아내기 위해, 유리 기판은 광 투과율을 위해 사용 되었다. 유리와 실리콘 기판은 15분간 오존 처리를 한 후, 아세톤과 IPA, 그리고 DI Water를 사용하여 세척했다. ALD 공정은 WVTR과 TEM를 측정하기 위해 PEN 기판으로 진행하였다. PEN 기판은 초기에 정전기로 인한 미세 파티클 부착을 방지하기 위해 글로브 박스에서 제작 되었다. 트리메틸-알루미늄 ($TMA,Al(CH_3)_3$)은 Al_2O_3 증착 을 위해, 그리고 티타늄 염화탄소($TiCl_4$)는 TiO_2 증착을 위해 각각의 증착 소스로 사용하였다. 그리고 H_2O 가 반응 가스로 사용되었다. 증착은 95°C에서 $7x10^{-3}$ torr의 기본 압력으로 시행하였다. 증착하는 동안 $TiCl_4$와 TMA의 펄스 시간은 각각 0.2초, 0.5초, 1.0초로 변화를 주었다. N_2 퍼지 시간은 10초로 유지하였다. 실험한 Al_2O_3와 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$는 NCD㈜에서 만든 Lucida GD-600 장비로 수행하였다. 증착 된 층의 두께는 Woollan M2000D 분광 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 증착속도는 펄스 시간을 0.5초로 고정하였을때 싸이클당 0.93Å (cycle for Al_2O_3)와 0.65Å(cycle for TiO_2)로 측정되었다. 각 펄스 시간에 따른 자세한 증착속도는 Table 1에 요약 하였다.

Table 1. Deposition rate/cycle of Al_2O_3 and TiO_2 thin film

Deposition Rate (Å/cycle)		
Pulse time (sec)	Al_2O_3	TiO_2
0.2	0.7	0.56
0.5	0.93	0.65
1.0	1.06	0.72

광 투과도 스펙트럼은 Optizen 2120UV를 이용 300~800nm의 파장 범위에서 조사하였다. 코팅된 층의 단면도는 전계 방출 투과 전자 현미경(FETEM)으로 검사하였다. TEM으로 분석하기 전에 Helios nanolab사의 집속 이온빔(FIB)를 사용하여 코팅된 샘플을 절개하였다. 수증기 투과도(WVTR)는 MOCON Aquatran 2를 사용하여 40°C, 100%의 습도에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

산소와 물의 확산은 주로 과도(transient)상태와 정상(steady-state)상태에 기초하여 투과 과정이 제어된다. 재료 특성의 관점에서 투과는 박막의 밀도와 강한 연관성이 있다 [12]. 굴절률은 박막재료의 밀도를 나타내는 물리적 요소 중의 하나이다. 농축된 물질은 빛을 느리게 전달하고 재료의 굴절률을 크게 만든다.

Fig. 1은 Al_2O_3와 TiO_2 박막의 펄스 시간에 따른 계산된 굴절률을 보여준다. 0.5초의 펄스 시간일 때 굴절률이 가장 크고 이 결과는 0.5초의 퍼지 시간이 농축된 박막을 위한 최적의 공정 조건이라는 것을 보여준다.

봉지물질은 반드시 높은 빛 투과율 특성을 가져야 한다. 만약 전면 발광 OLED 구조라고 했을 때 생성된 빛은 보는 사람의 눈에 도달하기 위해 상층 봉지층을 통과해야만 한다 [13]. 일반적으로, 90%이상의 투과율을 필요로 한다.

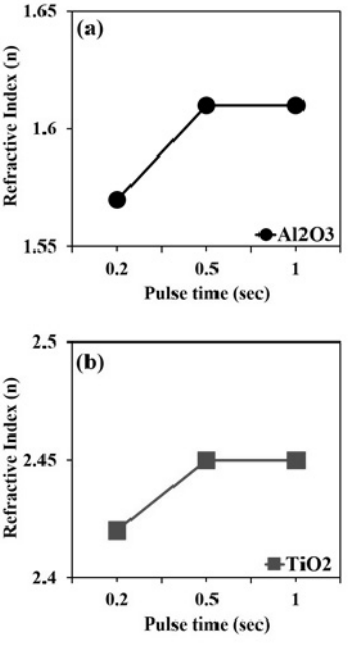

Fig. 1. Refractive index vs. Pulse time of cyclic deposition (a) Al_2O_3 (b) TiO_2.

Fig. 2는 가시광선 범위 내의 빛의 투과율을 나타낸다. 10~50nm의 두께 범위에서의 Al_2O_3 박막의 투과율은 95% 이상을 나타냈다. 두께가 5nm인 TiO_2 박막의 경우, 340nm의 파장대 이상에서 90% 이상의 투과율을 보여주었다. 그러나, 10nm 이상의 두꺼운 TiO_2 필름의 투과율은 400nm

파장 대에서 크게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 400nm 근처의 파장은 RGB 스펙트럼 사이에서 파란색에 해당하므로 이 파장대에서의 빛 투과율 확보는 매우 중요하다. Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층(30-5-30nm)구조는 전면 발광 OLED 구조의 봉지 필름에서 90% 이하의 불만족스러운 투과도를 보여준다.

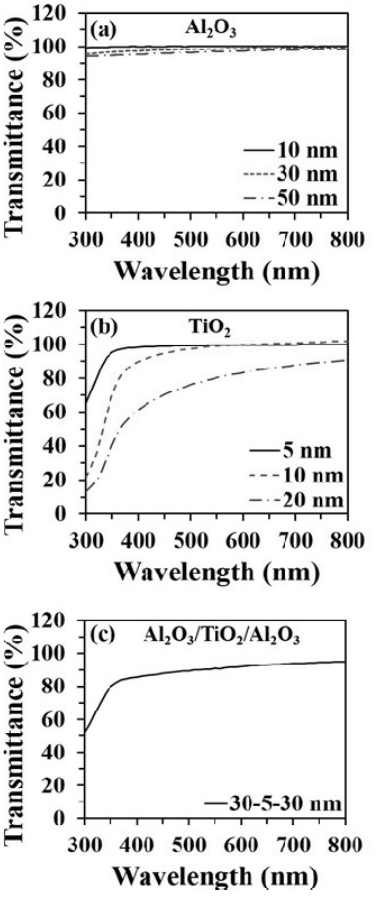

Fig. 2. Optical transmittance of the deposited films (a) Al_2O_3(10 ~50nm) (b) TiO_2 (5 ~ 20nm) and (c) Al_2O_3 (30nm)/TiO_2(5nm)/Al_2O_3(30nm) multilayer film.

봉지 필름의 주 목적은 유기물질 기반의 소자를 환경으로부터 보호하는 것이다. 가장 치명적인 물질은 공기 중의 수증기이다. 소자를 보호하는 능력을 보여주는 표준 측정 단위는 WVTR이다. OLED 산업의 경우, 봉지 필름에 필요한 산업 표준의 기준은 10^{-6} g/m^2/day 미만이다. WVTR는 광 투과도 측정에 사용된 샘플의 봉지 능력을 시험하기 위해 측정 하였다. Fig. 3은 각 박막의 대한 WVTR의 값을 나타낸다. 필름은 실제로 사용될 유연한 기기를 고려하여 PEN 기판에 코팅하였다. Al_2O_3 두께가 증가할수록 WVTR의 값이 감소하는 것 볼 수 있다. Al_2O_3가 50nm의 두께일 때 WVTR의 값이 $7.0x10^{-4}$ g/m^2/day 로 가장 낮았다. 이 값은 여전히 실제 소자에서 필요로 하는 WVTR 보다 훨씬 크다. 일반적으로, 소자에서의 봉지구조는 무기/폴리머의 적층필름 구조로 설계된다. 폴리머 필름은 표면의 불필요한 입자를 덮어서 평탄화하는 목적으로 사용된다. 적층의 한 세트는 dyad 라고 부른다.

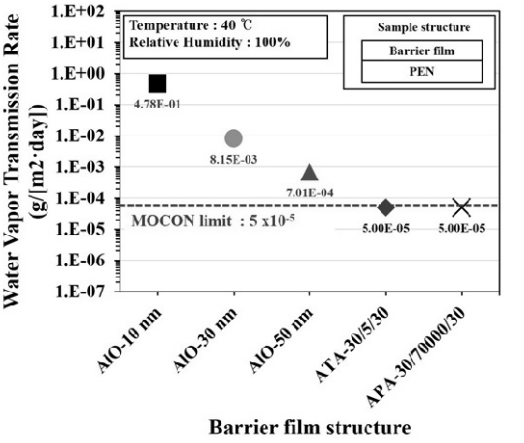

Fig. 3. Water vapor transmittance rate of each film (AIO and ATA represents Al_2O_3 and $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ multilayer, respectively. APA represents Al_2O_3/polymer/ Al_2O_3 multilayer).

Fig. 3의 Al_2O_3(50nm)/polymer(7um)/Al_2O_3(50nm)의 구성, 즉 1.5 dyad 필름은 측정 한계의 WVTR 값을 보여 주었다. MOCON Acuatron 2는 $5x10^{-5}$ g/m^2/day 의 측정 한계를 가지고 있고 포인트를 넘어선 특성은 검출할 수 없다. 30nm/5nm/30nm 및 50nm/5nm/50nm의 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층도 측정 하였는데, 두 적층막 모두 필름이 나타낼 수 있는 WVTR의 검출 한계 값인 $5x10^{-5}$ g/m^2/day 를 나타내었다. 그러나 Fig. 2(c)에서 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층 필름은 청색 주 파장에 가까운 파장인 300~400nm에서 낮은 투과율을 보여 주었다. 그러므로 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층 필름은 전면 발광 OLED의 상부 봉지 필름으로는 적절하지 않다. 그러나, 이 적층 필름은 폴리머 기판 및 OLED 소자의 하부에 봉지 필름의 우수한 후보자가 될 수 있다.

Fig. 4에는 30nm/5nm/30nm 두께의 $Al_2O_3/TiO_2/$ Al_2O_3 적층으로 증착된 박막의 FETEM 사진을 보여준다. 이 사진은 WVTR의 측정에 사용 된 샘플과 동일한 샘플로 촬영하였다. 샘플은 TEM 측정 이전에 전자집속이온빔(FIB)을 이용해 절개 하였다. Fig. 4(a)에 보면 적층의 필름 두께가 Table

1에 나와 있는 증착 속도에 기초하여 계획된 목표 두께로 정확히 일치하는 것을 알 수 있다. 원소 성분 분석 또한 FETEM 장비에 부착 된 에너지 분산 분광기(EDS)를 이용하여 측정하였다. Fig. 4(b)에서, 적층 필름의 각 요소는 각각 다른 색으로 도시화 되었다. 알루미늄, 티타늄, 산소와 탄소 원소를 검출하였고 각각 도시화 되었다. 앞의 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구에 사용된 ALD 기술은 매우 정확한 방식으로 수행되었음을 확인할 수 있었다.

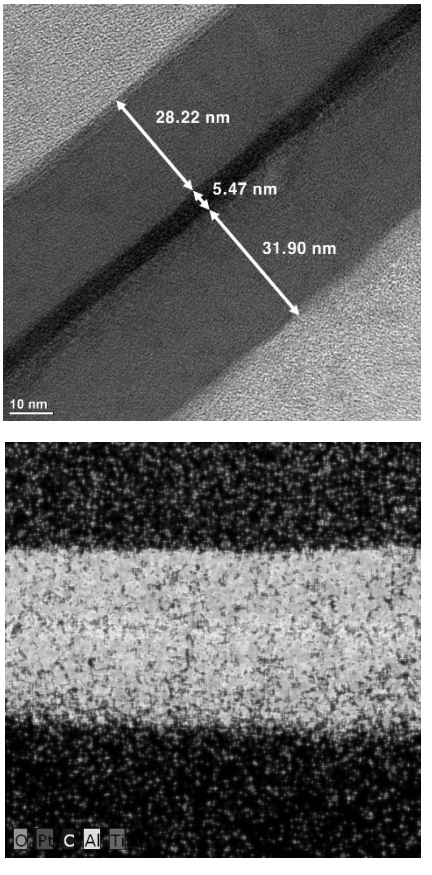

Fig. 4. (a) Field emission TEM image of $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ multilayer deposited with 30nm/5nm/30nm thicknesses (b) Energy dispersive spectroscopy(EDS) analysis of each layer.

4. 결 론

우리는 ALD 기술에 의해 증착된 필름이 OLED 기기에 가장 적합한 봉지 필름이 될 수 있음을 보여 주었다. Al_2O_3와 TiO_2의 각 사이클에 대한 증착 속도가 필름의 굴절률과 관련이 있었다. Al_2O_3 필름이 모든 가시 파장 범위에서 90%이상의 높은 광 투과율 특성을 보여주었다. 그러나 TiO_2 필름은 400nm 파장 대에서 낮은 투과율 특성을 가졌다. 결과적으로 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층 필름은 400nm 의 파장 범위 아래에서 낮은 투과율 특성을 보였다. $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층을 직접적인 광 진행 경로가 아닌 하부 봉지막으로 사용할 수 있다. $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ 적층은 MOCON Aquatran 2으로 한계 측정값을 넘어선 WVTR 값을 측정할 수 있었다.

Al_2O_3/polymer/Al_2O_3를 구성해 1.5 dyad를 적층 하는 경우의 Al_2O_3 막도 측정 한계 이하로 측정되었다. 전자집속이온빔으로 절개한 단면을 FETEM으로 분석하였을 때 증착된 각층의 필름은 정확한 물리적 두께를 가지고 있었다. FETEM에 부착된 EDS 장비로 분석하였을때 역시 설계되었던 구성 요소를 정확히 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였음[S2316467,신규 Multi-buffer layer 개발을 위한 ALD 공정용 박막 재료 개발 및 분석 평가].

참고문헌

1. S.F. Lim, W. Wang, R. S.J. Chua, *Matl. Sci. andEng.:B* **85**, 154 (2001).
2. S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria and M. Kiskinova, Org. Elect. 8, 37 (2007).
3. L. Ke, S.J. Chua, K. Zhang and N. Yakovlev, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2195 (2002).
4. P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, M.D. Groner, and S.M. George, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 031915 (2006).
5. P. Mandlok, J. Gartside, L. Han, I.C. Cheng, S. Wagner, J.A. Silvernail, R.Q. Ma, M. Hack, and J.J. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103309 (2008).
6. J.H. Choi, Y.M. Kim, Y.W. Park, T.H. Park, J.W. Jeong, H.J. Choi, E,H, Song, J.W. Lee, C.H. Kim, and B.K. Ju, *Nanotechnology.* **21**, 475203 (2010).
7. J. Meyer, D. Schneidenbach, T. Winkler, S. Hamwi, T. Weimann, P. Hinze, S. Ammermann, H.H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, *Org. Elect. and Photo.* **2**, 157 (2009).
8. M.S. Weaver, L.A. Michalski, K. Rajan, M.A. Rothman, J.A. Silvernail, J.J. Brown, P.E. Burrows, G.L. Graff, M.E. Gross, P.M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. Zumhoff, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2929 (2002).

9. Y.C. Han, E. Kim, W. Kim, H.G. Im, B.S. Bae, and K.C. Choi, *Org. Elect.* **14**, 1435 (2013).
10. J. Lewis, *Matl. Today*. **9**, 38 (2006).
11. H.S. Chang, *Elect. Matl. Lett* **5**, 187 (2009).
12. G.L. Graff, R.E. Williford, and P.E. Burrows, *J. of Appl. Phys.* **96**, 1840 (2004).
13. K. Hong and J.L. Lee, *Elect. Matl. Lett* **7**, 77 (2011).

접수일: 2017년 2월 6일, 심사일: 2017년 3월 20일,
게재확정일: 2017년 3월 20일