

# 유기소자의 신뢰성에 영향을 주는 유해 자외선을 차단하기 위한 ALD기반 기능성 브래그반사경 구조

김현우\*·이형준\*·장승미\*·윤형준\*·이도균\*·이용민\*·박상연\*·정지훈\*·임석준\*·권정현\*\*\*  
\*선문대학교 나노과학과, \*\*†선문대학교 디스플레이반도체공학과

## ALD-based Functional Bragg Reflector Structure to Block Harmful Ultraviolet Rays that Affect the Reliability of Organic Devices

Hyeun Woo Kim\*, Hyeong Jun Lee\*, Seungmi Jang\*, Hyeongjun Yun\*, Dokyun Lee\*,  
Yongmin Lee\*, Sangyeon Park\*, Jihoon Jung\*, Seokjun Lim\* and Jeong Hyun Kwon\*\*\*†

\*Dept. of Physics & Nano science, Sunmoon University,

\*\*\*† Dept. of Display and Semiconductor Engineering, Sunmoon University

### ABSTRACT

To solve the reliability problem of organic devices that are often used outdoors, multifunctional gas barriers that block reactive gases such as moisture and oxygen and reflect harmful light such as ultraviolet rays are needed. In this study, ALD nanolaminate-based optically functional n-DBR was developed to overcome the poor gas permeability of polymer substrates and protect organic devices from harmful light. n-DBR not only achieved a WVTR of  $8.76 \times 10^{-6}$  g·m<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup>, but also showed a visible light transmittance of 94.3% and an ultraviolet ray blocking ability of 2.67%. In particular, n-DBR based on a nanolaminate structure maintained its permeability characteristics even in a high temperature and high humidity environment despite being used as a layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This functional barrier Structure can not only be used as a functional encapsulation barrier for the reliability of organic devices, but can also be used as a tinting film for vehicles.

**Key Words** : Distributed Bragg reflector, Atomic layer deposition, Ultraviolet, Gas diffusion barrier, Organic electronics

### 1. 서 론

유기 발광 다이오드, 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터 등 유기전자소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 유기소자는 뛰어난 소자효율을 보여주지만 심각한 환경 신뢰성 문제를 안고 있다. 환경 신뢰성 문제는 대부분 반응성 가스, 자외선 및 열과 관련된다[1-3]. 이러한 신뢰성 문제를 해결하려면 이러한 요소를 차단해야 하지만, 환경적 요인과 관련된 신뢰성 문제는 아직 해결

되지 않았다. 따라서 기능적으로 외부 환경에 맞춤형된 다기능성 박막 봉지 기술이 개발되어야 한다.

우리 연구진은 기존에 자외선 노출로 인한 유기전자소자의 수명 및 효율 저하를 고려하여, 고굴절의 황화아연(ZnS) 박막 과 저굴절의 불화리튬(LiF) 박막을 교대로 적층한 분산 브래그 반사체(Distributed Bragg Reflector, DBR) 구조 기반의 기능성 봉지막을 개발한 바 있다[4]. 그러나 열 증착법으로 제작한 ZnS 및 LiF로 구성된 DBR은 막 자체에 결함과 핀홀이 많아 가스 배리어 성능이 좋지 않았고 기계적 및 환경적으로 그 특성이 좋지 못했다. 또한 가시광선 투과율이 80% 미만으로 낮아 유기소자의 광효율 측

†E-mail: love6539@sunmoon.ac.kr

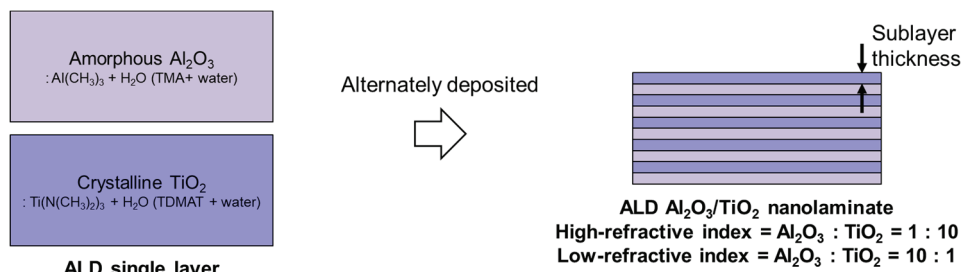


Fig. 1. ALD process for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  to fabricate nanolaminate-based high and low refractive index films.

면에서 활용하기에 어려움이 있었다. 따라서 유연한 유기 소자의 봉지막으로 사용하기 위해서는 얇고 디펙이 최소화된 박막이 필요하다.

원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)은 얇고 핀홀이 없는 박막을 제작하기 위해 가장 진보된 증착법으로 알려져 있다[5]. ALD의 증착 process는 1 cycle을 기준으로 유기금속 전구체를 주입하는 first step, 기판 표면에 주입된 전구체 분자들이 흡착된 후 흡착되지 못한 여분의 전구체를 외부로 퍼지시키는 second step, 유기금속 전구체와 반응을 위한 반응성 기체를 주입하는 third step, 잔여 반응성 기체 및 반응 부산물을 퍼지시키는 fourth step으로 구성된다. 이처럼, 기판 표면에서의 흡착 및 화학반응을 통해 박막을 제작하므로 원자층 단위로 층층이 쌓아 증착속도가 느리지만 고품질의 박막을 제작할 수 있다.

우리는 핀홀이 최소화된 박막들에 기반한 DBR을 제작하기 위해 ALD를 활용하였을 뿐만 아니라 매우 얇은 막들을 교대로 적층하는 증착구조인 nanolaminate 구조를 각각의 고굴절 및 저굴절 막을 제작하는데 활용하였다. ALD nanolaminate 구조는 ALD의 장점을 극대화하면서 기존 단일물질로만 구성된 박막의 배리어 및 기계적 특성의 한계를 개선할 수 있는 박막구조로 잘 알려져 있다[6,7]. 고굴절막은 높은 굴절률의  $\text{TiO}_2$ 와 저굴절률의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 두께 비를 10:1의 비율로 제작하여 고굴절 특성을 가지는 nanolaminate 구조로 제작하였고, 저굴절막은 저굴절률의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 고굴절률의  $\text{TiO}_2$ 를 10:1로 적용하여 저굴절 특성을 가지는 nanolaminate 구조로 제작하였다. 고굴절 nanolaminate 막 및 저굴절 nanolaminate 막을 묶어 하나의 pair로 구성하여, 여러 pair의 ALD nanolaminated DBR (n-DBR)을 제작하여, 광학적 및 배리어 관점에서 그 성능을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 박막 제작

Fig.1과 같이  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$  박막은 Thermal ALD 기술(NCD, Lucida D200)을 사용하여  $60^\circ\text{C}$ 의 챔버에서 증착하였

다. ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막은 trimethylaluminum 을 전구체로,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응물로 사용하여 증착되었다. ALD  $\text{TiO}_2$  박막의 경우  $60^\circ\text{C}$ 로 가열된 tetrakisdimethylaminotitanium을 전구체로 사용하고  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응물로 사용했다. ALD n-DBR은 광학 시뮬레이션에 기반하여  $\text{TiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  두께 비가 10 : 1인 고굴절 nanolaminate막과 저굴절 nanolaminate막으로 구성되어 제작하였다.

### 2.2 박막 분석

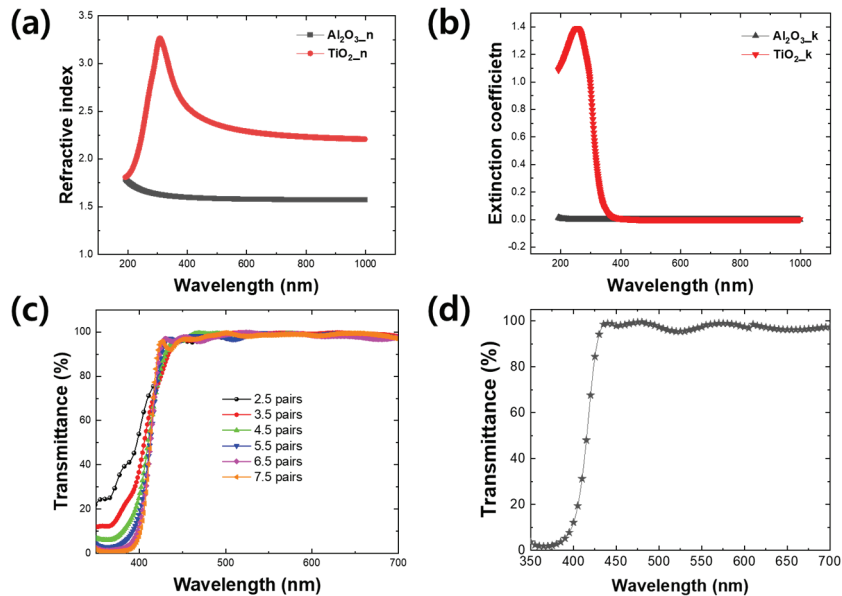
박막의 투과도를 측정하기 위해 UV-vis-NIR spectrophotometer(Shimadzu, UV-2600i)를 활용해 가시광 및 자외선 영역에서의 투과도를 측정하였다.

배리어 특성인 수분투습률을 측정하기 위해  $30^\circ\text{C}/90\%$  RH 조건에서 Ca test를 사용하였다. Ca 센서는 열 증착법을 이용하여 유리 기판 위에 패터닝된  $\text{Al}(100 \text{ nm})$  및  $\text{Ca}(250 \text{ nm})$  막을 순차적으로 증착한 Ca 센서 셀을 먼저 제작하고, 배리어 막을 코팅한 PET 필름을 UV 경화형 밀봉재(XNR5570, 일본)를 사용하여 Ca 센서 셀에 부착하여 Ca의 항온항습 환경에서의 저항변화를 실시간 측정하여 시간에 따른 Ca의 전도성 변화를 이용해 수분 투습률을 측정한다[8].

## 3. 결 과

### 3.1 투과도 측면 두께 최적화를 위한 광학시뮬레이션

유기소자의  $400 \text{ nm}$  이하의 자외선 (ultraviolet, UV) 파장을 차단시키기 위해 광학 시뮬레이션에 기반하여 두께를 최적화하였다. 높은 가시광 투과율과 높은 UV 반사율을 갖는 ALD n-DBR 구조를 얻기 위해 FDID 시뮬레이션(FDID Solutions 8, Lumerical Solutions, Inc.)을 사용하여 ALD n-DBR 을 구성하는 고굴절/저굴절 pair의 수와 두께를 설계했다. Fig 2a는 광학 시뮬레이션에 앞서 타원분광 측정법을 활용하여 DBR 제작에 사용될  $50 \text{ nm}$  두께의  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 파장별 굴절률 및 흡수계수를 측정하였다.



**Fig. 2.** (a) Refractive index and (b) extinction coefficient of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . (c) Transmittance spectra of the simulated ALD n-DBR with respect to the number of pairs. (d) Measured transmittance spectrum of the fabricated n-DBR.

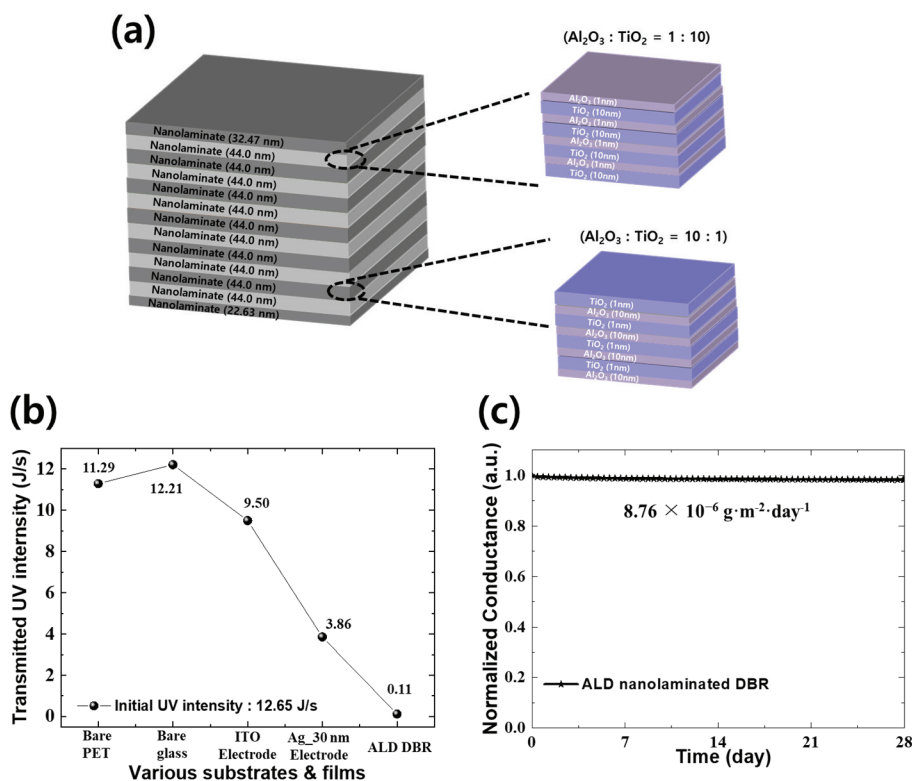
첫 번째로, 첫 번째 및 열세번째 고굴절 층의 두께는 가시광 영역에서의 투과도 ripple 제거를 위해 22.63 nm와 32.47 nm로 조정하였고, 두 번째부터 열두번째 층까지 모두 44.0 nm의 두께로 설정하였다[7]. 특히, DBR의 최외각 층은 상단과 하단이 10 nm 두께의  $\text{TiO}_2$ 를 형성하도록 설계되었다. n-DBR 구조 전체의 환경 안정성을 향상시키기 위해 이는 가혹한 항온항습 처리 후 WVTR 및 표면 거칠기 평가에 따르면  $\text{TiO}_2$ 가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 물에 대한 안정성이 훨씬 우수하기 때문이다[9].

Fig 2b는 pair에 따른 ALD n-DBR의 투과율 스펙트럼을 보여준다. n-DBR의 구성하는 pair의 수가 2.5에서 7.5로 점차 증가함에 따라 전체 가시광 투과율은 1% 이내로 변화하면서 UV 투과율은 19.31%에서 1.42%로 상당한 수준으로 감소했다. 다시 말해, 94% 이상의 가시광 투과율을 가지면서 우수한 자외선 차단 필터로서의 적용 가능성을 확인하였다.

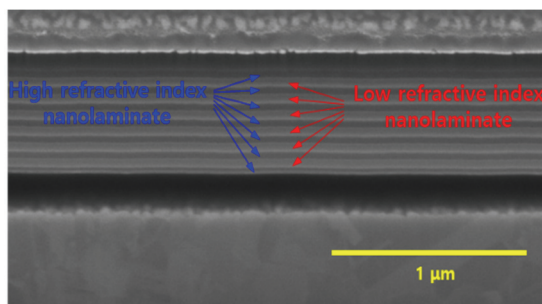
### 3.2 ALD 기반 nanolaminated DBR 구조의 투과도 및 가스 배리어 성능

시뮬레이션을 통해 얻은 값을 기반으로 실제 제작된 6.5 pair의 ALD n-DBR 구조는 시뮬레이션 결과와 거의 유사한 투과도 결과를 보였다 (Fig. 2c). FDTD 시뮬레이션에 기반한 구조 최적화 과정이 매우 신뢰성 있고 광학적 기능성 구조 개발에 강력하게 활용할 수 있음을 보여준다. 우리

는 Fig. 3a와 같은 6.5 pair의 n-DBR 구조에 대해 365 nm 파장의 UV 조사 에너지가 12.65 J/s인 UV aligner를 사용하여 ALD n-DBR의 UV 차단 효과를 검증하였다. 6.5 pair n-DBR은 94.3%의 평균 가시광 투과도와 2.67%의 평균 자외선 투과도를 보일 정도로 충분한 광학 성능을 보여주어 해당 구조에 대해 UV 차단 테스트를 실시하였다. 비교 검증을 위해 시중에서 활용하는 polyethylene terephthalate(PET) 기판, Glass 기판 및 소자 제작에서 활용하는 ITO 및 Ag 박막의 자외선 차단 성능도 함께 평가되어졌다. Fig. 3b는 개발된 ALD n-DBR을 포함한 다양한 기판 및 박막들의 UV 차단 성능을 보여준다. PET와 유리 기판의 경우 자외선 투과율이 90%로 자외선 차단 능력이 거의 없는 것으로 확인되었다. 150 nm 두께의 ITO 필름 전극과 30 nm 두께의 Ag 필름 전극의 UV 투과도는 각각 9.50 및 3.86 J/s로 유기소자의 광학적 신뢰성을 보장하기에 부족하였다. 이에 비해 우리의 DBR은 자외선 투과율이 1% 미만으로 매우 우수한 자외선 차단 능력을 나타냈다. 또한 n-DBR은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 로 구성된 nanolaminated 구조에 기반하므로  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  층 사이의 각 계면에 형성된 Al-O-Ti의 강한 알루미늄이 트 상으로 인해 우수한 차단 성능과 환경 안정성을 가질 것으로 예상된다. Fig. 3c는 30°C 및 90% 상대 습도(RH)에서 측정된 ALD n-DBR의 Ca test 결과를 보여주고, 결과적으로  $8.76 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 의 WVTR을 얻었다. Fig. 4는 제작된 ALD n-DBR의 SEM 단면 이미지를 보여준다. ALD에 의



**Fig. 3.** (a) 6.5-pairs n-DBR structure using high-refractive-index nanolaminate alternately stacked with a  $\text{TiO}_2$  of 10 nm and an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 1 nm and low-refractive-index nanolaminate alternately stacked with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 10 nm and a  $\text{TiO}_2$  of 1 nm. (b) UV intensity transmitted through various substrates and films when exposed to 12.65 J/s of UV light. (c) Ca test result of n-DBR.



**Fig. 4.** Cross-section SEM image of the ALD n-DBR.

해 제작된 박막이다보니 육안상 표면이 매우 평탄하고 고굴절 nanolaminate 와 저굴절 nanolaminate 가 층층히 교대로 잘 형성되어져 있음을 확인할 수 있다. 고굴절 nanolaminate 및 저굴절 nanolaminate는  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 두께 간 비율 차이가 크기 때문에 SEM 이미지 상으로 층화된 구조를 확인하기 어려웠다.

### 3.3 ALD 기반 nanolaminated DBR 구조의 환경 안정성

다양한 가혹 환경에서 활용되어지는 웨어러블 유기소자에서의 적용 가능성을 검증하기 위해 DBR의 환경 내구성을 평가했다. Fig. 5 는  $85^\circ\text{C}$  및 85% RH의 damp heat condition에 노출된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , n-DBR의 노출 시간에 따른 투과율 스펙트럼 변화를 보여준다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 노출시간이 길어질수록 전체 투과율이 점점 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 여러 선행 연구들에서 보고된 바와 같이 고온 다습한 환경에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 가수분해로 인한 상전이 때문인 것으로 보여진다[10]. 이에 반해,  $\text{TiO}_2$ 는 노출시간에 관계없이 최초 투과도 특성을 그대로 유지함을 알 수 있었다. 나아가, 계면에서 알루미늄이트 상을 갖는 n-DBR 또한 투과율의 변화를 보이지 않았다. 결과적으로 개발된 n-DBR은 유기소자에 적용가능한 수준의 가스 배리어 성능 및 환경 내구성을 보였을 뿐만 아니라 400 nm 이하의 유해광을 대부분 효과적으로 차단하였다.

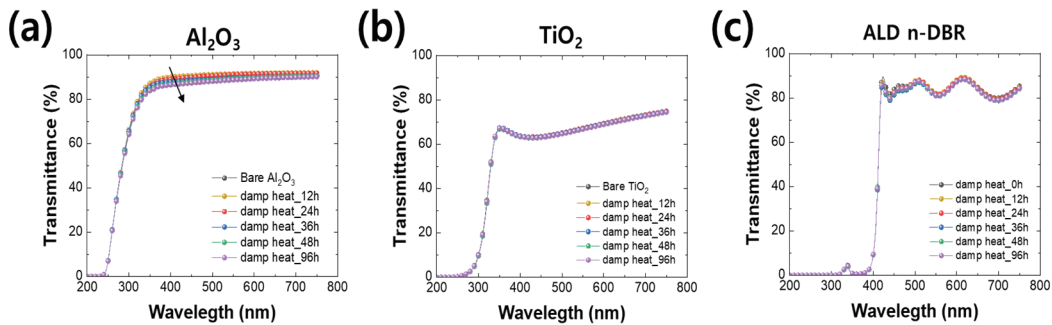


Fig. 5. Transmittance spectrum of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{TiO}_2$ , (c) n-DBR with respect to exposure time under damp heat condition.

#### 4. 결 론

ALD 나노라미네이트 기반 광학 기능성 DBR은 고분자 기판의 열악한 가스 투과성을 극복하고 유해한 빛으로부터 유기 소자를 보호하기 위해 개발되었다. n-DBR은  $8.76 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 의 WVTR을 달성했을 뿐만 아니라 94.0%의 가시광선 투과율 및 2.67%의 자외선 투과율을 보였다. 특히, n-DBR은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 구조임에도 불구하고 고온 다습한 환경에서도 그 투과도 특성을 그대로 유지했다. 이러한 기능성 박막은 유기소자의 신뢰성을 위한 기능성 봉지 배리어로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 차량용 튜닝 필름으로 활용될 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업 (2021RIS-004) 및 2023년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 결과(No. 2022R1F1A1 075914)입니다. 추가로, 이 논문은 산업통상자원부 한국산업 기술진흥원(KIAT)과 교육부의 부처협업사업 [반도체전공트랙사업](P0022203)의 지원으로 수행하였습니다.

#### 참고문헌

1. Y. Il Lee *et al.*, "A Low-Temperature Thin-Film Encapsulation for Enhanced Stability of a Highly Efficient Perovskite Solar Cell," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1701928, pp. 1–8, 2017
2. S. K. Kwon *et al.*, "Degradation of OLED performance by exposure to UV irradiation," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 72, pp. 42561–42568, 2019

3. H. Kim, H. S. Kim, J. Ha, N. G. Park, and S. Yoo, "Empowering Semi-Transparent Solar Cells with Thermal-Mirror Functionality," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 14, pp. 1–9, 2016
4. J. H. Kwon *et al.*, "Low-Temperature and Corrosion-Resistant Gas Diffusion Multi-Barrier with UV and Heat Rejection Capability – A Strategy to Ensure Reliability of Organic Electronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 16776–16784, 2019
5. S. M. George, "Atomic layer deposition: an overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, Jan. 2010
6. J. H. Kwon *et al.*, "Functional Design of Highly Robust and Flexible Thin-Film Encapsulation Composed of Quasi-Perfect Sublayers for Transparent, Flexible Displays," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 43983–43992, 2019
7. S. Y. Jeong *et al.*, "Foldable and washable textile-based OLEDs with a multi-functional near-room-temperature encapsulation layer for smart e-textiles," *npj Flex. Electron.*, vol. 5, pp. 1–9, 2021
8. R. Paetzold, a. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, and K. Heuser, "Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 12, p. 5147, 2003
9. K.-C. Lin *et al.*, "Modified distributed Bragg reflector for protecting organic light-emitting diode displays against ultraviolet light," *Opt. Express*, vol. 29, no. 5, p. 7654, 2021
10. S. Lee *et al.*, "Study of mechanical degradation of freestanding ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by a hygrothermal environment and a facile protective method for environmentally stable  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : toward highly reliable wearable OLEDs," *Mater. Horiz.*, vol. 10, pp. 4488–4500, 2023

접수일: 2023년 11월 27일, 심사일: 2023년 12월 12일, 게재확정일: 2023년 12월 18일