

PECVD에 의한 OLED 소자의 Thin Film Passivation 특성

김관도 · 장석희 · 김종민* · 장상목*†

동아대학교 공과대학 나노공학과
604-714 부산시 사하구 하단2동 840
*동아대학교 공과대학 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단2동 840
(2011년 10월 18일 접수, 2012년 2월 7일 채택)

Characterization of Thin Film Passivation for OLED by PECVD

KwanDo Kim, SeokHee Jang, JongMin Kim* and SangMok Chang*†

Department of Nano Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Pusan, 604-714, Korea
*Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Pusan, 604-714, Korea
(Received 18 October 2011; accepted 7 February 2012)

요 약

OLED 소자는 수분과 산소의 침투에 의하여 유기물이 열화되어 수명이 감소하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 OLED 소자의 봉지 기술이 최근 연구되고 있다. 현재 유리나 금속 용기를 이용하여 캡슐화하는 방법이 널리 사용되고 있지만 이러한 방법으로는 유연한(flexible) 소자의 구현이 어렵기 때문에 이를 대체할 수 있는 기술들이 연구되고 있다. 박막 필름을 이용한 OLED의 봉지 기술은 유연한 디스플레이에 적용할 수 있는 기술로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 치밀하고 결함이 없는 패시베이션(passivation) 박막을 형성하기 위해서 상온에서 증착이 가능한 PECVD를 이용한 무기 박막 증착 방법을 개발하고 증착 조건과 구조에 따른 OLED의 특성 변화를 분석하였다. 하나의 시스템에서 in-situ로 패시베이션할 수 있는 시스템 및 공정을 구축하였으며 단일 무기 박막의 WVTR (Water Vapor Transmission Rate) 값을 $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하로 확보하였고 제작된 박막을 패시베이션막으로 유연한 디스플레이에 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

Abstract – The relatively short lifetime is a major obstruction for the commercial applications of OLED. One of the reason for the short lifetime is that the organic materials are interacted with water or oxygen in the atmosphere. Protection of water or oxygen from diffusing into the organic material layers are necessary to increase the lifetime of OLED. Although encapsulation of OLED with glass or metal cans has been established, passivation methods of OLED by organic/inorganic thin films are still being developed. In this paper we have developed in-situ passivation system and thin film passivation method using PECVD by which deposition can be performed at room temperature. We have analyzed the characteristics of the passivated OLED device also. The WVTR (Water Vapor Transmission Rate) for the inorganic thin film mono-layer can be reached down to $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ and improved lifetime can be obtained. Thin film passivation methods are expected to be applied to flexible display.

Key words: OLED, Passivation, PECVD, Lifetime, Flexible Display

1. 서 론

OLED (Organic Light Emitting Diode)는 유기 재료에 전류를 인가하여 전기에너지를 빛으로 바꾸어 주는 소자로 양극과 음극 사이에 유기물 층이 삽입된 구조로 이루어져 있다. 유기물은 전자 수송층, 정공 수송층, 발광층으로 이루어져 있으며 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하고 일함수가 높은 전극을 양극으로 하여 발광층에서 빛이 나올 수 있도록 한다. 이러한 구조의 OLED 제작 방법은 다층

의 유기막들을 진공 분위기를 유지한 상태에서 진공 증착법을 통하여 순차적으로 증착하여 형성한다. 소자의 전기적인 특성은 양극에서 정공이 주입되며 음극에서 전자가 주입된 후 각각의 정공과 전자는 서로 상대편 전극을 향해 이동하다가 재결합에 의해 에너지가 높은 여기자를 형성하게 된다. 이때 형성된 여기자가 기저 상태로 이동하면서 특정한 파장을 갖는 빛이 발생되도록 하는 디스플레이 기술이다. OLED는 1987년 Eastman Kodak 사의 Tang이 저분자 유기물 박막을 사용하여 발광현상을 발견한 이후로 기업 및 연구소, 학교에서 많은 연구를 수행하여 기술 개발이 빠르게 이루어져 왔다 [1]. OLED를 이용한 디스플레이의 장점은 자체발광, 고속응답, 광

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smjang@dau.ac.kr

시아라, 초박형, 고화질 등 디스플레이로서 필요한 요소들을 갖추고 있어 이상적인 디스플레이로 각광받고 있다[2-7].

OLED 소자의 수명을 결정하는 가장 큰 요인 중의 하나는 대기 중의 수분과 산소에 의한 유기물의 열화이다[8-10]. 따라서 OLED 소자의 봉지 공정의 핵심은 수분과 산소로부터의 차단이라고 할 수 있다. 디스플레이의 구동 중에 대기 중의 수분 혹은 산소와 디스플레이를 구성하고 있는 유기물들이 반응하여 소자의 성능이 저하되기 때문이다. 일반적으로 OLED의 수명은 PDP나 LCD의 수명에 비교하면 짧은 것으로 발표되고 있으며 수명에 대한 연구는 발광층 또는 공통층의 재료 개발로 해결하려는 시도도 있지만 산소와 수분에 민감한 재료를 보호하기 위한 봉지 기술은 패널의 수명을 좌우하는 기술이라고 할 수 있다. 유기 디스플레이의 수명이 길지 못한 주된 이유 중의 하나는 디스플레이의 구동 중에 대기 중의 수분 혹은 산소와 디스플레이를 구성하고 있는 유기물들이 반응하여 소자의 성능이 저하되기 때문이다. 그러므로 공기 중의 수분이나 산소가 유기 박막에 쉽게 침투하는 것을 막는 것은 소자의 수명 향상을 위하여 필수적이라 할 수 있다.

봉지 기술은 OLED에서 색을 나타내는 발광층과 공통층이 구동 시 재료 자체의 열화가 일어나게 되며 또한 소자 외부에서 유입되는 산소와 수분에 의해서 발광재료와 전극재료의 산화가 일어나 소자 수명이 감소하게 되는 것을 방지하는 것이다.

OLED를 봉지하는 기술에는 유리/금속 용기를 이용한 봉지 방법, 박막 봉지 방법 그리고 박막과 유리 용기 방식을 동시에 이용하는 하이브리드 봉지 방법의 3가지가 있다[11-13]. 현재 유리/금속 용기에 의한 봉지가 가장 많이 적용되고 있으나 이는 디스플레이 기판이 유리인 경우에만 실질적으로 적용이 가능하고 고분자 필름과 같은 유연성이 있는 기판에 적용하기에는 많은 문제가 있다.

박막 봉지 방법으로 사용되는 현재의 패시베이션 박막은 주로 진공 증착법을 이용하고 있으며 패시베이션 박막이 실제 OLED 제품에 적용되기 위해서는 높은 막밀도, 우수한 광투과도 특성 등이 요구된다. 이와 같은 패시베이션 물질에 대한 연구는 유기 패시베이션, 무기 패시베이션, 유/무기 복합 패시베이션으로 구분할 수 있다. 유기 패시베이션 박막의 경우 낮은 막밀도로 인하여 WVTR (Water Vapor Transmission Rate) 특성이 좋지 않은 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 유-무기 복합 구조를 이용하여 WVTR 특성을 향상시키며 동시에 유연한 OLED에 적용이 가능한 패시베이션 막을 형성하는 기술이 연구되고 있다.

무기 패시베이션 박막 재료로는 광투과도가 우수하고 밀도가 높은 금속산화물 및 질화물 계열 등이 좋은 수분 침투 억제 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며[14,15] 무기 패시베이션 박막의 경우 유기 박막 재료들에 비해 우수한 WVTR 특성을 나타내고 있다[16].

초기의 패시베이션 기술은 WVTR 특성이 우수한 금속산화물을 증착하는 단일막 형태가 주로 제작되었으나 이와 같은 단일막만으로는 우수한 특성을 얻을 수 없으며 증착 조건에 따라 다수의 결함 등이 존재하여 이를 해결할 수 있는 이중층 혹은 다층구조의 패시베이션 박막들이 제안되고 있다. 패시베이션 박막의 막밀도가 낮으면 막 내부에 결함들이 존재하게 되어 수분과 산소 기체의 침투 경로로 작용함으로써 WVTR 특성을 저하시키게 된다.

다층 무기 박막의 경우 우수한 WVTR 특성을 나타내고 있지만 다층박막에 주어지는 스트레스로 인해 유연성이 좋지 않다는 단점이 있다. 최근 유연한 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 기존

의 다층 무기 박막을 대신하여 유-무기 복합 구조의 패시베이션 막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 유-무기 복합 구조의 경우 무기 박막이 우수한 WVTR 특성을, 유기 박막이 막 전체의 유연성을 유지시켜 주어 유연한 디스플레이에 적합한 패시베이션막을 구현할 수 있어 다양한 구조 및 물질들에 대한 연구가 필요하다.

ALD (Atomic Layer Deposition) 방식을 이용한 무기 박막 증착에 대한 연구 개발도 활발히 이루어지고 있다[17,18]. ALD 방식은 원자층 두께로 박막을 제조하므로 원자간 틈으로 침투 가능한 수분을 차단할 수 있는 기술로 특성이 우수하고 재현성이 뛰어난 장점이 있으나 증착 속도가 매우 낮아 패시베이션 공정에 적용하기에는 부적합한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 상온에서 증착이 가능한 PECVD 방법으로 SiNx 및 SiO₂ 무기 박막 증착 공정을 개발하고 OLED 소자에 보호막으로 적용하여 유연한 디스플레이에 적용할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 이 론

봉지 기술이란 OLED 소자 위에 다층의 유기 혹은 무기 박막을 보호막으로 형성하여 수분이나 산소의 침투를 막아줌으로써 유기물의 열화를 방지하는 기술이다.

수분과 산소 기체는 패시베이션 박막의 상대적으로 결합이 많은 경로를 통해 침투가 이루어지게 된다[19]. 패시베이션 박막을 통한 WVTR (Water Vapor Transmission Rate) 메커니즘은 다음 식 (1)과 같이 설명될 수 있다[20].

$$\frac{1}{J_t} = \frac{1}{J_f} + \frac{1}{J_p} \quad (1)$$

J_t 는 기판을 포함한 전체 패시베이션 박막의 WVTR 값을 의미하며 J_f 와 J_p 는 각각 패시베이션 박막과 플라스틱 기판의 WVTR 값을 의미한다. 일반적으로 사용되는 패시베이션 박막의 경우 WVTR 값이 기판에 비해 매우 작기 때문에 전체 WVTR (J_t) 값은 패시베이션 박막의 WVTR 값과 같게 된다.

WVTR 값 측정에 사용된 장비는 Permatran W3/33으로 MOCON Corp.에서 제작되었으며 일반적으로 널리 사용되는 장비이다. 보호층으로 적용된 박막을 투과하여 OLED의 내부로 침투하는 수분은 계속적으로 일정한 속도로 침투하게 되므로 수분의 총 투과량은 다음과 같이 산출할 수 있다.

수분의 투과율은 일반적으로 $P=S \times D$ 와 같은 식을 따른다. 여기서 P 는 투과도, S 는 용해도, D 는 확산속도를 나타낸다. 따라서 수분의 총 투과량을 구할 수 있으며 이는 다음의 식 (2)으로 나타낼 수 있다.

$$TR = \frac{S \times D(P_1 - P_2)}{h} \quad (2)$$

여기서 TR은 수분의 총투과량, P_1 과 P_2 는 박막 양쪽 면사이의 압력, h 는 박막의 두께를 나타낸다. 이와 같은 식을 통하여 박막의 WVTR 측정값을 알 수 있다. 박막의 두께, 표면조각 등에 따라 박막의 투습 특성이 다르게 측정되며 온도는 10~40 °C, 상대습도(RH) 35~100%로 조절할 수 있다. 일반적으로 $\sim 10^{-3}$ g/m²·day 수준의 WVTR

까지 측정이 가능하며 그 이하의 값에 대해서는 Ca 테스트 등을 이용하여 WVTR 값을 산출할 수 있다[21,22].

3. 실험 방법

Fig. 1에 본 무기 박막 증착 실험에 사용된 PECVD 장비의 개략도를 나타내었다. Fig. 1에서와 같이 PECVD 장비는 반응기, 기체 공급부, 플라즈마 소스, 펌핑 시스템 등으로 이루어져 있다. SiH₄, NH₃, N₂, O₂ 와 같은 반응 기체는 MFC (Mass Flow Controller)를 통해서 반응기 내부로 공급이 된다.

OLED 소자 제작에 사용된 in-situ 패시베이션 클러스터 시스템의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2와 같이 시스템은 LL (Load Lock), PT (Plasma Treatment), OC1 (Organic Chamber 1), OC2 (Organic Chamber 2), SP (Sputter Chamber), MC (Metal Chamber), GB (Glove Box) 및 PECVD 챔버의 8개의 챔버로 이루어져 있으며 각 프로세스 챔버의 진공도는 1×10⁻⁷ torr 이하로 유지되었다. LL 챔버는 유리 및 마스크의 버퍼 공간이며 TM (Transfer Module)을 이용하여 각 챔버로 이송된다. OC 챔버에서 방출 셀에 의해 유기물이 차례로 열 증착 되어 기판에 적층되고 MC 챔버로 이송되어 음극 전극 증착 후 소자 제작이 완료된다. 제작된 OLED 소자는 진공을 유지한 상태에서 PECVD 반응기로 이송되어 무기 박막을 증착하여 하나의 시스템에서 OLED 제작 및 패시베이션 형성 공정이 in-situ로 진행되게 하였다.

PECVD 챔버의 연동을 위해 진공 센서 및 무빙 센서를 설치하고 유리 로딩(언로딩) 위치 이동, 마스크 로딩(언로딩) 위치 이동, 챔버 유리 유무 상태, 챔버 마스크 유무 상태, 챔버 프로세스 진행 유무 상태 등 32개의 I/O 리스트에 대한 신호를 서로 주고 받을 수 있도록 설정 작업을 완료하였다. 동시에 5개의 유리와 마스크가 LL 챔버에 장착이 되어 200×200 mm² 크기의 기판에 대해 공정을 진행할 수 있게 하였고 유기물 챔버에서 열증착 방법에 의해 유기 박막

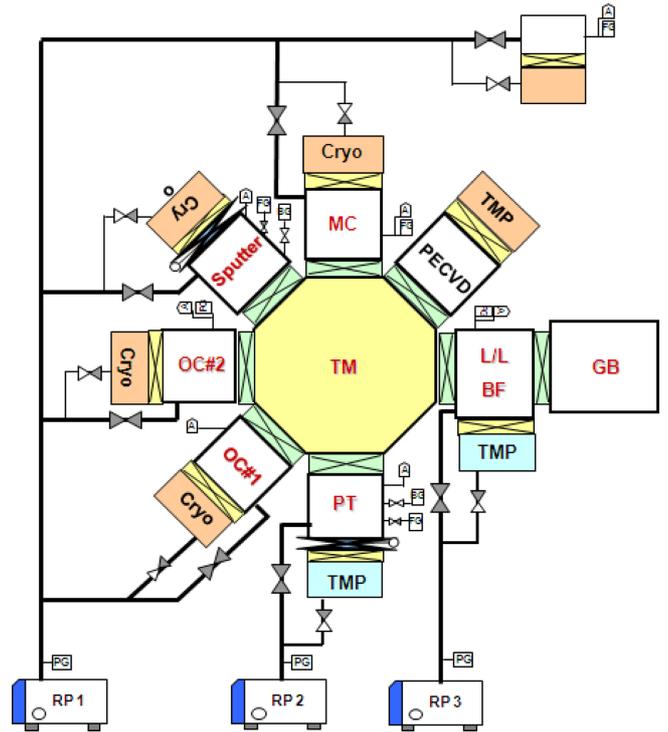


Fig. 2. Schematic diagram of in-situ passivation system. The system is composed of a LL(Load Locker), a PT(Plasma Treatment), an OC1(Organic Chamber 1), an OC2(Organic Chamber 2), a SP(Sputter Chamber), a MC(Metal Chamber)and a PECVD Chamber.

을, PECVD 챔버에서 CVD 방법에 의해 무기 박막을 증착하여 대기 중에 노출되지 않고 하나의 시스템에서 OLED를 제작하고, 제작된 소자에 in-situ로 패시베이션을 진행할 수 있도록 시스템 및 공정을 구축하였다.

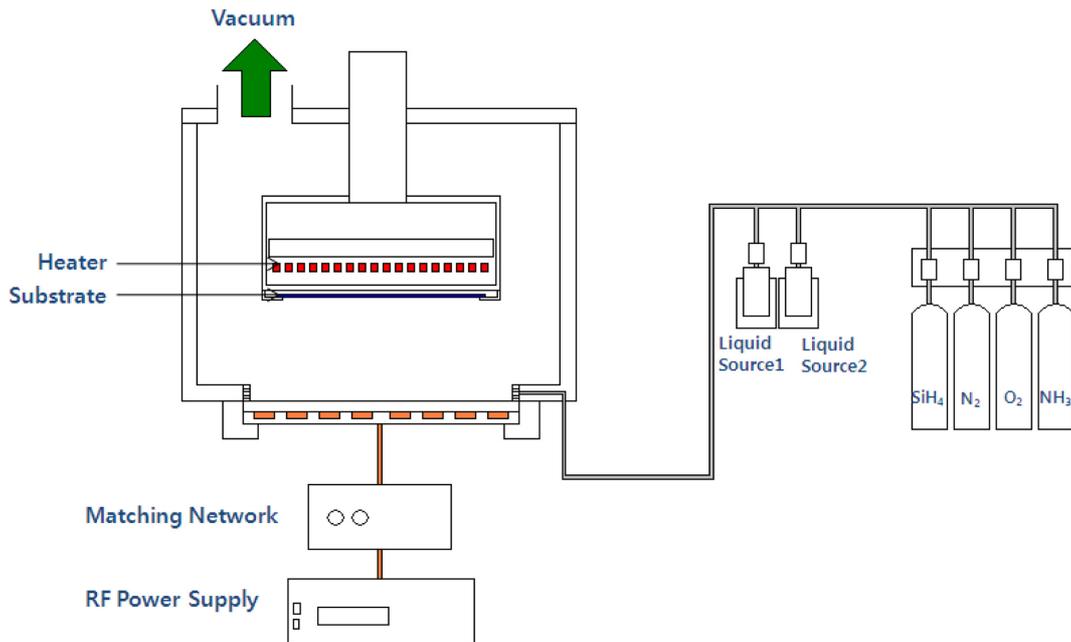


Fig. 1. Schematic diagram of an up-flow PECVD System. The PECVD system is composed of a process chamber, a substrate assembler, a gas delivery system, a plasma source, a pumping system and a system controller.

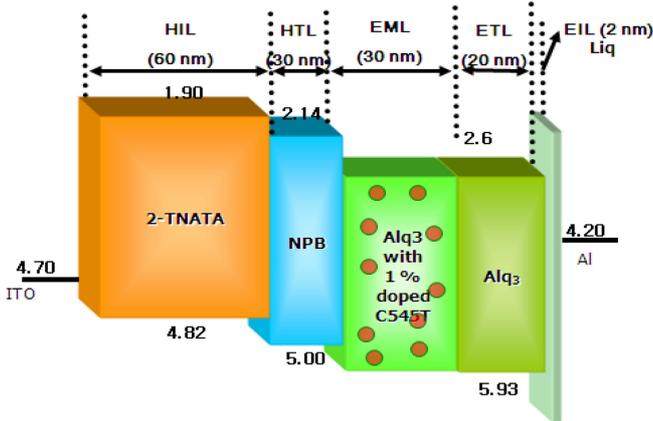


Fig. 3. The structure of the fabricated OLED device (ITO 150 nm/2-TNATA 60 nm/NPB 30 nm/Alq3:C545T (1%) 30 nm/Alq3 20 nm/Liq 2 nm/Al 150 nm).

양극 전극으로 사용되는 투명 전극은 ITO 패터닝되어 있고 전극 가장자리로 흐르는 누설 전류를 방지하기 위한 절연체가 100 nm 두께로 증착된 25×25 mm² 유리를 기판으로 사용하였다. ITO의 면저항은 10 Ω/square이며 화소의 크기가 3×3 mm²인 기판은 증착 실험에 앞서서 전처리 세척을 실시하였다. 전처리 세척은 아세톤, 메탄올, 증류수에 각각 15분 동안 초음파 처리를 순차적으로 실시하였다.

Fig. 3에 제작된 단색 저분자 OLED 소자 구조에 대한 개략도 및 HOMO/LUMO 에너지 준위를 나타내었다. 정공 주입층으로 2-TNATA, 정공 수송층으로 NPB, 발광층으로 C545T를 첨가한 Alq3를 사용하였으며 전자 수송층으로 Alq3를 증착하였으며 전자 주입층으로 Liq를 사용하였다. 대표적인 host 재료로 알려진 Alq3 금속 착물계를 사용하였으며 호스트물질만으로 빛을 낼 수 있으나 자체 발광현상 때문에 효율 및 휘도가 낮아지기 때문에 발광 효율 및 소자 안정성을 높이기 위해서 호스트에 도펀트(dopant)를 도핑하여 발광층을 형성하였다. 전자 수송층과 음극 사이에 터널링이나 에너지 밴드 밴딩(bending) 효과로 에너지 주입 장벽이 낮아져 전자의 주입을 용이하게 하기 위해서 Liq/Al을 사용하였다. 정공 수송층의 앞면에 유리전이온도가 높고 열적 안정성과 무기금속인 ITO(양극)과 유기물인 정공 수송층과의 계면 특성이 우수한 2-TNATA를 사용하였다. 정공 수송층으로 정공 이동도가 빠르고 발광층과 접하여 계면을 형성하기 쉽기 때문에 C545T를 사용하였다. 각 유기물 층의 증착 두께는 2-TNATA 60 nm, NPB 30 nm, Alq3:C545T 30 nm, Alq3 30 nm이며, 유기물의 적층 이후 전자주입층으로 Liq를 2 nm의 두께로 증착하였고, 음극 전극으로 Al을 150 nm 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 유기물 및 금속 전극 증착 시 수정진동 센서를 이용하여 증착 속도를 측정하였으며, 유기물의 경우 증착속도를 1.5Å/sec를 유지하였으며 Al은 5Å/sec의 속도로 증착하였다. 제작된 OLED 소자를 발광시키기 위한 전원 공급 장치로는 Keithley 236을 사용하였다. 보호막 형성 후 소자의 발광 초기의 발광영역과 시간이 경과한 후 발광영역의 상태는 CCD 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 제작된 소자의 인가전압에 따른 발광 휘도는 Konica Minolta 사의 CS-1000A를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 분석

OLED 디스플레이 소자의 제작을 위해서 보호막 자체도 유연성을 가지는 것이 필요하고 유기물이 대부분 낮은 유리전이온도(Tg)를 가지므로 낮은 온도에서 보호막을 증착해야 한다. 이러한 점을 보완하기 위해 플라즈마 증착을 이용한 보호막 연구를 적용하였다. 플라즈마에 의한 화학증착 방법은 전기장 또는 자기장에 의하여 높은 운동 에너지를 가지는 전자가 반응기체를 분해하여 반응성이 높은 라디칼과 이온 등을 생성함으로써 낮은 온도에서 다양한 종류의 박막을 제조할 수 있다는 장점 때문에 본 실험에 이용되었다.

4-1. SiNx 박막 증착 및 분석

SiNx 박막은 다음과 같은 성질들로 인해 보호막으로 매우 적합하다. 첫째로 수분이나 Na⁺과 같은 알칼리 이온들이 질화 규소막을 통해서 확산하기가 어렵기 때문에 소자를 원하지 않는 불순물의 확산으로부터 보호할 수 있다. 둘째로 PECVD 방법으로 증착한 SiNx 박막은 외부로부터의 응력에 대해 쉽게 부서지지 않는다. 셋째로 내부층을 매우 평탄하게 덮어줄 수 있고 핀홀(pinhole)과 같은 결함들이 충분히 적은 상태로 증착할 수 있다. PECVD 방법에 의한 SiNx 박막 증착은 SiH₄와 NH₃ 또는 N₂ 기체가 플라즈마에 의해 활성화되어 표면 반응이 이루어져 기판에 증착되게 된다.

증착속도는 RF 파워, 가스의 유량비, 반응기내 압력 등에 의존하며 PECVD 방법으로 증착한 SiNx 박막의 경우 막내에 걸리는 응

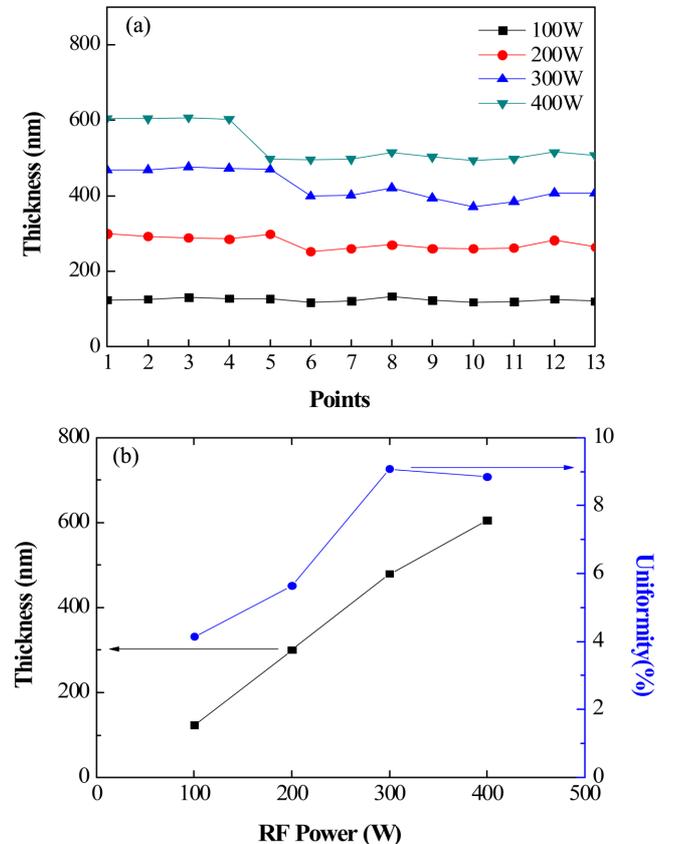


Fig. 4. PECVD deposited SiNx thickness with substrate position as a function of RF power (100 W~400 W) and thickness uniformity. SiNx thickness distribution with RF power 100~400 W (a) and SiNx thickness uniformity with RF power 100~400 W (b).

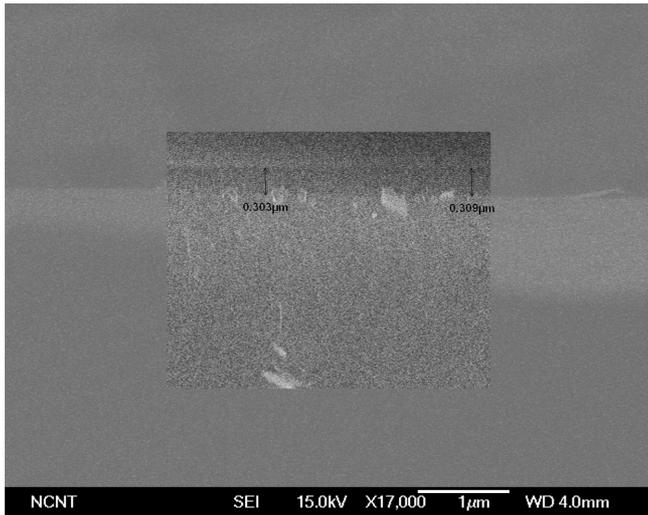


Fig. 5. HR FE-SEM (JEOL, JSM-7401F) cross-section image of SiNx film. The PECVD deposition condition was 20 sccm of SiH₄, 10 sccm of NH₃, 90 sccm of N₂, 20 mTorr of chamber pressure, 200 W of RF power and 300 sec of deposition time for obtaining the thickness of 300 nm.

력은 증착변수에 의해 영향을 받는다. Fig. 4는 SiH₄의 유량을 20 sccm, NH₃를 10 sccm으로 하고 공정압력을 20 mTorr로 하고 RF 파워를 100 W에서 400 W으로 변화시키면서 300 sec 동안 증착한 후 증착두께를 spectroscopic ellipsometer (J. A. Woollam, M2000)로 측정하였다. Fig. 4(a)와 같이 기판의 위치에 따른 두께 분포를 측정하였다. Fig. 4(b)는 RF 파워 조건에 대한 두께 및 균일성을 분석한 것이다. RF 파워가 증가할수록 증착두께가 증가하는 것을 알 수 있다. RF 파워는 반응기체가 플라즈마 상태로 변하고, 플라즈마를 구성하는 분자가 표면에 도달하는데 필요한 에너지를 공급한다. 따라서 RF 파워가 증가됨에 따라 반응기체의 분자수가 증가하며 기체분자가 기판표면에 부딪히는 속도가 더 커진다. 막의 굴절률은 2.0의 값으로 일정하게 측정되었다. Fig. 5에 300 nm 두께의 SiNx가 증착된 것을 HR FE-SEM (JEOL, JSM-7401F)으로 단면을 측정하여 확인하였다. SiNx 박막의 증착 조건은 SiH₄를 20 sccm, NH₃를 10 sccm으로 하고 공정압력을 20 mTorr, RF 파워를 100 W로 하고 SiNx 박막의 두께를 증착 시간으로 조절하였다. Fig. 6은

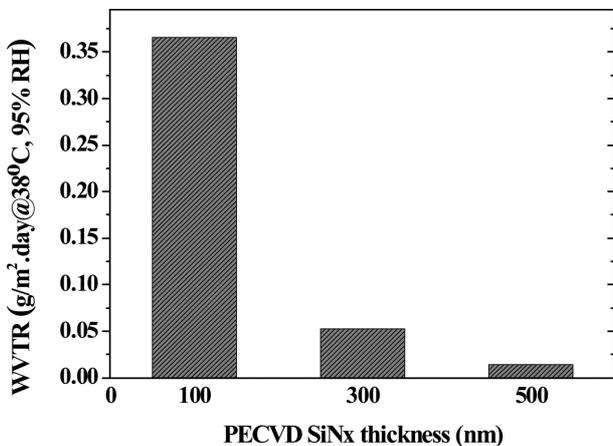


Fig. 6. WVTR (Water Vapor Transmission Rate) changes by the function of the SiNx film thickness.

SiNx의 증착 두께에 따른 수분 투과율 측정 결과(MOCON, Permatran W3/33)를 나타낸 것이다. Fig. 6에서와 같이 SiNx 박막의 두께가 증가할수록 WVTR 값이 감소하며 500 nm 이상의 두께에서 1×10^{-2} g/m²·day 이하로 작아지는 것을 측정결과로부터 알 수 있었다.

4-2. SiO₂ 박막 증착 실험

무기 보호막 형성을 위해서 SiO₂ 박막 증착 실험을 진행하였다. SiO₂ 박막 증착 공정은 SiNx와 마찬가지로 PECVD 공정 변수에 따른 조건 변화 실험을 진행하였다. 반응 가스로 SiH₄와 O₂를 사용하였으며 RF 파워를 100~600 W로 변화시켰다. 플라즈마 RF 파워가 증가할수록 박막의 두께가 증가하는 것을 알 수 있으며 막의 굴절률은 1.4로 일정하였다. Fig. 7은 SiH₄의 유량을 20 sccm, O₂를 10 sccm으로 하고 공정압력을 10 mTorr로 하고 RF 파워를 100 W에서 600 W까지 변화시키면서 300 sec 동안 증착한 후 증착두께를 spectroscopic ellipsometer로 측정한 것이다. Fig. 7(a)와 같이 기판의 위치에 따른 두께 분포를 측정하였다. Fig. 7(b)는 RF 파워 조건에 대한 두께 및 균일성을 분석한 것이다. SiNx의 경우와 마찬가지로 RF 파워가 증가할수록 증착두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 증착 속도가 증가하는 원인은 RF 파워의 증가에 따라 반응가스인 산소 라디칼의 활성화가 증가하여 SiH₄의 반응 효율이 증가되었기 때문이다. RF 파워가 400 W 이상으로 증가하면 활성화된 산소가 반응

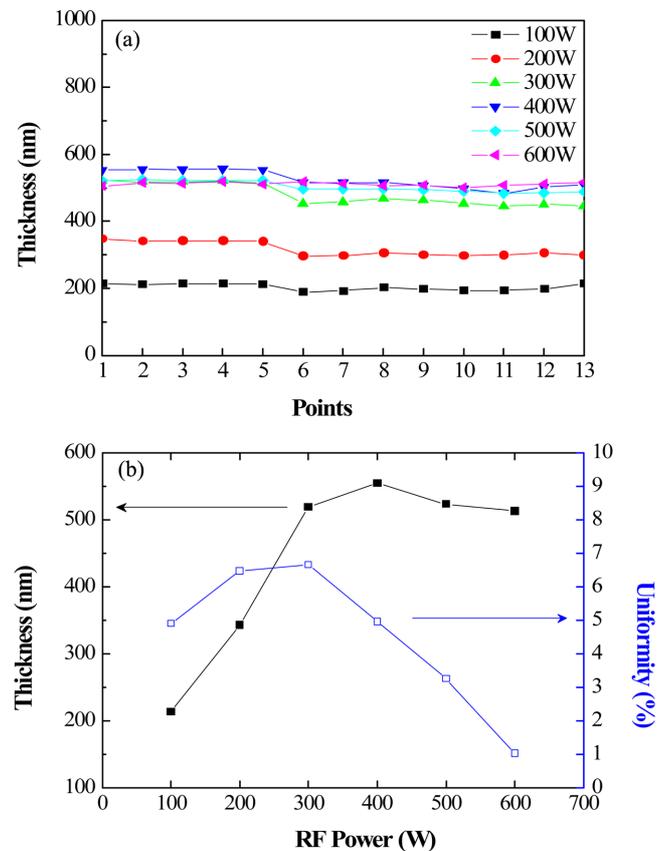


Fig. 7. PECVD deposited SiO₂ thickness changes with substrate location with the function of RF power (100 W~600 W) and thickness uniformity. SiO₂ thickness distribution with RF power 100~600 W (a) and SiO₂ thickness uniformity with RF power 100~600 W (b).

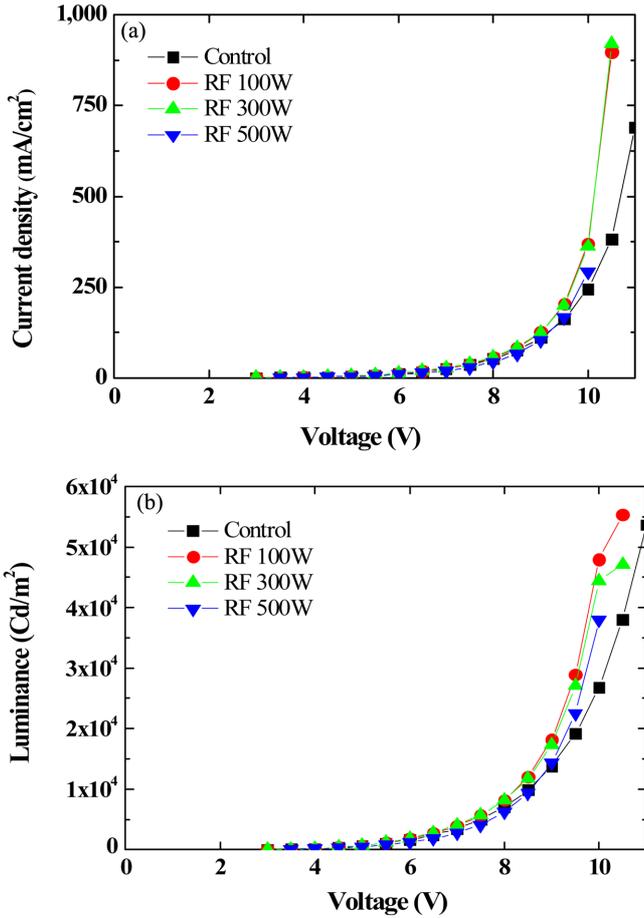


Fig. 8. Voltage-Current and Voltage - Luminance characteristics of the fabricated OLED device. Applied voltage vs. current density (a) and applied voltage vs. luminance (b) of the control device and passivated device (RF power 100 W, 300 W, 500 W).

기체인 SiH₄와 반응할 뿐만 아니라 기판에 직접 반응하여 이미 증착된 실리콘 산화막을 식각하기 때문에 증착속도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 설명된다. 산소 유량이 증가하면 산소 라디칼이 동시에 증가하므로 증착속도는 빨라지게 된다.

4.3. OLED 소자 적용

Fig. 8은 제작된 단색 저분자 OLED 소자의 전기적, 광학적 특성을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 SiNx 증착 RF 파워에 대한 I-V (Current density-Voltage) 관계 그래프를 보여준다. Fig. 8(b)는 RF 파워에 대한 I-L (Current density-Luminance) 관계 그래프를 보여준다. 일반적으로 열 증착 방식으로 Al을 증착할 경우 유기 박막과의 접착성이 좋지 않다. 보호막을 증착할 때 플라즈마를 사용해서 증착할 경우 Al cathode와 유기 박막과의 접착성이 향상되어 전자의 주입이 쉬워지고 그로 인해 문턱 전압이 향상되는 것으로 보인다.

Fig. 9에 증착조건이 다른 보호막을 가진 소자를 제작하여 각 소자들의 전류 밀도-전압 특성을 나타내었다. Fig. 9에서와 같이 증착 조건이 서로 다른 보호막을 가진 소자들의 전류-전압 특성이 거의 유사한 형태를 보이고 있으며 약 2V에서부터 발광이 되기 시작하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 유기박막은 플라즈마에 노출되었을 경우 손상을 받게 된다. 소자의 보호막으로 플라즈마에 의한 무

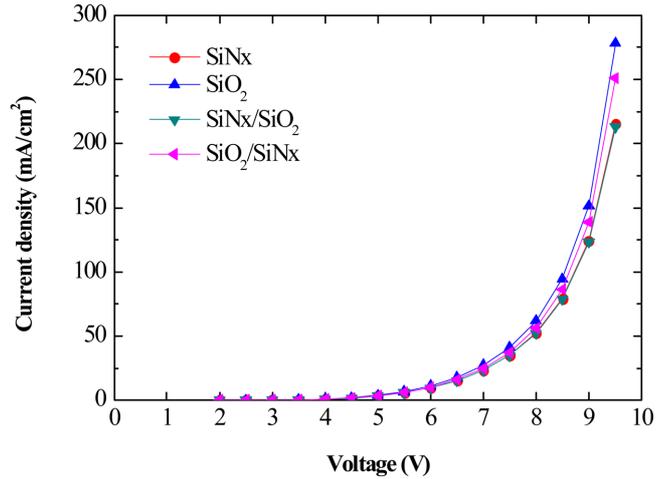


Fig. 9. The relation between applied voltage and current density of OLED passivated with 500 nm silicon nitride and silicon oxide.

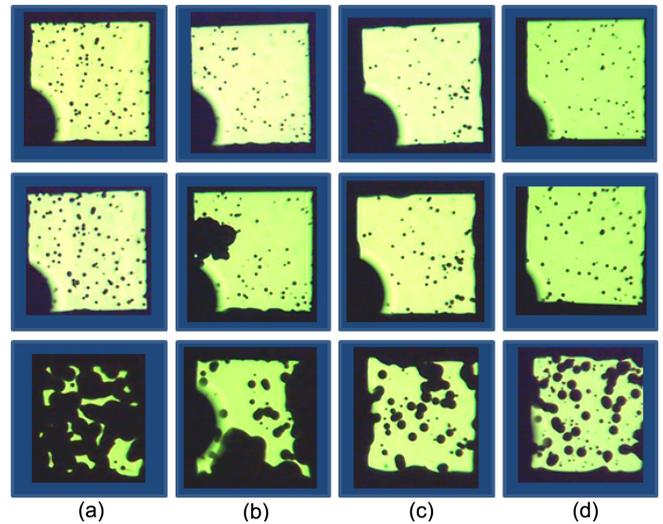


Fig. 10. OLED emitting area images after exposing 12 hours, 24 hours, 48 hours in an 85 °C/85% chamber. Bare OLED (a), OLED with 100 nm silicon nitride (b), OLED with 300 nm silicon nitride (c) and OLED with 500 nm silicon nitride (d).

기막을 사용하고자 할 때 플라즈마 손상이 문제점으로 대두되지만 Al 음극이 대부분 유기박막을 덮고 있어 플라즈마 손상을 막아주는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 SiNx 박막을 보호막으로 가지는 구조의 소자의 발광영역에서 시간이 경과함(12 hr./24 hr./48 hr.)에 따른 암점 (dark spot) 이 증가하는 것을 나타낸다. 각각의 소자에 일정한 전류를 인가해 주면서 시간이 경과한 뒤 발광 영역을 광학 현미경으로 촬영한 것이다. Fig. 10(a)에서와 같이 보호막을 증착하지 않은 기준 디바이스(control device)는 시간에 지남에 따라 암점이 상당히 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 반면 패시베이션한 디바이스들은 시간 경과에 따른 흑점의 개수가 현저히 줄어들고 있음을 보여주고 있고, 이는 보호막이 외부로부터 소자를 보호해 주고 있음을 의미한다. Fig. 10(b-d)와 같이 증착 두께(100 nm/300 nm/500 nm)에 따른 소자 수명 측정 결과로부터 증착 두께가 증가할수록 수명이 향상되는 것을 알 수 있는데 이는 WVTR 측정 결과와도 일치하는 것을 알 수 있

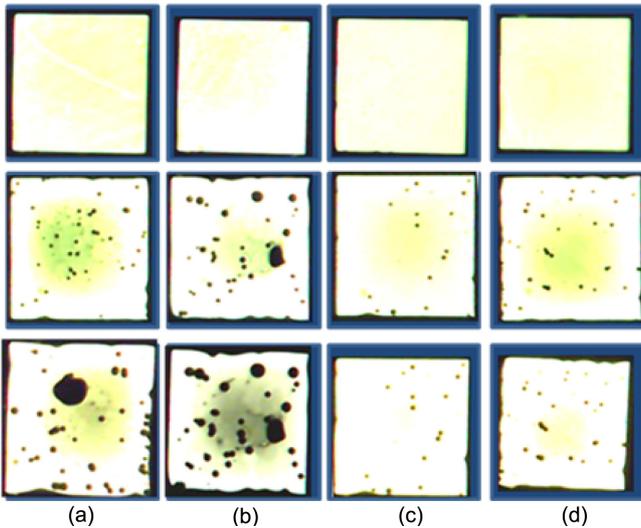


Fig. 11. OLED emitting area images after exposing 12 hours, 24 hours, 48 hours in an 85 °C/85% chamber. OLED with 500 nm nitride (a), OLED with 500 nm oxide (b), OLED with 500 nm nitride/oxide (c) and OLED with 500 nm oxide/nitride (d).

다. PECVD를 사용하여 증착된 SiNx 박막을 보호막으로 사용하여 수명을 향상시킬 수 있으며 접착성, 치밀성, 내열성이나 도포성에 있어서 우수함을 알 수 있다.

Fig. 11은 SiO₂와 SiNx 박막을 교대로 OLED 소자에 보호막으로 증착하여 시간이 경과(12 hr./24 hr./48 hr.)에 따른 발광영역의 변화를 관찰한 것이다. Fig. 11(a)는 SiNx 500nm를 첫 번째 보호막으로 사용하여 발광영역의 시간에 따른 변화를 나타내고 있다. Fig. 11(b)는 OLED 소자의 첫 번째 보호막으로 사용되는 물질이 산소를 포함할 경우 산소가 OLED 소자 내로 확산되어 소자의 보호막으로서의 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. Fig. 11(c)에 SiNx/SiO₂를 교대로 증착한 경우 Fig. 11(d)에 SiO₂/SiNx를 교대로 증착한 경우 시간에 따른 변화를 나타내고 있다. 산소를 포함하지 않는 SiNx 박막은 OLED 소자의 보호막으로 적용이 좋은 것으로 확인되었다.

산소 분자는 극성을 띠지 않기 때문에 결합을 통해서 쉽게 박막을 침투하기 때문에 박막의 조밀성이 중요하다. 그러나, 수분의 경우 분자가 쌍극자 모멘트가 크고 비공유 전자쌍을 가지므로 수분에 노출된 SiNx 박막은 Si-O 결합(8.26 eV)이 Si-N 결합(5.2 eV)보다 열역학적으로 더 안정하기 때문에 부분적으로 산화가 되기 쉽다. OH⁻ 기가 생성되는 산화막에서 공극의 내부표면과 패시베이션 막의 표면 간에 강력한 흡착이 쉽게 발생한다. 내부에 생성된 OH⁻ 기는 침투한 수분과 상호작용을 하여 수분의 추가적인 침투를 방해하고 그로 인해서 수분의 침투율이 저하된다. 따라서 SiNx 박막이 SiO₂ 박막에 비해 상온에서의 수분 투과 특성이 상대적으로 우수한 특성을 나타내게 되는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

박막 봉지 기술을 적용하기 위하여 초기의 무기 보호막으로 PECVD 방법에 의한 SiO₂, SiNx 증착 공정을 개발하였으며 OLED 제작 후 하나의 시스템에서 in-situ 패시베이션할 수 있도록 시스템 및 공정을 구축하였다. 각각의 물질이 OLED 소자에 주는 영향을

분석하기 위하여 첫 번째 보호층을 형성한 후 소자를 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 발광영역을 관찰하였다. SiO₂를 초기의 보호막으로 제작한 소자의 경우에 시간이 경과하면서 산소가 OLED 소자 내로 침투하여 보호막 특성이 우수하지 못한 것을 알 수 있었다. SiNx를 첫 번째 보호막으로 제작한 소자는 우수한 보호막 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 따라서 OLED 소자 위에 첫 번째 보호층으로 SiNx를 형성하고 그 위에 무기 혹은 유기 고분자막의 구조를 보호막을 형성함으로써 OLED 소자의 패시베이션 박막으로 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 보호막이 없는 구조의 기준 소자에 보호막으로 PECVD 방법으로 무기 박막을 증착한 구조의 패시베이션한 소자의 발광 영역을 관찰한 결과, 보호막의 증착 조건에 따라 차이를 보였는데 보호막의 두께가 증가할수록 시간에 따른 암점의 발생 수가 훨씬 감소하였다. 제작된 무기 박막을 패시베이션막으로 OLED 소자에 적용하여 단일 무기 박막의 수분투과도를 1×10^{-2} g/m²·day 이하로 확보하였으며 이러한 박막 봉지 기술을 이용하여 유연한 디스플레이에 적용할 수 있는 응용 가능성을 제시하였다.

감 사

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업지원(KOSEF, 2009-0064245)을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12), 913-915(1987).
2. Seo, J. H., Seo, J. H., Park, J. H. and Kim, Y. K., "Highly Efficient White Organic Light-emitting Diodes Using Two Emitting Materials for Three Primary Colors (red, green, and blue)," *Appl. Phys. Lett.*, **90**(20), 203507(2007).
3. Sun, Y. and Forrest, S. R., "High-Efficiency White Organic Light Emitting Devices with Three Separate Phosphorescent Emission Layers," *Appl. Phys. Lett.*, **91**(26), 263503(2007).
4. Kamtekar, K. T., Monkman, A. P. and Bryce, M. R., "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs)," *Adv. Mater.* **22**, 572-582(2010).
5. Seo, J. H., Seo, B. M., Koo, J. R., Lee, K. H., You, J. N., Yoon, S. S. and Kim, Y. K., "Blue Organic Light-Emitting Diodes with Efficient Host-dopant Energy Level Alignment," *Current Applied Physics*, **11**, S356-S358(2011).
6. Kwon, H. J., Shim, H. S., Kim, S. K., Choi, W., Chun, Y. T., Kee, I. S. and Lee, S. Y., "Mechanically and Optically Reliable Folding Structure with a Hyperelastic Material for Seamless Foldable Displays," *Appl. Phys. Lett.*, **98**(15), 15194(2011).
7. Xie, Z. Y. and Hung, L. S., "High-Contrast Organic Light-Emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **84**(7), 1207-1209(2004).
8. Kho, S. I., Cho, D. Y. and Jung, D. G., "Passivation of Organic Light-Emitting Diodes by the Plasma Polymerized para-Xylene Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**(11B), L1336-L1338(2002).
9. Lin, K. K., Chua, S. J. and Lim, S. F., "Influence of Electrical Stress Voltage on Cathode Degradation of Organic Light-Emitting Devices," *J. Appl. Phys.*, **90**(2), 976-979(2001).
10. Cumpston, B. H., Parker, I. D. and Jensen, K. F., "In Situ Characterization of the Oxidative Degradation of a Polymeric Light

- Emitting Device;" *J. Appl. Phys.*, **81**(8), 3716-3720(1997).
11. Burrows, P. E., Bulovic, V., Forrest, S. R., Sapochak, L. S., McCarty, D. M. and Thompson, M. E., "Reliability and Degradation of Organic Light Emitting Devices;" *Appl. Phys. Lett.*, **65**(23), 2922-2924(1994).
 12. Kim, H. K., Kim, M. S., Kang, J. W., Kim, J. J. and Yi, M. S., "High-Quality Thin-Film Passivation by Catalyzer-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Organic Light-Emitting Diodes;" *Appl. Phys. Lett.*, **90**(1), 013502(2007).
 13. Kim, N., Potscavage, W. J., Domercq, Jr., B., Kippelen, B. and Graham, S., "A Hybrid Encapsulation Method for Organic Electronics;" *Appl. Phys. Lett.*, **94**(16), 163308(2009).
 14. Yun, S. J., Ko, Y. W. and Lim, J. W., "Passivation of Organic Light-emitting Diodes with Aluminum Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition;" *Appl. Phys. Lett.*, **85**(21), 4896-4898(2004).
 15. Anna, B. Chwang, *et al.*, "Thin Film Encapsulated Flexible Organic Electroluminescent Displays;" *Appl. Phys. Lett.*, **83**(3), 413-415(2003).
 16. Lee, J. H., Jeong, C. H., Lim, J. T., Zavaleyev, V. A., Kyung, S. J. and Yeom, G. Y., "SiOxNy Thin Film Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition at Low Temperature Using HMDS-O₂-NH₃-Ar Gas Mixtures;" *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 4957-4960(2007).
 17. Gosh, A. P., Gerenser, L. J., Jarman, C. M. and Fornalik, J. E., "Thin-Film Encapsulation of Organic Light-emitting Devices;" *Appl. Phys. Lett.*, **86**(22), 223503(2005).
 18. Groner, M. D., George, S. M., McLean, R. S. and Carcia, P. F., "Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Al₂O₃ Atomic Layer Deposition;" *Appl. Phys. Lett.*, **88**(5), 051907(2006).
 19. Graff, G. L., Williford, R. E. and Burrows, P. E., "Mechanisms of Vapor Permeation Through Multilayer Barrier Films: Lag Time Versus Equilibrium Permeation;" *J. Appl. Phys.*, **96**(4), 1840-1849(2004).
 20. Crank, J., *et al.*, "The Mathematics of Diffusion;" 2nd Ed. Oxford University Press, London(1975).
 21. Carcia, P. F., McLean, R. S. and Reilly, M. H., "Permeation Measurements and Modeling of Highly Defective Al₂O₃ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition on Polymers;" *Appl. Phys. Lett.*, **97**(22), 221901(2010).
 22. Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H., Groner, M. D. and George, S. M., "Ca Test of Al₂O₃ Gas Diffusion Barriers Grown by Atomic Layer Deposition on Polymers;" *Appl. Phys. Lett.*, **89**(3), 031915(2006).