

논문 19-8-10

고분자 기판위에 유기 용매를 사용하지 않은 다층 박막 Encapsulation 기술 개발

Improvement of Permeation of Solvent-free Multi-layer Encapsulation of Thin Films on Polyethylene Terephthalate (PET)

한진우¹, 강희진¹, 김종연¹, 서대식^{1,a}

(Jin-Woo Han¹, Hee-Jin Kang¹, Jong-Yeon Kim¹, and Dae-Shik Seo^{1,a})

Abstract

The inorganic multi-layer thin film encapsulation was newly adopted to protect the organic layer from moisture and oxygen. Using the electron beam, sputter, inorganic multi-layer thin-film encapsulation was deposited onto the Polyethylene Terephthalate (PET) and their interface properties between inorganic and organic layer were investigated. In this investigation, the SiON, SiO₂ and parylene layer showed the most suitable properties. Under these conditions, the WVTR for PET can be reduced from level of 0.57 g/m²/day (bare substrate) to 1*10⁻⁵ g/m²/day after application of a SiON and SiO₂ layer. These results indicates that the PET/SiO₂/SiON/Parylene barrier coatings have high potential for flexible organic light-emitting diode(OLED) applications.

Key Words : SiON, SiO₂, Parylene, Multi-layer, Encapsulation

1. 서 론

OLED (Organic Light Emitting Diodes)는 유기 재료에 전계를 가하여 전기 에너지를 빛으로 바꾸어주는 소자이다. 발광의 기본적인 원리를 보면 음극을 통하여 주입된 전자와 양극을 통하여 주입된 정공이 유기박막사이에서 재결합되고 이때 생성되는 여기자(Exciton)가 바닥상태(ground state)로 되돌아가면서 특정파장의 빛을 발광하게 된다. OLED는 이러한 메카니즘으로 인하여 LCD와 비교하여 응답속도가 빠르고 시인성이 우수하며 소비 전력이 낮고 백라이트가 없어 더 얇게 만들 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 타 디스플레이에 비해서도 두께, 무게, 가격 등에 있어서 우월한 특성을 보이고 있어 차세대 디스플레이로서의 높은

잠재력을 가지고 있다.

현재 OLED는 이러한 장점으로 많은 연구 개발 및 제품화가 상당한 속도로 이루어지고 있으며 그 중에서도 재료 분야는 비약적인 속도로 발전해 나가고 있다[1-11]. 그러나 OLED 의 경우 LCD와 달리 한 화소 전극 당 하나의 TFT(Thin Film Transistor)가 아니라 복수의 TFT가 요구되어 화질에 필수적인 개구부의 감소가 필연적인 단점이 있다. 이러한 단점을 해소하기 위해 최근에는 기존의 Bottom emitting 방식이 아닌 Top emitting 방식의 OLED가 각광을 받고 있다.

하지만 기존의 Bottom emitting 방식의 OLED 경우 음전극 표면으로는 빛이 투과되지 않아 수분과 산소로부터 소자를 보호하기가 용이하였으나 Top emitting의 경우에는 음전극 위로 보호층을 올릴 경우 빛의 투과율이 감소하지 않도록 주의하여야 함과 동시에 보호막 증착시 유기 소자층이 손상되지 않아야 한다.

이에 따라 기존에 보호막으로 주로 사용되었던 다층 구조의 보호막이나 메탈캔 (Metal Can) 방식

1. 연세대학교 전기전자공학과

(서울시 서대문구 신촌동 134)

a. Corresponding Author : dsseo@yonsei.ac.kr

접수일자 : 2006. 6. 2

1차 심사 : 2006. 7. 18

심사완료 : 2006. 7. 20

표 1. 투습률 측정을 SiO₂ 위한 증착 조건.

Table 1. Deposition conditions used to fabricate SiO₂ water barrier films.

parameter	condition
Deposition rate	7-8 nm/min
Temperature	30 °C
Thickness	500 nm

은 전자의 경우 유기 용매에 의한 유기 발광 층 손상으로 그리고 후자의 경우에는 빛이 투과하지 못한다는 점 때문에 Top emitting OLED 의 경우 적용이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 유기 용매를 사용하지 않으면서 높은 광 투과율을 가지는 보호층을 개발 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서는 다층 무기 박막의 투습률을 알아보기 위해 200- μ m 두께의 PET(Ethylene Terephthalate) 필름을 약 300 sec 동안 SC-1 용액에서 세척한 후 N₂ 가스로 blowing한 뒤 Parylene/SiO₂/SiON 순으로 증착 하였다. Parylene은 기상고분자 방법에 의하여 증착하였으며 그 공정을 살펴보면 고체상태의 parylene 다이머는 150 °C에서 승화된다. 승화된 다이머는 고온의 열분해(700 °C)로 모노머로 분해된 다음 챔버안으로 유입되어 소자 표면에서 고분자를 형성하며 증착 된다. Parylene의 증착이 끝나면 Electron beam 장비에서 SiO₂를 표 1과 같은 조건으로 증착 하였다.

고온에서 증착하는 것이 박막의 밀도를 향상시키고 표면의 결함을 줄여서 투습률 향상에 도움을 주지만 OLED 소자의 기관이 아닌 소자 전극 위에 증착하는 과정에서는 고온으로 인해 소자의 유기 발광층이 열화로 손상될 수 있으므로 유기 발광층의 손상을 최소화 하는 저온 공정을 택하였다.

또한 증착 속도 역시 보통의 보호층 증착 시 보다 높은 속도로 증착하였는데 이는 낮은 증착 속도로 장시간 증착 할 경우 기관의 표면 온도 상승으로 인한 손상을 방지하기 위함이다.

SiON은 Sputter를 이용하여 표 2와 같은 조건으로 증착 하였다. 투습률 측정은 MOCON社의 PERMATRAN-W 3/33, MA 로 측정하였으며 표면의 roughness 측정은 AFM으로 하였다.

표 2. 투습률 측정을 SiON 위한 증착 조건.

Table 2. Deposition conditions used to fabricate SiON water barrier films.

gas	ratio
O ₂	12 sccm
Ar	1.2 sccm

또한 박막의 증착 두께는 Alpha Step를 사용하여 측정하였으며 투과율은 Spectra社 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고효율의 Flexible OLED 소자를 제작하기 위해서는 높은 투습률을 가진 Encapsulation 이 필수적이다. 기존의 방법은 무기물과 유기물을 다층 구조로 증착 하는 방식이 주류를 이루었으며 이러한 방식은 간단히 투습률을 향상 시킬 수 있는 방식이나 기존의 bottom emitting 방식이 아닌 top emitting 방식의 경우 유기물 증착시 유기 용매의 영향으로 소자에 손상을 입힐 수 있고 고온 공정을 거쳐야 한다는 단점 때문에 직접 공기중에 노출되는 OLED의 Cathode부분에 적용하기에는 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 유기 용매를 사용하지 않는 박막 공정 기술을 개발해야 한다.

또한 수분 보호층으로 빛이 나아감으로 보호층의 투과율이 중요한 요소가 된다. 그림 1에서 보는 것과 같이 실험에 사용된 Parylene 5 μ m의 투과율은 90 %로써 소자 보호층으로 쓰기에 문제가 없음을 확인 할 수 있었다.

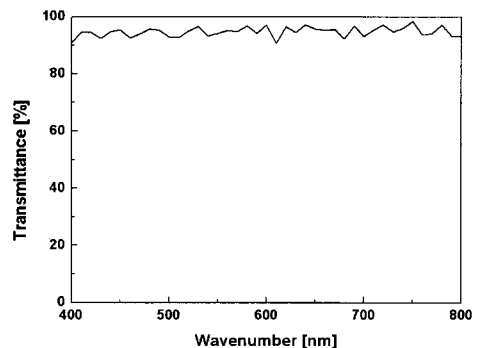


그림 1. Parylene 5 μ m film의 투과율.

Fig. 1. Transmittance of parylene 5 μ m film.

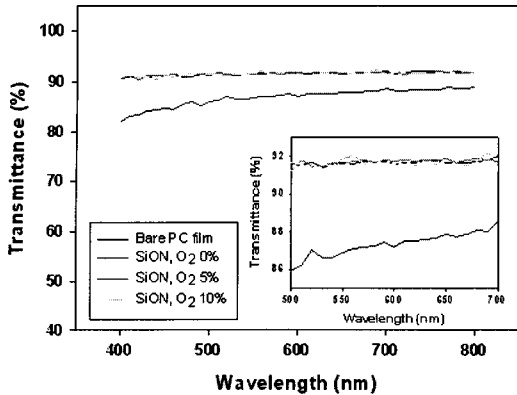


그림 2. Type 1 표면의 AFM 사진.
Fig. 2. AFM image of surface of type 1.

유기 보호층의 경우 보통 무기 보호층에 비하여 투습률이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 따라서 산소와 수분을 완벽하게 차단하기 위해서는 무기 보호층이 필수적이다. 무기 보호층을 증착 시키는 방법은 여러 가지가 있을 수 있으나 상온에서 증착이 가능한 방법은 전자빔을 사용한 증착법과 sputter를 이용한 증착법이 있다. 박막의 성질은 sputter를 이용한 편이 더 우수하다. 하지만 sputter를 이용할 경우 플라즈마 상태의 입자들이 유기 박막에 영향을 미칠 수 있으므로 이러한 문제를 해결하기 위해 sputter를 이용한 무기 박막 증착 전 SiO₂ 박막을 전자빔으로 상온에서 증착 하였다.

SiO₂ 박막은 투과율이 우수하며 여러 가지 증착법으로 증착이 가능하다는 장점이 있으나 투습률은 그다지 우수하지 않다. 반면 SiN₂ 박막은 투습률은 우수하나 투과율이 떨어지는 장점이 있다.

본 연구에서는 SiON 박막을 제조하면서 산소와 질소의 최적화된 비율을 실험하였다. 그림 2와 3은 각각 SiON 박막의 투과율과 표면의 AFM 사진을 보여준다. 투과율은 산소를 10 %정도 첨가하였을 때 가장 좋은 성능을 나타내었으며 이러한 수치는 SiO₂ 박막에는 미치지 못하나 사람의 시각으로는 그 차이를 구별하기 힘든 수준이다. 또한 SiON 박막의 표면 역시 그림 3과 같이 생성됨을 AFM 사진을 통하여 확인할 수 있다. 그 결과 완성된 보호층의 투습률의 경우 Ca-Test 로 측정한 결과 약 1*10⁻⁵ g/m²/day에 도달함을 알 수 있었다. 이는 현재 OLED 디스플레이에서 목표로 하는 1*10⁻⁶ g/m²/day에 매우 근접한 수치이다.

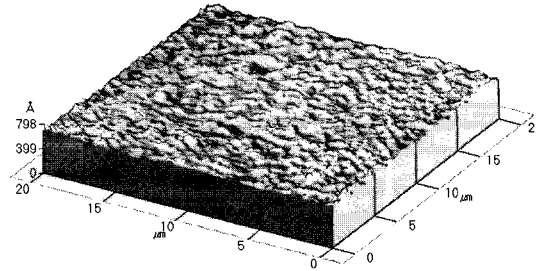


그림 3. Type 2 표면의 AFM 사진.
Fig. 3. AFM image of surface of type 2.

4. 결 론

본 논문에서는 고 효율, 장수명의 OLED 소자를 제작하기 위한 Encapsulation 기술 개발을 위하여 유기 용매를 사용하지 않는 다층 구조 형태의 보호막 제작 기술을 연구하였다. 그 결과 기존에 단일 박막으로는 도달하기 힘들었던 1*10⁻⁵ g/m²/day 까지 성능을 향상 시키는데 성공하였으며 이는 OLED 소자 보호층의 요구치에는 부족하지만 간단한 공정으로 유기 용매 없이 뛰어난 성능을 얻을 수 있어 기존의 보호층을 사용하기 힘든 Top-emitting OLED소자의 보호층으로는 적합하다고 생각 된다.

참고 문헌

- [1] A. B. Chang and M. A. Rothman, "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 3, p. 413, 2003.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [3] H. Lifka, H. A. van Esch, and J. J. W. M. Rosink, "Thin film encapsulation of OLED displays with a NONON stack", Proceedings of the SID 2004 International Symposium, p. 1384, 2004.
- [4] D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, S. Nazarenko, and A. Hiltner, "Oxygen barrier properties of cry stallized and talc-filled poly(ethylene terephtha later)", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 37, p. 847, 1999.

- [5] D. S. Wu, W. C. Lo, L. S. Chang, and R. H. Horng, "Properties of SiO_2 -like barrier layers on polyethersulfone substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 468, p. 105, 2004.
- [6] A. Gruniger and Ph. R. von Rohr, "Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties", *Thin Solid Films* Vol. 459, p. 308, 2004.
- [7] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, "Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 8, p. 1177, 1999.
- [8] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, p. 913, 1987.
- [9] C. J. Lee, R. B. Pode, D. G. Moon, and J. I. Han, "Realization of an efficient top emitting organic light-emitting device with novel electrode", *Thin Solid Film*, Vol. 467, p. 201, 2004.
- [10] S. H. Kwon, S. Y. Paik, O. J. Kwon, and J. S. Yoo "Triple-layer passivation for longevity of polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 26, p. 4450, 2001.
- [11] A. B. Chang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, M. Haek, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. K rajewski, and N. Rutherford, "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 3, p. 413, 2003.