

고분자 기판위에 다층 구조의 박막형 보호층을 적용한 투습률 향상

Improvement of Permeation of Applied Multi-layer Encapsulation of Thin Films on Ethylene Terephthalate(PET)

김종환¹, 한진우¹, 김영환¹, 서대식^{1,a}
(Jong-Hwan Kim¹, Jin-Woo Han¹, Young-Hwan Kim¹, and Dae-Shik Seo^{1,a})

Abstract

In this paper, the inorganic-organic thin film encapsulation layer was newly adopted to protect the organic layer from moisture and oxygen. Using the electron beam, Sputter and Spin-Coater system, the various kinds of inorganic and organic thin-films were deposited onto the Ethylene Terephthalate(PET) and their interface properties between organic and inorganic layer were investigated. In this investigation, the SiON and Polyimide(PI) layer showed the most suitable properties. Under these conditions, the WVTR(water vapour transition rate) for PET can be reduced from level of $0.57 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (bare substrate) to $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ after application of a SiON and Polyimide layer. These results indicates that the SiON/PI/SiON/PI/PET barrier coatings have high potential for flexible organic light-emitting diode(OLED) applications.

Key Words : SiON, Polyimide, 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[1,2].

한편 OLED는 유기 발광층을 사용함으로써 수분과 산소에 매우 취약한 특성을 보이고 있다. 따라서 OLED 소자의 상용화를 위해서는 산소와 수분으로부터 소자층을 보호할 수 있는 Encapsulation 공정이 필수적이다[2-5].

현재 상용화 수준의 Life Time을 가지는 Flexible OLED 를 제작하기 위해서는 약 $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 에 이르러야 한다고 보고되고 있다[8-10].

본 논문에서는 고효율 장수명의 Flexible OLED 소자 제작을 위해 현재 가장 많이 사용되고 있는

1. 연세대학교 전자공학과

(서울시 서대문구 신촌동 134)

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

접수일자 : 2005. 8. 1

1차 심사 : 2005. 9. 6

심사완료 : 2006. 1. 6

표 1. 투습률 측정을 SiO₂ 위한 증착 조건.

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

parameter	condition
Deposition rate	5-6 nm
Temperature	110 ℃
Thickness	200 nm

표 2. 투습률 측정을 SiON 위한 증착 조건.

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

Layer	Deposition Temperature
Ar	12 sccm
O ₂	0.5 sccm

PET(Ethylene Terephthalate) 필름위에 Multi-layer 구조로 무기 박막과 유기 박막을 번갈아 증착 하여 증착 조건에 따른 투습률을 측정하였다[6,7].

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 과산화 수소, 암모니아 그리고 물을 각각 1:1:5 의 비율로 혼합한 용액에서 세척한 후 N₂ 가스로 blowing한 뒤 Electron beam 장비에서 SiO₂ 를 110 ℃ 조건으로 증착 하였다. 증착 두께는 5-6 nm/sec 속도로 약 200 nm로 하였다.

SiON은 Sputter를 이용하여 증착하였으며 공정 압은 3.0×10^{-3} torr에서 표2와 같은 비율로 Ar과 O₂주입하여 100 w에서 약 20분간 증착하여 200 nm 의 두께로 증착하였다.

유기물 층은 Polyimide와 Poly acrylic을 사용하였으며 Spin Coater 기를 이용하여 Spread 500 rpm, Spin 3000 rpm으로 코팅 coating 하였다. Curing은 110 ℃에서 약 2시간 동안 하였다. 이와 같은 공정을 각각 한번씩 추가로 진행하여 Multi-layer를 구성하였다.

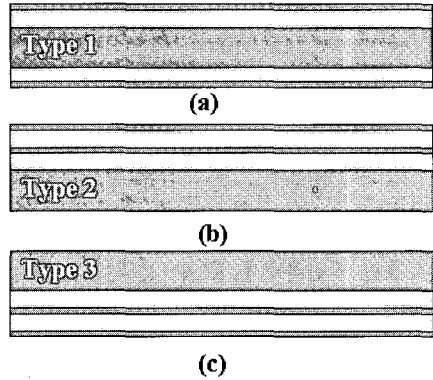


그림 1. Type 1, Type 2, Type 3의 구조.

Fig. 1. Structure of Type 1, Type 2, Type 3.

투습률 측정은 MOCON사의 PERMATRAN-W 3/33, MA 로 측정하였으며 MOCON으로 측정 불가능한 투습률은 Calcium Test로 측정하였다. Calcium Test를 위한 Calcium은 Thermal Evaporator로 증착하였다. 표면의 roughness 측정은 AFM으로 하였다. 증착 두께는 Alpha Step를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고효율의 Flexible OLED 소자를 제작하기 위해서는 높은 투습률을 가진 encapsulation 이 필수적이지만 대부분의 높은 투습률의 encapsulation 재료들은 무기물이다. 이러한 사실은 Flexible OLED 를 제작함에 있어 표면의 stress를 최소화하여 무기물에 발생할 수 있는 crack이 없도록 하여야 함을 의미한다.

본 연구에서는 Multi-layer를 증착함에 있어 발생하는 스트레스를 최소화 하기 위해 총 3가지 타입의 모델을 실험 하였다.

그림 1은 실험에 사용한 세 가지 서로 다른 모델을 나타낸다.

그림 1의 세 가지 모델의 stress simulation한 결과 Type 2 의 stress가 가장 적은 것으로 나타났다[8,11,12]. 이를 바탕으로 투습률 측정을 위한 모델의 제작은 Type 2 로 하였으며 표 2 과 같이 유기물 층과 무기물 층 을 각각 SiO₂, SiON 그리고 Polyimide, Polyacryl 로 하여 총 4가지 Type의 모델을 제작하였다.

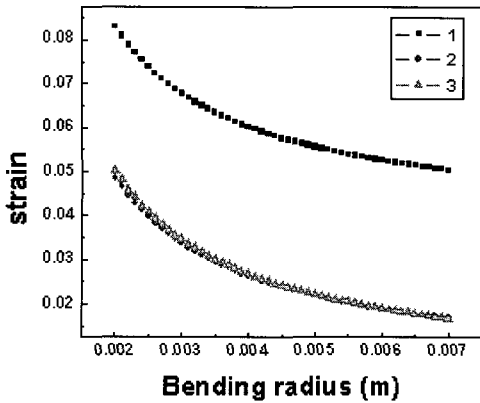


그림 2. Type 1, Type 2, Type 3의 표면 스트레스.
Fig. 2. Strain of Type 1, Type 2, Type 3.

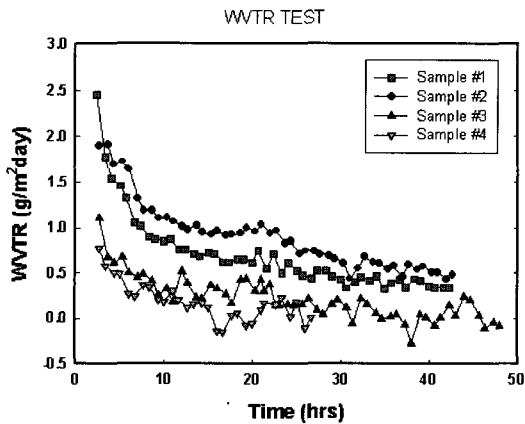


그림 3. Type 1, 2, 3, 4의 WVTR.
Fig. 3. WVTR of type 1, 2, 3, 4.

그림 3은 제작된 모델의 투습률로서 유기물 층 종류에 따른 차이보다는 무기물 층의 종류에 따라 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다.

실제 SiON의 무기물 층으로 하는 모델은 Polyimide, Polyacryl 두 가지 유기물 층에서 모두 MOCON으로 측정 가능한 수치인 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 보다 낮은 값을 기록하였다.

그림 4는 SiO₂와 SiON 막 표면의 AFM 사진으로서 고온에서 증착한 SiO₂ 박막이 표면 거칠기는 SiON에 비하여 높지만 유기물 층을 coating 후 표면의 사진을 그림 5에서 보면 큰 차이가 없는 것으로 보아 표면의 거칠기가 투습률 차이의 중요한 원인은 아닌 것으로 생각된다.

표 3. 투습률 측정을 SiO₂ 위한 증착 조건.

Table 3. Deposited conditions used to fabricate SiO₂ water barrier films.

Sample	Type #	Organic	Inorganic	WVTR g/m ² ·day
#1	1	Polyacryl	SiO ₂	0.34
#2	2	Polyimide	SiO ₂	0.48
#3	1	Polyacryl	SiON	-0.081
#4	2	Polyimide	SiON	-0.098

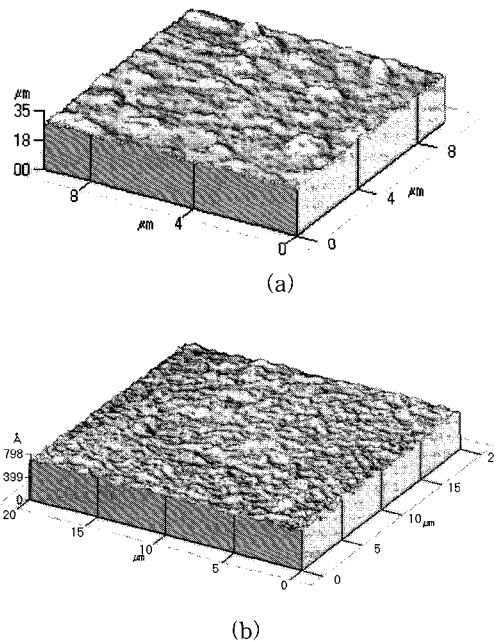


그림 4. 무기물 박막 표면의 AFM 사진. (a) SiO₂의 표면 (b) SiON의 표면.

Fig. 4. AFM image of surface of inorganic film. (a) Surface of SiO₂ (b) Surface of SiON.

SiON 박막의 투습률이 SiO₂ 박막의 투습률에 비해 높게 나오는 이유는 N₂ 첨가로 인해 표면의 밀도가 높아져 투습률이 향상되는 것으로 생각된다[12].

제작된 샘플의 측정 결과 Sputter에서 SiON을 증착한 Type 2의 투습률의 경우 $-0.081 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$

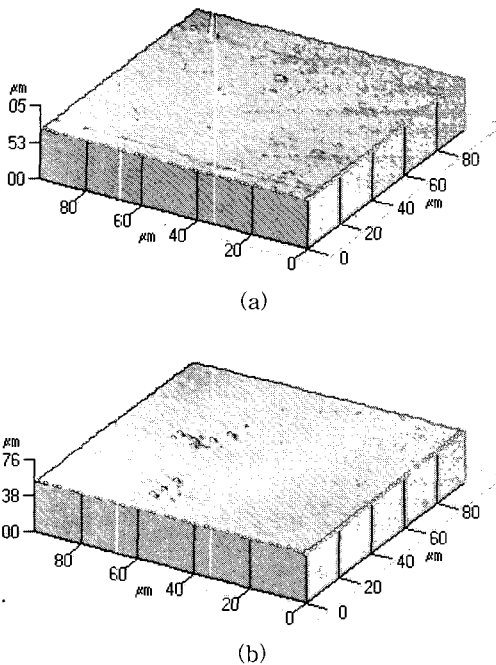


그림 5. 유기물 박막 표면의 AFM 사진. (a) Polyimide의 표면 (b) Polyacryl의 표면.
 Fig. 5. AFM image of surface of organic film. (a) Surface of polyimide (b) Surface of polyacryl.

로 현재의 투습률 측정 장비인 MOCON의 측정 수치보다 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 장수명의 Flexible OLED소자 제작에 적용 가능한 수치에 근접함을 보여준다.

4. 결론

본 논문에서는 고효율, 장수명의 Flexible OLED 소자를 제작하기 위한 Encapsulation 기술 개발을 위하여 고온에서 증착된 SiO₂ 박막과 Sputter로 증착한 SiON과 유기물 층으로는 Polyimide와 Polyacryl 을 사용하였다.

SiO₂ 박막의 경우 고온에서 증착한 경우 0.05 g/m² · day에 도달 함을 알 수 있었다. 이러한 수치는 실제 상용화를 목표로 하는 OLED소자 성능에는 미치지 못하는 성능이나 SiON으로 제작한 경우 실제 상용화를 목표로 하는 수치에 근접한 성능을 나타내었다. SiON을 이용한 다층 박막은 투

습률 성능을 향상시킬 수 있으므로 Flexible OLED 소자의 Encapsulation으로 적합하다고 여겨진다.

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, No. 12, p. 913, 1987.
- [3] H. Lifka, H. A. van Esch, J. J., and W. M. Rosink, "Thin film encapsulation of OLED displays with a NONON stack", *Proceedings of the SID 2004*, p. 1384, 2004.
- [4] D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, S. Nazarenko, and A. Hiltner, "Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science* Vol. 37, p. 847, 1999.
- [5] D. S. Wu, W. C. Lo, L. S. Chang, and R. H. Horng, "Properties of SiO₂ -like barrier layers on polyethersulfone substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films* 468 p. 105, 2004.
- [6] A. Gruniger and Ph. Rudolf von Rohr, "Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties", *Thin Solid Films* 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] 김 훈, 김광호, 김재경, "무기 박막형 보호층을 이용한 고분자 유기 발광 다이오드의 특성 평가", *한국전기전자재료학회 2003추계학술대회논문집*, p. 60, 2003.
- [9] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 22, p. 913, 1987.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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. Krajewski, and N. Rutherford, "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 3, p. 413, 2003.