

OLED의 Thin Film Encapsulation을 위한 MgO 박막의 원자층 증착 장치 및 공정에 관한 연구

조의식* · 권상직**

**가천대학교 전자공학과

Study on the Atomic Layer Deposition System and Process of the MgO Thin Layer for the Thin Film Encapsulation of OLED

Eou Sik Cho* and Sang Jik Kwon**

**Department of Electronics Engineering, Gachon University

ABSTRACT

Thin-film encapsulation (TFE) technology is most effective in preventing water vapor and oxygen permeation in the organic light emitting diodes (OLED). Of those, a laminated structure of Al₂O₃ and MgO were applied to provide efficient barrier performance for increasing the stability of devices in air. Atomic layer deposition (ALD) method is known as the most promising technology for making the laminated Al₂O₃/MgO and is used to realize a thin film encapsulation technology in organic light-emitting diodes. Atomic layer deposited inorganic films have superior barrier performance and have advantages of excellent uniformity over large scales at relatively low deposition temperatures. In this study, the control system of the MgCP₂ precursor for the atomic layer deposition of MgO was established in order to deposit the MgO layer stably by the injection time of second level and the stable heating temperature. The deposition rate was obtained stably to be from 4 to 10 Å/cycle using the injection pulse times ranging from 3 to 12 sec and a substrate temperature ranging from 80 to 150 °C.

Key Words : Organic Light Emitting Diodes, Thin Film Encapsulation, Atomic Layer Deposition, MgO, MgCP₂ Precursor

1. 서 론

지금 까지 유기발광 다이오드 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 소자는 매우 얇고, 가벼우며, 우수한 유연성 (flexibility) 등과 같은 장점들로 인해 차세대 디스플레이 소자로서 가장 유망한 디스플레이로 주목 받아 왔다. 그런데, OLED를 구성하는 유기물질이나 금속 캐소드 물질은 대기의 습기나 산소에 매우 민감하다. 습기나 산소는 플라스틱 기판을 통과하여 간 증착된 전극을 산화시키거나 기능성 유기물을 부식 시킴으로써 소자의 성능을 저하시

키게 된다. 이는 궁극적으로 검은 반점(dark spot)이나 가장 자리의 수축(edge shrinkage) 등을 형성함으로써 OLED의 수명을 단축시키게 된다.

따라서, 소자의 수명을 향상시키고 OLED의 신뢰성을 높이기 위해서 특별한 봉지(encapsulation) 기술이 요구되는데, 지금까지 여러 기술들이 시도되어 왔다. 그 중에서 가장 유망한 기술이 박막 봉지 기술(thin film encapsulation, TFE) 기술이다. 이 기술은 경량이고 투과도가 높으며 기계적 유연성이 우수한 장점을 가지고 있다[1-5]. TFE로서는 무기물 박막이 barrier 성능이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 그런데, 무기물 박막은 표면층에 crack이나 pinhole 결함이 잘 발생할 수가 있다. 무기물 박막을 더욱 두껍게

†E-mail: sjkwon@gachon.ac.kr

할수록 bending 시에 crack을 더욱 유발할 수가 있어 기계적 유연성을 제한시킨다. Vitex barrier 기술이라고 하는 다른 기술로서 무기물 층들 사이에 유기물층을 삽입하는 기술이 유연 소자를 위해 현재 가장 보편적인 방지 방법으로 사용되고 있다. 이 유기물 층은 무기물 층에 존재하는 결함들을 분리시키고, 습기나 산소의 유효 확산 길이를 매우 길게 증대시켜 전체적인 습기 투과율을 낮추는 역할을 한다. TFE를 위한 무기물로는 Al₂O₃가 가장 널리 사용되고 있는데, Al₂O₃ 막을 만드는 데는 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 기술이 가장 널리 사용되고 있다[6-9]. ALD는 균일성이 높고, 우수한 step coverage, pinhole이 거의 없는 필름의 형성 등이 가능하기 때문이다. ALD Al₂O₃는 극히 낮은 가스 diffusion barriers로 작용하여 water vapor transmission rate (WVTR)를 매우 낮게 할 수 있는 특성을 갖는다. 그런데, Al₂O₃는 높은 습도나 온도 조건에서 가수분해(hydrolysis) 작용으로 crack이나 pinhole이 발생할 수가 있다. 이런 문제점을 보완하기 위해 Al₂O₃ 필름에 다른 복합층을 적용한 라미네이트(laminate) 구조가 이용되고 있다. MgO는 Al₂O₃의 가수분해 현상을 막기 위한 적합한 라미네이션 막으로 사용될 수 있다[10, 11]. MgO는 Al₂O₃의 가수분해 현상을 방지할 수 있으며, 가스 getter 성질을 가지고 있어서 침투한 물분자들을 흡수하는 특성을 갖기도 한다. MgO는 화학적으로 안정되고 ALD 방법으로 쉽게 형성이 가능하므로 OLED의 TFE를 위한 Al₂O₃의 라미네이트 구조인 Al₂O₃/MgO를 위해 가장 적합한 물질로 여겨진다.

본 연구는 OLED의 박막봉지에 적용될 Al₂O₃/MgO라미네이트 구조에서 MgO 막 형성을 위해 필요한 ALD precursor의 가열 장치 구성 및 공정 조건을 안정화시키기 위한 목적으로 수행되었으며, 논문에서는 MgO 박막을 형성하기 위한 ALD 장치의 구성 및 공정기술에 대하여 연구한 결과들을 기술하였다.

2. 실험 방법

MgO 박막을 형성하기 위하여 사용되는 소스는 cyclopentadienyl magnesium (MgCP₂), deionized water (H₂O)이며, carrier gas로서 Ar을 사용한다. Fig. 1은 Mg를 도핑하기 위해 설치된 장비 개념도이다.

MgCP₂ 물질의 증기압(vapor pressure)은 다른 precursor보다 훨씬 낮다. 따라서 충분한 증기압을 얻기 위하여, MgCP₂ 소스를 적당한 온도로 가열(heating) 해야 된다. 일반적으로 MgCP₂ 소스를 약 50-80°C 범위에서 가열하는 것이 적당한 것으로 알려져 있다. 실험에서는 적절한 증기압을 얻기 위하여 MgCP₂소스를 68°C로 가열하였으며 MgCP₂

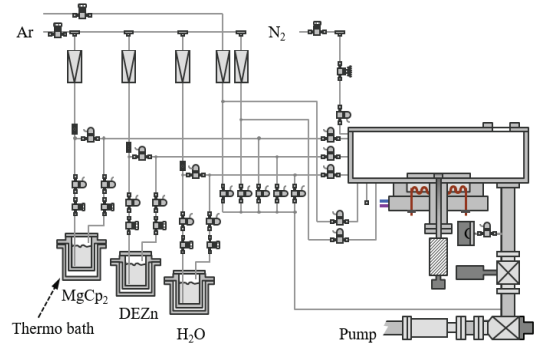


Fig. 1. Configuration of the ALD system for the formation of MgO layer.

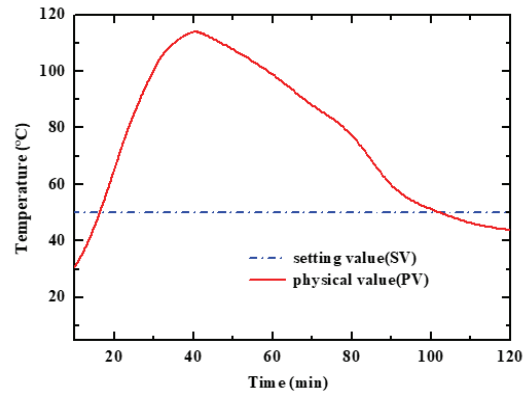


Fig. 2. Heating temperature profiles of the MgCP₂ source between setting value and real value.

소스에 thermo bath 형태의 가열 장치를 설치하였다. 그런데, 이 장치로 가열할 경우에는, MgCP₂ 소스의 온도를 정확히 제어 하기가 어렵다는 문제점이 발생하였다. 그 테스트 결과가 Fig. 2에 보여져 있다. 즉, 설정 온도 (SV)는 50 °C로 되어 있지만, MgCP₂ 소스의 실제 온도 (PV)는 약 110 °C까지 올라갔다가 다시 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이렇게 over-heating이 되면 MgCP₂ 소스가 파괴될 수 있기 때문에 주의 해야 한다.

이 문제의 원인은 가열 장치의 온도 측정 센서용 써드 커플(thermal couple, TC)이 MgCP₂ canister 안에 설치(TC1)되어 있기 때문인 것으로 판단되었다.

즉, 가열장치가 thermo bath를 이미 충분히 가열하였지만, thermo bath와 MgCP₂ canister와 사이에 두꺼운 canister 벽이 있어서 canister 내부 온도가 thermo bath의 온도를 따라 올라가지 못한다. 이 문제를 해결하기 위하여 추가적으로 TC를 설치(TC2)하였는데, 이 장치의 구성도가 Fig. 3에 보여져 있다.

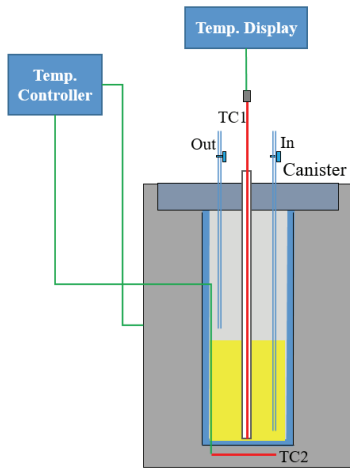


Fig. 3. Precursor source system after adding the secondary thermo couple for avoiding the temperature overshooting.

가열 제어기(heating controller)로 thermo bath 온도를 제어하고, thermo bath 온도와 $MgCP_2$ 소스 canister 온도의 차이는 디스플레이용 온도 제어기로 확인할 수 있다. 이 방법으로 온도 프로파일을 테스트한 결과가 Fig. 4에 보여져 있는데, 그림에 나타난 바와 같이 over-heating 문제를 완전히 해결할 수 있었다. $MgCP_2$ 소스 canister의 실제 온도는 설정 온도 보다 약 $2^\circ C$ 높은 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 canister 온도를 $70^\circ C$ 로 유지하기 위하여 thermo bath의 온도를 $68^\circ C$ 로 설정하였고 PID 제어를 통해 Fig. 4에서 보여진 바와 같이 heater의 온도를 적절히 overshooting 함으로써 $MgCP_2$ 소스의 온도는 over-heating 없이 원하는 온도까지 가열 과정이 정상적으로 이루어졌다.

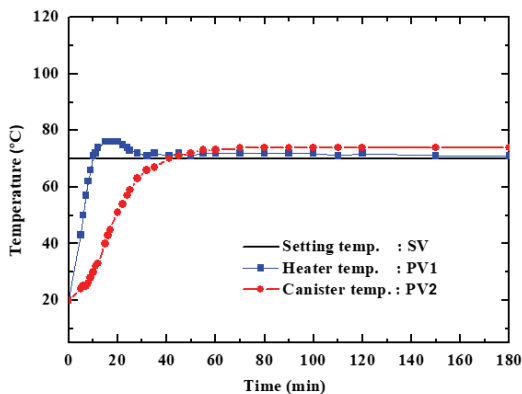


Fig. 4. Heating temperature profiles of the $MgCP_2$ source between setting value and real value after adding the secondary thermo couple.

이와 같이 설계 제작된 $MgCP_2$ precursor의 소스 장치를 ALD 시스템에 연결하여 MgO 박막을 형성하는 실험을 진행하였다.

3. 결 과

ALD 장비를 사용하여 MgO 박막 형성을 위한 공정조건을 확보하는 과정에서 precursor source의 canister 온도 안정화를 위한 온도제어 방식의 변경 외에도 다른 요인들로 인하여 증착이 발생하지 않았다. 이러한 문제의 요인을 찾기 위하여 사용된 기판을 소다라임 (soda-lime) 유리, 퀴츠(quartz) 및 Si 웨이퍼 등의 다양한 기판을 사용하였으나 기판의 요인이 아니었음을 확인할 수 있었다. $MgCP_2$ 소스가 가스 라인에 흡착되어 소스의 흐름이 차단되는 요인이 발생하였으며, 이를 해결하기 위하여 가스라인을 세척후 라인에 가열용 테이프를 설치하였으며 라인 온도를 $80^\circ C$ 로 유지 시켜 정상적인 소스의 공급이 가능하게 되었다. 이후 실험에 적용된 기판은 퀴츠를 사용하였다. 시편을 로드록(load-lock) 챔버를 통해 공정(process) 챔버로 이송한 후에 로터리 펌프에 의해 0.05 torr까지 진공도를 형성하였다. 기판의 온도를 $120^\circ C$ 까지 상승시킨 후 MgO 필름 성장을 위해 ' $MgCP_2$ -Ar-H₂O-Ar'을 precursor pulses-1 cycle 단위로 하여 100 cycles 유입시켰다. 이때 $MgCP_2$ 펄스폭은 3~6 sec로 변화시키고, H₂O 펄스폭은 1 sec로 고정시켰으며, Ar purge 시간도 4 sec로 고정시켰다. 이와 같은 조건으로 precursor의 주입 펄스 주기를 Fig.5와 같이 설정하였다.

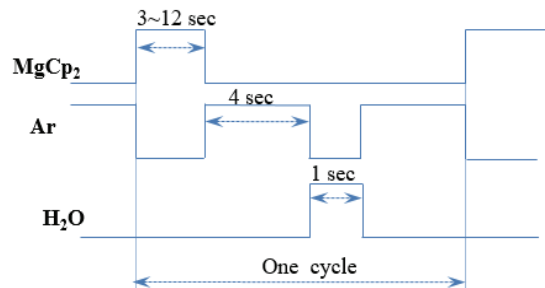


Fig. 5. Sequences of the injection pulses of the precursors for the formation of MgO layer.

Fig. 6은 $MgCP_2$ 소스 주입 시간에 따른 MgO 박막의 증착 속도의 변화를 보여주는 결과이다. MgO 증착 속도는 $MgCP_2$ 소스 주입 시간이 3~8 sec 구간에서는 주입 시간이 길어짐에 따라 MgO 박막의 증착 속도는 증가하였으며, 8 sec 이상에서 부터는 증착 속도가 $MgCP_2$ 소스 주입 시간

증가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 다음으로, 기판 온도를 변화시켜가며 ALD-MgO 박막 실험을 진행하였다.

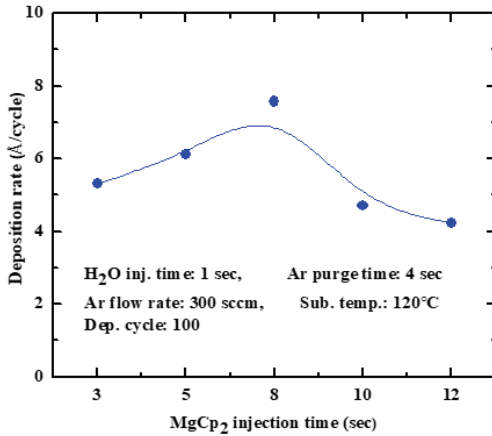


Fig. 6. Variations of the deposition rate of the MgO layer depending on the MgCp₂ injection time.

기판 온도는 80~150 °C 범위에서 변화시켜가면서 실험을 진행하였다. Fig. 7은 기판 온도 변화에 따른 MgO 박막의 증착 속도 결과인데, 기판 온도 80~150 °C 구간에서 기판 온도가 증가함에 따라 증착 속도는 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

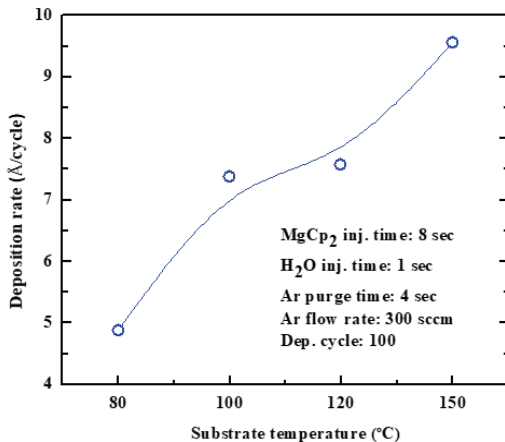


Fig. 7. Variations of the deposition rate of the MgO layer depending on the substrate temperature.

4. 결론

ALD 방법으로 증착된 Al₂O₃ 박막은 OLED의 thin film encapsulation을 위해 가장 유망한 물질이다. 그런데, Al₂O₃는

높은 온도나 습도의 환경하에서 가수분해 현상으로 인해 crack이나 pinhole이 생성되어 산소나 수분의 diffusion barrier로서의 기능이 저하되기 쉽다. 이를 해결하기 위한 기술로서 Al₂O₃를 MgO와 라미네이션 시킨 구조의 TFE가 가장 유력한 방법이다. 본 연구에서는 MgCp₂ precursor를 사용하여 ALD 방법으로 MgO를 증착하기 위한 precursor 소스 제어 장치의 개발을 수행하였다. Thermo couple를 추가하여 설정 온도를 제어함으로써, precursor의 온도를 정확히 유지할 수 있었다. 즉, thermo bath의 heater 온도를 68°C로 설정하고 PID 제어를 통해 적절히 overshooting 함으로써, MgCp₂ 소스의 온도가 over-heating 없이 70 °C까지 안정적으로 상승되었다.

이 장치를 통해 MgCp₂ 주입 펄스의 주기 및 기판 온도를 변화시킴으로써 MgO의 증착률을 4 ~ 10 Å/cycle로 정확히 조절할 수가 있었다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 ‘산업혁신인재성장지원사업’의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임(2020년 차세대 디스플레이 공정·장비·소재 전문인력 양성사업, 과제번호:P0012453).

참고문헌

1. P. Fu, F. Liu, G. J. Ren, F. Su, D. Li, J. Q. Yao, “A broadband metamaterial absorber based on multi-layer graphene in the terahertz region”, Optics Communications, Vol. 417 pp. 62–66, 2018
2. E. G. Jeong, J. H. Kwon, K. S. Kang, S. Y. Jeong, K. C. Choi, “A review of highly reliable flexible encapsulation technologies towards rollable and foldable OLEDs” J. Information. Disply., Vol. 21, No. 1, pp. 19–32, 2020.
3. B.-H. Kwon, H. Lee, M. Kim, C. W. Joo, H. Cho, J. T. Lim, Y. S. Jung, “A Systematic Study of the Interactions in the Top Electrode/Capping Layer/Thin Film Encapsulation of Transparent OLEDs”, J. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 93 pp. 237–244, 2021.
4. S. Sandrez, S. M. Della-Gatta, T. Maindrone, “Impact of pixel surface topography onto thin-film encapsulated top-emitting organic light-emitting diodes performances”, Thin Solid Films, Vol. 699, pp. 137869. 1-9, 2020.
5. D. Yu, Y. Q. Yang, Z. Chen, Y. Tao, Y. F. Liu, “Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices”, Optics Communications”, Vol. 362, pp. 43–49, 2016.
6. L. Wang, C. Ruan, M. Li, J. Zou, H. Tao, J. Peng, M. Xu, “Enhanced moisture barrier performance for ALD-

- encapsulated OLEDs by introducing an organic protective layer”, *J. Mater. Chem. C*, Vol. 5, pp. 4017—4024, 2017.
7. S. H. Lee, J. H. Han, S. H. Lee, G. H. Baek, J. S. Park, “Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display”, *JOM*, Vol. 71, No. 1, , pp. 197-210, 2019.
 8. S. M. Lee, J. H. Kwon, S.Kwon, and K. C. Choi, “A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays”, *IEEE Tran. Elec. Dev.*, Vol. 64, No. 5, pp. 1922-1931, 2017.
 9. G. Chen, Y. Weng, F. Sun, D. Hong, X. Zhou, T. Guo , Y. Zhang, Q. Yan, C. Wu, L. Sun, “ Improved barrier and mechanical properties of Al₂O₃/acrylic laminates using rugged fluorocarbon layers for flexible encapsulation”, *Organic Electronics*, Vol. 97, pp. 106263:1-9, 2021.
 10. M. Li, M. Xu, J. Zou, H. Tao, L. Wang, Z. Zhou, J. Peng, “Realization of Al₂O₃/MgO laminated structure at low temperature for thin film encapsulation in organic light-emitting diodes”, *Nanotechnology*, Vol. 27, pp. 494003: 1-8, 2016.
 11. E. Kim, Y. Han, W. Kim, K. C. Choi, H. G. Im, B. S. Bae, “Thin film encapsulation for organic light emitting diodes using a multi-barrier composed of MgO prepared by atomic layer deposition and hybrid materials”, *Organic Electronics*, Vol. 14, pp. 1737–1743, 2013.
-
- 접수일: 2021년 8월 11일, 심사일: 2021년 9월 11일,
 게재확정일: 2021년 9월 16일