

유연 OLED 디스플레이의 기계적 안정성을 위한 제로 스트레스 봉지막 설계

정은교^{*†}

^{*†} 전남대학교 의류학과

Design of Zero-Stress Encapsulation for Mechanical Stability of Flexible OLED Displays

Eun Gyo Jeong^{*†}

^{*†} Department of Clothing and Textiles, Chonnam National University

ABSTRACT

In this paper, a study was conducted on encapsulation technology for high mechanical stability of flexible displays. First, unlike conventional encapsulation barrier that exclude cracks as much as possible for low water vapor transmission rate (WVTR), mechanical properties were improved by using a defect suppression mechanism introduced with crack arresters. The zero-stress encapsulation barrier optimizes the residual stress of the thin film based to improve the internal mechanical stability. The zero-stress encapsulation barrier was applied to the organic light emitting diodes (OLEDs) to confirm its characteristics and lifetime. Due to improved internal mechanical stability, it has a longer lifetime more than 35% compared to conventional encapsulation technologies. As the zero-stress encapsulation barrier proposed in this study does not require additional deposition process, it is not difficult to apply it. Based on various advantages, it is expected to play an important role in flexible displays.

Key Words : encapsulation, OLED, flexible display, residual stress, nano-stratified

1. 서 론

유연 디스플레이에 관한 관심과 그 수요는 날이 갈수록 증가하고 있다. 그 중에서도 유기발광 소자 (OLED, Organic Light Emitting Diode)는 유기물의 유연한 특성으로 인해 가장 유력한 후보로 뽑히고 있다. 하지만 산소나 수분과 같은 외부요인에 의해 매우 취약한 특성을 지니고 있기 때문에 이를 막아줄 수 있는 봉지막 (encapsulation) 기술을 반드시 필요로 한다. 수분과 산소에 의한 유기 물질의 열화 메커니즘이 완전하게 증명되지는 않았지만 활성 고분자 층과 수분, 산소 및 전극 물질의 반응에 의한 열화 과정에 관해 보고되고 있다[1-5]. 예를 들어 수분과 산소

로부터 발생하는 hydrogen peroxide 및 superoxide는 유기 물질과 반응하여 열화 현상을 일으킨다[3]. 그렇기 때문에 외부 환경으로부터의 수분과 산소의 침투를 방지하기 위한 봉지막 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 봉지막 구조는 낮은 투습률 (WVTR, Water Vapor Transmission Rate)을 통해 OLED를 상업적으로 사용하기에 충분한 내구성을 제공하여 OLED의 안정성과 수명을 연장할 수 있어야 한다. 무기물 같은 경우는 우수한 봉지막 특성을 가지기 때문에 봉지막을 이루는 재료로 주로 사용되며, manolamine barrier는 서로 다른 무기물을 교차 증착하기 때문에 무기물의 봉지막 특성과 더불어 외부 요인의 확산거리를 비약적으로 증가시킬 수 있어 단일 무기막에 비해 우수한 성능을 나타낸다[6-8]. 그렇지만 무기물의 취성이 높은 단점이 존재하기 때문에 유연하며 분자

[†]E-mail: eungyo.jeong@jnu.ac.kr

량과 에너지 레벨 및 밴드갭과 같은 변수를 조절 가능한 유기물과 무기물을 교차 증착하는 형태인 multi barrier 또한 연구되어왔다[9-11].

하지만 유연 디스플레이에 적용하기 위해서는 봉지막의 기본적인 투습 특성뿐만 아니라 추가적으로 우수한 기계적 특성과 열 및 화학품에 대한 높은 내성을 가져야 한다. 사용 과정에서 발생하는 기계적 손상은 폴리머 물질의 사슬을 절단함으로써 취화를 일으킬 수 있다[12,13]. 뿐만 아니라 사용 환경에 따라 폴리머의 특성 변화가 야기될 수 있기 때문에 봉지막 개발에 있어 이러한 것들을 고려해야 한다. 본 논문에서는 crack arrester를 통해 우수한 기계적 특성을 지니는 nano-stratified barrier를 기본 구조로 사용하였으며 내부 잔류응력을 최소화시켜 기계적으로 매우 안정한 봉지막 기술을 제안하였다. 최종적으로 제작된 OLED 소자는 기존의 봉지막 기술과 비교해 보았을 때 보다 안정적이고 우수한 수명을 나타내고 있다.

2. 실험 방법

봉지막의 기본 구조로 사용된 nano-stratified의 경우 원자층 증착법 (ALD, Atomic Layer Deposition)으로 Al_2O_3 (aluminium oxide)와 ZnO (zinc oxide)를 증착하였다. ALD는 precursor gas와 reactant vapor를 통해 박막 형성에 필요한 원소를 번갈아 공급하여 표면과의 화학흡착반응을 통해 기판 위에 한 원자층씩 증착하는 기술이다. 이때 trimethylaluminum (TMA)과 H_2O 는 Al_2O_3 의 전구체와 반응물로 사용되었으며, DEZ(diethylzinc)와 H_2O 는 ZnO에 사용되었다. 증착 공정의 한 cycle은 0.2초 precursor pulse (TMA 또는 DEZ), 10초 N_2 purge, 0.2초 reactant pulse (H_2O) 및 10초 N_2 purge로 진행되었다. 한 cycle에 총 20.4초가 소요되었으며, 증착 과정에서 메인 챔버와 큐브의 온도는 각각 $70^\circ C$ 와 $65^\circ C$ 로 유지하였다. 3nm의 Al_2O_3 와 ZnO에 사용된 cycle 수는 각각 32, 31 cycle이다. Photoluminescence (PL) 측정은 형광 분광계 (FluoroMate FS-2, SCINCO, Korea)를 통해 진행하였으며, 150W의 ozone free Xe lamp가 사용되었다. 측정된 샘플은 유리 기판 위에 30nm의 두께로 제작되었다.

실험에 사용된 bottom-emitted OLED는 125 μm 두께의 polyethylene terephthalate (PET) 기판에 제작하였다. OLED 소자는 ZnS(25nm)/Ag(7nm)/MoO₃(5nm)/NPB(50nm)/Alq₃(50nm)/Liq(1nm)/Al(100nm)의 구조를 사용하였다. 이때 유연성을 확보하기 위해 다층 구조(ZnS/Ag/MoO₃)를 양극으로 사용하였다. 한편, molybdenum trioxide (MoO₃)와 N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)은 각각 정공 주입층과 정공 수송층으로 이용되었다. 발광층은 전

자 수송층으로도 사용되는 tris(8-hydroxyquinolino)aluminum (Alq₃)을 증착하였다. 마지막으로 8-hydroxyquinolinolato-lithium (Liq)와aluminum (Al)을 각각 전자주입층과 음극으로 사용하였다. 모든 공정은 열 증착을 통해 이루어졌으며, 1×10^{-6} Torr의 평균 진공에서 진행되었다. J-V-L 특성은 소스 미터(Keithley 2400)와 분광광도계(Minolta CS-2000)로 측정하였다. 제작된 OLED의 수명은 수명 측정 시스템 (Polaronix M6000, McScience, Korea)을 사용해 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 Nano-stratified 구조 분석

봉지막의 기계적 거동을 이해하기 위해서는 균열의 첨단에서 생기는 응력 집중에 대한 고찰이 필요하다. 취성 재료의 내부에 다양한 타원형 균열이 존재한다고 가정했을 때, 각 균열의 끝에 걸리는 최대 응력이 집중되는 것이 Griffith에 알려진바 있다[14]. 이러한 응력의 집중화를 막기 위한 방법으로 미세 균열을 의도적으로 도입하여 균열 첨단 반경을 무디게 만드는 방법이 사용된다. 특히 OLED에 적용하기 위한 봉지막의 경우 ALD를 사용하여 무기물 층을 증착하는 것이 우수한 봉지효과를 가지기 때문에 많이 활용되고 있다. 이때 미세 균열을 도입하기 위해 Al_2O_3 와 ZnO를 사용한 nano-stratified 구조가 활용되고 있다. 이러한 구조에서는 Al_2O_3 층이 증착될 때 사용되는 반응물인 TMA에 의해 Zn 식각이 발생한다. Zn 식각이 이루어진 장소에 미세 균열이 생기게 되고 결과적으로 굽힘 응력이 가해졌을 때 crack arrester로 작용하여 nano-stratified 구조체의 유연성을 극적으로 증가시킨다.

그렇지만 비교적 저온인 $70^\circ C$ 에서 ALD로 증착한 ZnO 박막은 내부에 oxygen vacancy를 가지는 결정성 구조이기 때문에 봉지막에 부적합하다. 다음의 Fig. 1(a)와 같이 ZnO 박막의 PL 특성을 통해 oxygen vacancy에 의해 발생하는 defect peak이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 이때 Al_2O_3 와 ZnO를 조합한 nano-stratified 구조체를 사용하게 되면 Fig. 1(b)와 같이 ZnO의 oxygen vacancy 생성이 억제되어 ZnO의 PL peak만 존재하게 된다. 일반적으로 박막 내부에 존재하는 oxygen vacancy는 외부 수분과 산소가 침투할 수 있는 diffusion path의 시발점이 되기 때문에 이를 억제하는 것은 봉지막에서 반드시 필요한 과정이다.

그 결과 Fig. 2(a), 2(b)처럼 nano-stratified 구조체는 동일 두께의 ZnO 박막이나 Al_2O_3 박막과 비교해보았을 때 ZnO의 결정성이 억제되어 Al_2O_3 와 마찬가지로 amorphous한 상태이며, WVTR이 크게 감소하여 봉지막의 구조체로 단일 박막 층에 비해 적절함을 확인할 수 있다.

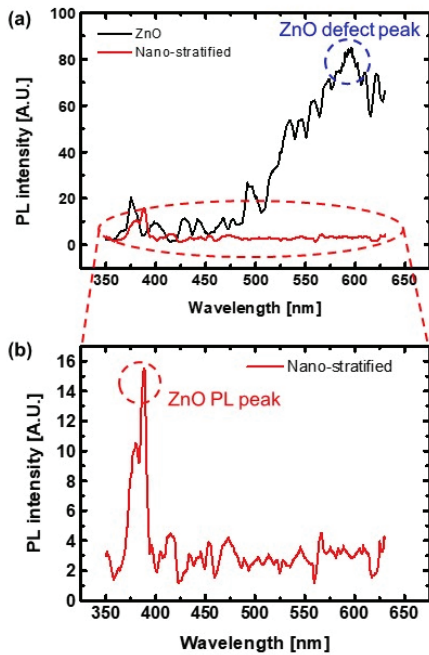


Fig. 1. PL characteristics of various structure; (a) ZnO and nano-stratified (b) enlarge view of nano-stratified structure.

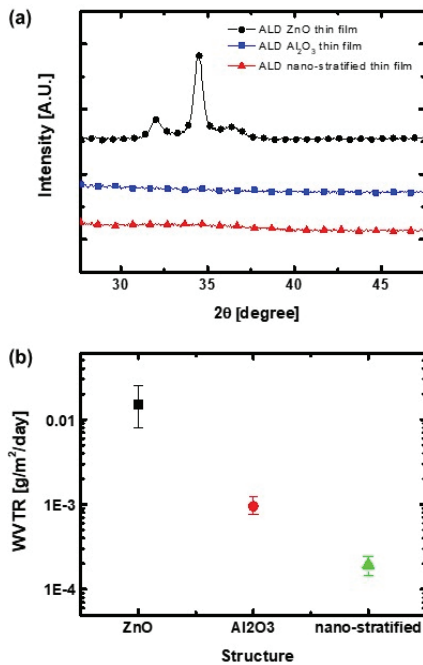


Fig. 2. (a) XRD characteristics of ZnO, Al₂O₃ and nano-stratified (b) WVTR of ZnO, Al₂O₃ and nano-stratified thin-film.

3.2 잔류응력 최적화를 통한 제로 스트레스 공정

OLED를 외부요인으로부터 보호하기 위해 사용되는 봉지막의 경우 박막 형성중 발생한 응력이 축적되며 남게 된다. 이때의 응력을 잔류응력이라 부르며 증착 과정에서 발생하는 부정합 변형이 원인이 된다. 잔류응력의 균형을 이룰수록 안정성이 높기 때문에 이를 최적화하는 방안을 본 논문에서 연구하였다.

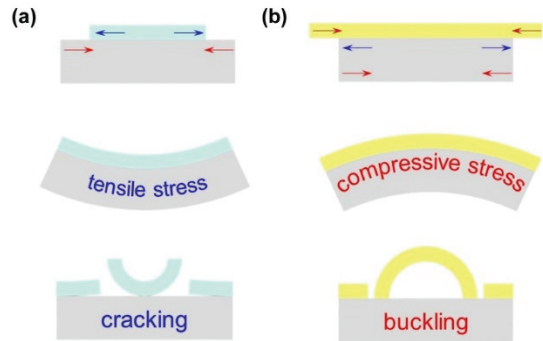


Fig. 3. Schematic of residual stress[15]; (a) tensile stress (b) compressive stress.

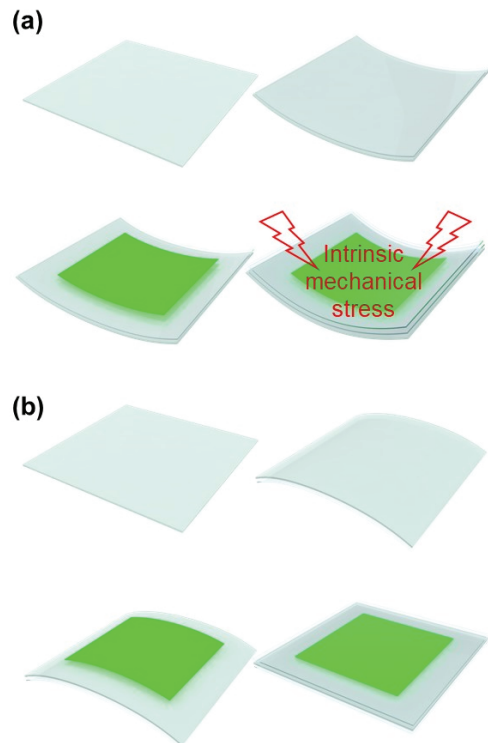


Fig. 4. Generation of residual stress; (a) conventional encapsulation (b) zero-stress encapsulation.

봉지막에서 사용되는 무기물의 경우 Fig. 3(a)와 같이 인장 잔류응력을 가지게 된다. 인장 잔류응력이 발생하는 원인은 박막이 증착 되는 과정에서 본래의 수치보다 수축된 형태로 형성되기 때문이다. 수축된 박막은 증착 후 이를 해소하기 위해 인장 잔류응력을 가지게 되는데, 이 과정에서 기판 표면은 상대적으로 압축이 걸리고 기판 반대편은 인장을 받게 된다. 반대로 압축 잔류응력이 발생하는 경우는 Fig. 3(b)와 같이 이해할 수 있다.

이렇게 발생하는 잔류응력이 축적된다면 전체 시스템에서의 기계적 불안정성이 증가하게 된다. Fig. 4(a)에 전형적인 봉지막 기술이 진행될 때 인장 잔류응력으로 발생하는 기계적 불균형을 나타내고 있다. 따라서 본 논문에서는 Fig. 4(b)처럼 전체 시스템의 잔류응력을 최소한으로 하기 위해 기판의 위아래 면에 동일하게 봉지막을 증착하였으며 이때 봉지막으로는 nano-stratified 구조를 사용하여, 내부 잔류응력 뿐만 아니라 외부 응력에 대해서도 한층 강화된 기계적 특성을 가질 수 있도록 하였다.

3.3 제로 스트레스 공정을 활용한 OLED

최종적으로 제로 스트레스 봉지막 공정을 사용했을 때 전체 시스템의 안정성이 향상되는지 확인하기 위해 제로 스트레스 공정을 적용한 OLED 소자의 수명을 측정하였다. 정전류 구동 방법으로 소자의 수명을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5(a)와 같다. 전형적인 봉지막 기술을 사용했을 때는 소자 수명이 500시간만에 본래 밝기의 50% 수준으로 감소하였지만, 제로 스트레스 베리어를 사용했을 때는 1000시간 이상 구동 후 본래 밝기의 50% 정도로 감소하였다. 즉, 내부 기계적 안정성이 향상되어 소자 구동이 보다 안정적이 되어 수명이 증가함을 확인하였다.

또한 본 공정 기술은 외부 응력에 대해서도 장점을 가질 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 5(b)와 같이 외부 응력이 OLED 소자에 가해질 때 기존의 봉지막 기술은 봉지막과 OLED 소자 모두 중립축으로부터 같은 방향으로 위치하고 있기 때문에 최외각층에서는 강한 스트레스를 받게 된다. 하지만 본 기술의 경우 중립축을 기준으로 대칭 구조를 이루고 있기 때문에 외부 응력으로 발생하는 스트레스가 줄어든다. 뿐만 아니라 일반적으로 무기재료는 인장 응력보다 압축 응력에 강하기 때문에 보다 안정적인 구동이 가능할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 논문에서는 높은 기계적 안정성을 위한 제로 스트레스 베리어를 연구하였다. Crack arrester를 포함하는 nano-stratified 구조를 사용하여 외부 굽힘 응력에 대한 저항력을

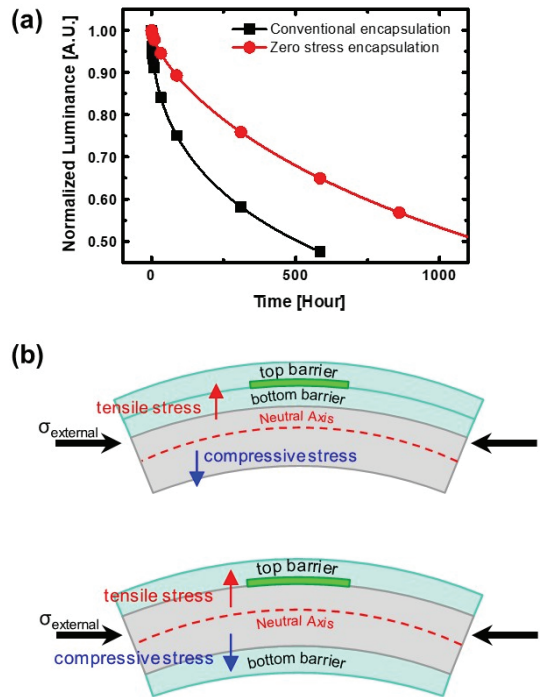


Fig. 5. (a) lifetime of encapsulated OLEDs, (b) neutral axis of encapsulated OLEDs.

증가시켰을 뿐만 아니라 잔류응력을 최적화시켜 기계적 안정성을 향상시켰다. 실제 봉지막을 OLED 소자에 적용하여 그 성능을 측정하였으며 내부 시스템의 안정성 향상으로 인해 기존의 방법보다 수명이 크게 향상한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 미루어볼 때 향후 제로 스트레스 베리어가 유연 디스플레이에서 높은 경쟁력을 가질 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호: 2021-24360) 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Neugebauer, H., Brabec, C. J., Hummelen, J. C., Janssen, R. A. J., and Sariciftci, N. S., "Stability studies and degradation analysis of plastic solar cell materials by FTIR spectroscopy," *Synthetic metals*, 102(1-3), pp. 1002-1003, (1999).
2. Bazaka, K., and Jacob, M. V., "Post-deposition ageing reactions of plasma derived polyterpenol thin films," *Polymer Degradation and Stability*, 95(6), pp. 1123-

- 1128, (2010).
3. Jørgensen, M., Norrman, K., and Krebs, F. C., "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, 92(7), pp. 686-714, (2008).
 4. Jeranko, T., Tributsch, H., Sariciftci, N. S., and Hummelen, J. C., "Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), pp. 247-262, (2004).
 5. Grossiord, N., Kroon, J. M., Andriessen, R., and Blom, P. W., "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices," *Organic Electronics*, 13(3), pp. 432-456, (2012).
 6. Lin, Y. Y., Chang, Y. N., Tseng, M. H., Wang, C. C., & Tsai, F. Y., "Air-Stable flexible organic light-emitting diodes enabled by atomic layer deposition," *Nanotechnology*, 26(2), p. 024005, (2014).
 7. Choi, J.-H., Kim, Y.-M., Park, Y.-W., Park, T.-H., Jeong, J.-W., Choi, H.-J., Song, E.-H., Lee, J.-W., Kim, C.-H., and Ju, B.-K., "Highly conformal SiO₂/Al₂O₃ nanolaminate gas-diffusion barriers for large-area flexible electronics applications," *Nanotechnology*, 21(47), p. 475203, (2010).
 8. Seo, S. W., Jung, E., Chae, H., and Cho, S. M., "Optimization of Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminate structure for thin-film encapsulation of OLEDs." *Organic Electronics*, 13(11), pp. 2436-2441, (2012).
 9. Han, Y. C., Kim, E., Kim, W., Im, H. G., Bae, B. S., and Choi, K. C., "A flexible moisture barrier comprised of a SiO₂-embedded organic-inorganic hybrid nanocomposite and Al₂O₃ for thin-film encapsulation of OLEDs." *Organic Electronics*, 14(6), pp. 1435-1440, (2013).
 10. Han, Y. C., Jang, C., Kim, K. J., Choi, K. C., Jung, K., and Bae, B. S., "The encapsulation of an organic light-emitting diode using organic-inorganic hybrid materials and MgO," *Organic electronics*, 12(4), pp. 609-613, (2011).
 11. Kim, E., Han, Y., Kim, W., Choi, K. C., Im, H. G., and Bae, B. S., "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*, 14(7), pp. 1737-1743, (2013).
 12. Ramsteiner, F., Jaworek, T., Weber, M., and Forster, S., "Scratch resistance and embrittlement of coated polymers," *Polymer testing*, 22(4), pp. 439-451, (2003).
 13. Norrman, K., Larsen, N. B., and Krebs, F. C., "Lifetimes of organic photovoltaics: combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms." *Solar energy materials and solar cells*, 90(17), pp. 2793-2814, (2006).
 14. Griffith, Alan Arnold. "VI. The phenomena of rupture and flow in solids." *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, 221(582-593), pp. 163-198 (1921).
 15. Bartlett, Jamison L., and Xiaodong Li. "An overview of residual stresses in metal powder bed fusion." *Additive Manufacturing*, 27, pp. 131-149, (2019).

접수일: 2022년 2월 9일, 심사일: 2022년 3월 11일,
게재확정일: 2022년 3월 25일