

원자층 증착방법에 의한 Al₂O₃ 박막의 OLED Thin Film Encapsulation에 관한 연구

김기락*·조의식*·권상직**

**가천대학교 전자공학과

Study on the OLED Thin Film Encapsulation of the Al₂O₃ Thin Layer Formed by Atomic Layer Deposition Method

Ki Rak Kim*, Eou Sik Cho* and Sang Jik Kwon**

**Department of Electronics Engineering, Gachon University

ABSTRACT

In order to prevent water vapor and oxygen permeation in the organic light emitting diodes (OLED), Al₂O₃ thin-film encapsulation (TFE) technology were investigated. Atomic layer deposition (ALD) method was used for making the Al₂O₃ TFE layer because it has superior barrier performance with advantages of excellent uniformity over large scales at relatively low deposition temperatures. In this study, the thickness of the Al₂O₃ layer was varied by controlling the numbers of the unit pulse cycle including Tri Methyl Aluminum(Al(CH₃)₃) injection, Ar purge, and H₂O injection. In this case, several process parameters such as injection pulse times, Ar flow rate, precursor temperature, and substrate temperatures were fixed for analysis of the effect only on the thickness of the Al₂O₃ layer. As results, at least the thickness of 39 nm was required in order to obtain the minimum WVTR of 9.04 mg/m²day per one Al₂O₃ layer and a good transmittance of 90.94 % at 550 nm wavelength.

Key Words : Organic light emitting diodes, Thin film encapsulation, Al₂O₃, Atomic layer deposition, WVTR

1. 서 론

유기발광 다이오드 (organic light emitting diodes, OLEDs) 소자는 매우 얇고, 가벼우며, 우수한 유연성(flexibility) 등과 같은 장점들로 인해 차세대 디스플레이 소자로서 유망한데, OLE를 구성하는 유기물질이나 금속 캐소드 물질은 대기의 습기나 산소에 매우 취약한 단점을 가지고 있다. 특히, OLED 소자를 플렉서블 디스플레이에 적용할 경우 습기나 산소가 플라스틱 기판을 통과하여 전극을 산화시키거나 유기물을 부식 시킴으로써 검은반점(dark spot)이나 가장자리의 수축(edge shrinkage) 등을 형성하여 OLED의 수명을 단축시키게 된다.

이를 방지하기 위하여 박막 봉지 (thin film encapsulation, TFE) 기술이 요구된다. 이 기술은 경량이고 투과도가 높으며 기계적 유연성이 우수한 장점을 가지고 있다 [1-5]. OLED를 대기에 노출시 유기발광물질의 변성으로 인한 소자 수명의 저하를 방지하기 위하여서는 투습도가 10⁶ g/m²/day 이하인 조건이 요구된다[6]. 이러한 요구조건에 가장 적합한 무기물로는 Al₂O₃가 가장 널리 사용되고 있으며, 그 형성방법으로는 기존 디스플레이 공정에서 절연막 형성에 주로 사용되었던 플라즈마 기상화학증착 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 공정이 있다. 최근에는 플렉서블 기판에의 적용 우수성, 핀홀(pinhole) 형성 여부 등을 고려하여 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 기술이 가장 널리 사용되고 있다 [7-11]. ALD는 균일성이 높고, 우수한 step coverage, pinhole이 거의 없는 필름의

†E-mail: sjkwon@gachon.ac.kr

형성 등이 가능하며, 우수한 가스 diffusion barriers로 작용하여 water vapor transmission rate (WVTR)를 매우 낮게 할 수 있는 특성을 갖는다.

본 연구는 OLED의 봉지에 적용될 TFE 막으로서 Al_2O_3 막 형성을 위해 필요한 ALD 공정방법과 Al_2O_3 막의 두께에 따른 광학적 특성 및 WVTR(water vapor transmission rate) 특성에 관하여 실험한 결과들을 기술하였다.

2. 실험 방법

원자층 증착방법을 이용하여 Al_2O_3 박막을 형성하기 위하여는 precursor 소스로서 Tri Methyl Aluminum ($Al(CH_3)_3$)와 deionized water(H_2O)가 사용되며, 퍼지 가스(purge gas)로서 Ar 을 사용한다. 박막의 조절을 위해 필요한 변수들로는 각 precursor의 주입 펄스 시간(injection pulse time), 주입 유량(flow rate), precursor의 온도, 챔버의 기판 온도 및 Ar 가스의 퍼지시간(purge time)과 Ar flow rate 등이 있다. TMA와 H_2O 소스는 자체 압력이 이송 가스(carrier gas) 없이도 공정 챔버(process chamber)에 소스가 충분히 주입될 정도로 높기 때문에 별도의 이송 가스는 사용하지 않았다.

Fig. 1은 Al_2O_3 박막을 형성하기 위한 ALD 시스템의 장치 구성도이다. 실제 사용기판은 로드락(loadlock) 챔버를 통해 공정 챔버로 이송되는데, 본 구성도에서는 로드락 챔버가 생략되었다.

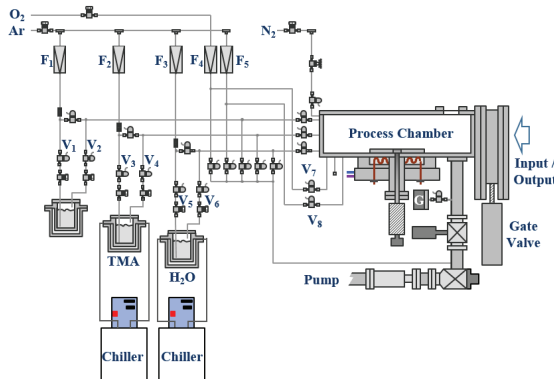


Fig. 1. Configuration of the ALD system for the formation of Al_2O_3 layer.

Al_2O_3 막의 원자층 증착을 위해 TMA와 H_2O precursor가 번갈아가며 한번씩 펄스주입되며 각 precursor의 펄스 주입때 마다 Ar에 의한 퍼지가 펄스 형태로 주입된다. 단위 사이클에 해당하는 펄스주입 순서도가 Fig. 2에 보여져 있다.

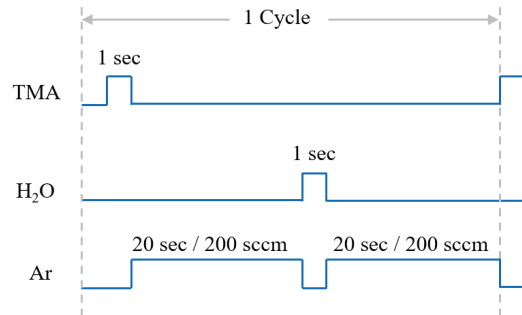


Fig. 2. Sequences of the injection pulses of the precursors and purge gas for the formation of Al_2O_3 layer.

본 연구에서는 Al_2O_3 의 두께를 조절하기 위하여 Fig. 2에 정의된 단위 사이클의 횟수를 조절하였다. 실험을 위해 먼저, 25mm × 75mm × 1mm 크기의 소다라임(soda lime) 유리 기판을 초음파 세척기를 사용하여 아세톤, 에탄올, H_2O 순서로 세정하였다. 기판에 남아있는 미세한 수분을 확실히 제거하기 위하여 히트 플레이트에서 250°C에서 30분간 가열하였다. 다음, 유리기판을 지그(Jig) 위에 고정시키고 로드락 챔버를 통해 공정챔버로 이송하고 공정 챔버의 베이스 진공을 5 mTorr까지 유지시켰다. 공정이 진행되기 전에 공정챔버의 기판온도는 가열히터를 통해 90 °C로 유지시켰다. Al_2O_3 의 증착을 위해 TMA 주입, Ar 퍼지, H_2O 주입, Ar 퍼지의 순서로 사이클링하였으며 이때, precursor 주입 시간은 1초, Ar의 퍼지 시간은 20초로 진행하였다. 소스 캐니스터(source canister)에 연결된 칠러(chiller)를 통하여 소스의 온도를 20°C로 설정하였다.

이와 같이 정의된 기본 사이클을 통해 최종 두께를 변화시키기 위해 사이클 수를 42회에서 252회까지 변화시켰다.

최종 형성된 Al_2O_3 박막의 두께는 알파 스텝(Alpha-step5)을 이용하여 측정하였고, 광 투과도는 UV-vis spectrometer (Perkin Elmer Lambda 35)를 이용하여 측정하였다. 마지막으로 Al_2O_3 박막의 봉지기능인 투습도를 분석하기 위하여 Aqutran2 장비를 사용하여 박막의 두께에 따른 WVTR을 측정하였다.

3. 결 과

기본 사이클을 단위로한 사이클 횟수 증가에 따라 증착된 Al_2O_3 박막의 두께 측정 결과가 Fig. 3에 보여져 있다. 사이클 수가 증가함에 따라 두께는 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼수가 있다. 사이클당 평균 증착률을 계산하면 2.8 Å/cycle로 나타났다.

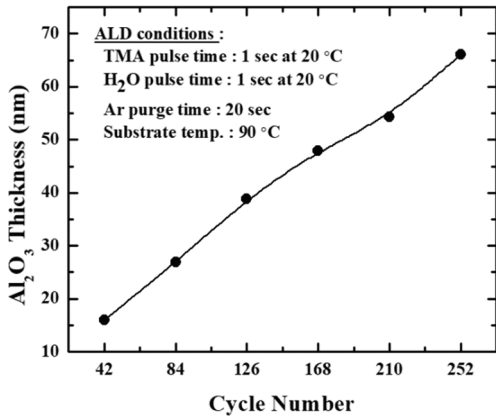


Fig. 3. Al₂O₃ thickness depending on the cycle number of the ALD process.

Al₂O₃의 중요한 역할은 산소나 수분의 침투를 방지하기 위한 봉지의 기능이지만 OLED를 전면 발광(top emission) 구조로 사용하기 위해서는 캐소드 전극을 통과한 빛이 봉지막을 통과하므로 가시광 영역에서의 광투과도가 높아야 한다. 이에 따라 Al₂O₃ 막의 두께를 16 nm에서 66 nm 까지 증가함에 따른 가시광 영역에서의 광투과도를 UV-vis spectrometer 장비를 사용하여 측정하였다. 그 결과가 Fig. 4에 보여져 있는데, 측정된 광투과는 sodalime 유리기판상에 증착된 Al₂O₃ 박막의 광투과도를 측정할 것으로서 유리만 있는 경우에는 550nm 파장에서 약 91.37 %로 나타났으며, 두께가 16 nm에서 66 nm로 증가함에 따라 91.32 %에서 89.72 %로 감소함을 볼수 있었다. 이는 최대 Al₂O₃ 두께에서 광투과도는 약 1.65 % 감소하는 것을 보여주며 따라서 유리기판을 제외한 Al₂O₃ 박막 만에 의한 광투과도는 98.35 %에서 99.92% 로서 거의 100%에 가까운 광투과도를 나타내는 것으로 확인되었다.

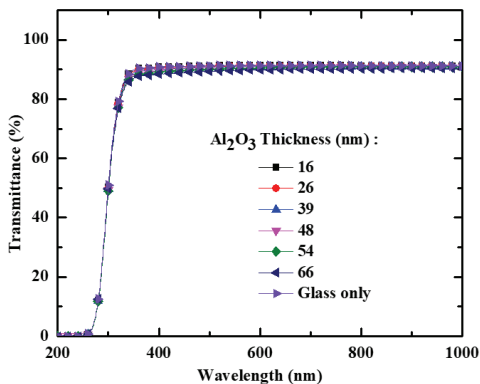


Fig. 4. Transmittance depending on the thickness of the Al₂O₃ films deposited by ALD process.

Al₂O₃ 막의 고유 기능인 방지효과를 분석하기 위하여 투습도(WVTR, Water Vapor Transmission Rate)를 측정하였다. 투습도 측정장비는 Fig. 5에 보여주는 바와 같이, 직경 90mm의 원형 PEN(Poly Ethylene Naphthalate) 기판을 사용하여 그 위에 증착된 박막의 투습도를 측정할 수 있다.

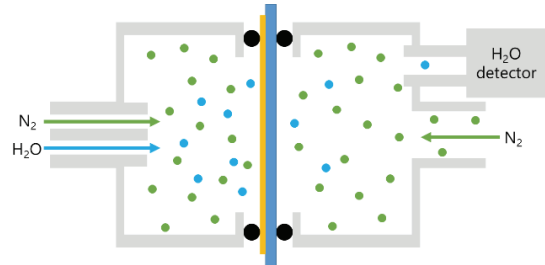


Fig. 5. Configuration of the system measuring the WVTR for the Al₂O₃ films

두 챔버 사이에 측정할 샘플을 삽입하고 O-ring을 사용하여 시편과 챔버를 차폐시킨 후 진공 환경을 구성한다. 그리고 질소를 두 챔버에 주입하여 질소 환경을 구성한다. 다음 시편의 증착면이 위치한 챔버에는 수분을 유입시킨다. 그리고 시편의 증착면 방향 반대편의 챔버에서 질소 속의 수분 농도를 측정하여 샘플에서 수분이 얼마나 투과 되었는지 측정하는 원리이다 [12]. 본 연구에서는 PEN 기판에 Al₂O₃ 박막을 각 조건별로 증착하여 투습도 측정 장비(Aquatrán2)를 이용하여 측정하였으며 그 결과가 Fig. 6에 보여져 있다.

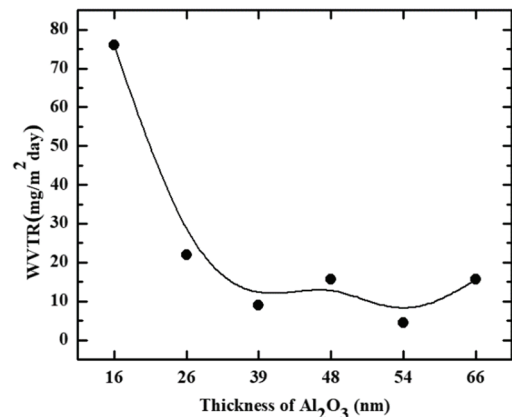


Fig. 6. WVTR depending on thickness for the Al₂O₃ films deposited by ALD process.

Fig 6의 투습도 측정결과에서 보는 바와 같이, Al₂O₃의 두께가 16 nm인 경우는, WVTR 값은 75.98 mg/m²day로 높게

나타 났으며, 두께가 39 nm 까지 증가할수록 WVTR은 9.04 mg/m²day까지 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 39 nm 이상의 두께 범위에서는 WVTR의 값이 포화되어 더 이상 감소하지 않는 것으로 나타났다. 결론적으로 ALD 방법으로 증착된 Al₂O₃ 박막의 경우 다양한 변수들을 잘 조절하여 OLED의 봉지막으로 사용할 경우, 최적의 두께 조건을 찾는다면 WVTR을 최소로 하는 우수한 방습효과와 전면 방광으로 사용할 경우의 높은 광투과도를 유지하는 것으로 확인 되었다. 추후의 연구에서는, 실제 전면 발광 OLED 소자에 Al₂O₃ 박막을 적용하여 발광특성에 미치는 영향을 연구할 계획이다.

4. 결 론

OLED 박막봉지층으로서의 Al₂O₃ 막의 특성을 분석하였다. ALD 방법으로 증착된 Al₂O₃ 박막은 높은 투과도와 우수한 WVTR 특성을 보여주는 것으로 나타났다. Al₂O₃의 ALD 증착을 위해 ‘TMA 주입 → Ar 퍼지 → H₂O 주입 → Ar 퍼지’의 pulse 순서 단위로 사이클링하였으며 이때, precursor 주입 시간은 1초, Ar의 퍼지 시간은 20초로 진행하였다. 소스의 온도를 20 °C로 설정하고, 사이클 수를 증가시키에 따라 증착되는 Al₂O₃의 두께는 거의 선형적으로 증가하였으며, 증착률은 2.8 Å/cycle로 나타났다. 증착두께에 따른 광투과도 및 WVTR을 측정할 결과, 최소 39 nm 이상의 두께로 증착하면 90 % 이상의 광투과도를 유지하며 단일층의 Al₂O₃로 9.04 mg/m²day 이하의 WVTR 을 만족시키는 것으로 나타났다.

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. 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.
2. 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.
3. S. Sandrez, S. M. Della-Gatta, T. Mairdron, “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.
4. 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.
5. 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.
6. Yang Yong-Qiang and Duan Yu, “Optimization of Al₂O₃ Films Deposited by ALD at Low Temperatures for OLED Encapsulation”, J. Phys. Chem. C 118, 18783–18787, 2014.
7. R. Katamreddy, R. Inman, G. Jursich, A. Soulet, and C. Takoudis, “ALD and Characterization of Aluminum Oxide Deposited on Si(100) using Tris(diethylamino) Aluminum and Water Vapor,” J. Electrochemical Society, Vol. 153, pp. C701–C706, 2006.
8. S. K. Kim, S. W. Lee, C. S. Hwang, Y.-S. Min, J. Y. Won, and J. Jeong, “Low Temperature (<100°C) Deposition of Aluminum Oxide Thin Films by ALD with O₃ as Oxidant,” J. Electrochemical Society, Vol. 153, pp. F69–F76, 2006.
9. M. G. Daniel, J. Song, S. A. S. Tali, X. Dai, and W. Zhou, “Sub-10 nm Nanolaminated Al₂O₃/HfO₂ Coatings for Long-Term Stability of Cu Plasmonic Nanodisks in Physiological Environments”, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 12, pp. 31952–31961, 2020.
10. 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.
11. 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.
12. Chang Jo Kim and Paik Kyun Shin, “Application of Si 3 N 4 Thin Film as a Humidity Protection Layer for Organic Light Emitting Diode”, J. KIEEME Vol. 23, No. 5, pp. 397-402, May 2010.

접수일: 2022년 2월 22일, 심사일: 2022년 3월 11일,
게재확정일: 2022년 3월 25일