

## 항온항습 환경에 노출된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD 박막의 특성 평가

김현우\*·송태민\*·이형준\*·전용민\*\*·권정현\*†

\*†선문대학교 디스플레이반도체공학과, \*\*가천대학교 의공학과

### Characteristics Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD Thin Film Exposed to Constant Temperature and Humidity Environment

Hyeun Woo Kim\*, Tae Min Song\*, Hyeong Jun Lee\*, Yongmin Jeon\*\* and Jeong Hyun Kwon\*†

\*†Dept. of Display and Semiconductor Engineering, Sunmoon University,

\*\*Dept. of Biomedical Engineering, Gachon University

#### ABSTRACT

In this work, we evaluated the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, which was deposited by atomic layer deposition, degraded by exposure to harsh environments. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by atomic layer deposition have long been used as a gas diffusion barrier that satisfies barrier requirements for device reliability. To investigate the barrier and mechanical performance of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with increasing temperature and relative humidity, the properties of the degraded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film exposed to the harsh environment were evaluated using electrical calcium test and tensile test. As a result, the water vapor transmission rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films stored in harsh environments has fallen to a level that is difficult to utilize as a barrier film. Through water vapor transmission rate measurements, it can be seen that the water vapor transmission rate changes can be significant, and the environment-induced degradation is fatal to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. In addition, the surface roughness and porosity of the degraded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are significantly increased as the environment becomes severer. the degradation of elongation is caused by the stress concentration at valleys of rough surface and pores generated by the harsh environment. Because the harsh environment-induced degradation convert amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to crystalline structure, these encapsulation properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was easily degraded.

**Key Words** : aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), environmental reliability, atomic layer deposition (ALD), tensile test, surface roughness

#### 1. 서 론

Organic Electronics에 대한 연구가 활발히 진행됨에 따라 OLED(Organic Light Emitting Diode)는 현재와 미래의 Transparent Flexible Display 구현을 위한 강력한 잠재력을 지닌 것으로 간주된다. OLED는 경량 박형, 자발광, 고유연성의 측면에서 기존 디스플레이 방식 대비 Transparent Flexible Display를 구현하는데 유리하다[1,2]. 그러나 OLED

는 수증기, 산소와 같은 반응성 가스에 민감한 유기 물질을 기반으로 하기 때문에 주변 환경에 의한 OLED 열화를 막기하기 위해 높은 수준의 수분/산소 차단 기능을 가진 봉지막(Encapsulation) 기술이 필요하다[3-6]. 평판디스플레이(Flat Panel Display)에서는 기계적 변형을 요구하지 않기 때문에 두껍고 단단한 Glass-lid 또는 Metal-lid를 패널에 실린트형성하여 부착하여 사용하였다[7]. 그러나, 구부러지거나 접는 디스플레이에서는 Glass-lid 또는 Metal-lid 봉지막은 강성(rigidity) 및 투명도 부족 문제로 인해 적합하지 않아, 박막으로 구성된 플렉시블 박막 봉지막을 필요로

†E-mail: love6539@sunmoon.ac.kr

한다. 그리하여 오래전부터 다양한 가스 확산 장벽(Gas Diffusion Barrier, GDB) 및 박막 봉지막(Thin Film Encapsulation)이 제안되어 OLED 신뢰성 개선에 대한 연구들이 활발히 수행되어 왔다[8-11]. 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 방식이 고배리어 특성을 가지는 무기막을 제작하기 위한 대표적인 증착법이다[12,13]. ALD 기반 필름의 막질은 증착 온도, 전구체, 플라즈마 등의 영향을 받지만 ALD 필름은 저온에서 우수한 수분 차단성을 보여준다. 그러나, 무기 GDB는 가혹한 항온항습 환경에 노출되면 부식이 되어 결정화가 일어나고 그 결과로 배리어 및 기계적 성능을 잃게 된다. 항온항습 환경이 더욱 더 가혹해질수록 박막 자체의 열화는 가속화되고 특성의 변화 폭도 커지게 된다. 유기 전자소자의 신뢰성을 위해 우수한 GDB를 제작하는 것도 중요하지만, 외부 환경에 의한 특성의 열화를 지연시키거나 막기 위한 연구들도 수행되어야 한다. 우리는 ALD 필름으로 가장 많이 활용되는  $Al_2O_3$  박막을 활용하여 항온항습 환경에 따른 열화 정도를 배리어 및 기계적 성능 평가를 통해 확인하고자 하였으며, 이에 대한 분석평가들은 원자힘현미경(AFM), Ca test, 인장시험(tensile test)을 이용하여 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 준비

ALD  $Al_2O_3$  필름은 열적 원자층 증착 기술(NCD, Lucida D100)에 활용해 제작하였다. TMA(Tri Methyl Aluminum) 및 deionized water( $H_2O$ )를 전구체 및 반응물로 각각 주입하여 제작하였고, 유기 소자와의 공정 안정성을 확보하기 위해 ALD  $Al_2O_3$ 의 증착 온도는  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 일반적으로  $Al_2O_3$  필름의 한 증착 사이클은  $t_{s1}$ ,  $t_{p1}$ ,  $t_{s2}$  및  $t_{p2}$ 의 시퀀스로 구성되며, 여기서  $t_{s1}$  및  $t_{s2}$ 는 각각 TMA 및  $H_2O$  반응물의 노출 시간이고  $t_{p1}$  및  $t_{p2}$ 는  $N_2$ 의 purge time이

다.  $3.1 \times 10^{-1}$  Torr의 base pressure에서  $Al_2O_3$  박막에 대한  $t_{s1}$ ,  $t_{p1}$ ,  $t_{s2}$  및  $t_{p2}$ 의 노출 시간은 0.25, 10, 0.25 및 10초였으며 결과적으로  $0.85\text{ \AA/cycle}$ 의 성장 속도가 보였다.

### 2.2 박막 분석

전기적 Ca test를 통한 WVTR 측정을 위해, Ca 센서라고 하는 유리 기판( $4\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ )에 패터화된 Al(100 nm) 및 Ca(250 nm) 필름을 열적 증발 증착을 통해 순차적으로 증착하였다[14]. 그런 다음, 배리어막이 코팅된 플라스틱 필름을 질소 환경의 글로브 박스에서 UV 경화성 실린트(XNR5570, Nagase)를 Ca 필름 주변에 형성하여 부착한다. 제작된 Ca 센서는 다양한 온습도 환경에서 평가될 수 있으며 WVTR 값은 소스 미터(DMM 2750, Keithely)로 측정된 실시간 저항 변화를 계산하여 얻는다.

기계적 평가를 위한 인장 시험을 위해  $1\mu\text{m}$  두께의 Cu가 코팅된 Si 웨이퍼 위에 제작하여 펄토초 레이저(Pharos, Light Conversion)를 이용하여 게이지 내 균일한 응력 분포를 위한 dog-bone 형상의 시편을 제작한다. 제작된 시편을 그림 1과 같은 순서로 수면에 대한 인장시험을 수행하였다[15].

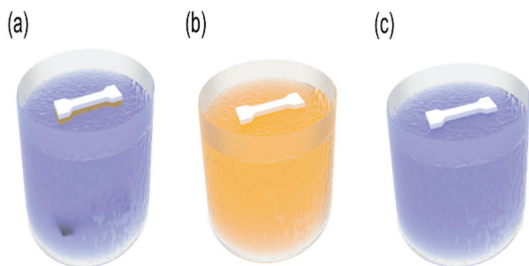
항온항습 환경에 노출된 샘플을 얻기 위해 Si/Cu/ $Al_2O_3$ 을 다양한 온도 및 습도 조건의 챔버에 보관 후 레이저 가공을 진행하였다.

ALD  $Al_2O_3$  박막의 표면 거칠기 및 3D image를 얻기 위해 AFM(XE-100, Park Systems) 기술을 사용하여 환경 노출 전후의 ALD  $Al_2O_3$  박막의 표면 거칠기 및 image를 비교 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 항온항습 환경 노출에 의한 수분투습률에 대한 영향성

환경 조건의 영향성을 조사하기 위해 ALD  $Al_2O_3$  박막을 9시간 동안 30/90, 60/90, 90/30, 90/60,  $90\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ \%RH}$ 의 다양한 환경 조건에 노출시켰다. 우리는  $10^6\text{ g/m}^2\text{/day}$ 의 WVTR을 측정이 가능한 Ca 테스트를 사용하여 수분투습률을 평가하였다. 표 1은 다양한 환경에서 보관된  $Al_2O_3$  필름의 WVTR 값을 보여주고, WVTR 비교를 통해 온습도의 영향성을 알 수 있다. 온습도 모두 박막의 열화를 가속화시키지만, 기존 알려진 것과 같이 온도의 증가를 화학반응을 더욱 활성화시켜 열화를 가속화시킴을 알 수 있다. 가장 가혹한 조건인  $90^\circ\text{C}/90\text{ \%RH}$ 에 대한 노출은 박막이 배리어 기능을 하기 어려운 수준으로 변성을 일으킴을 알 수 있다.



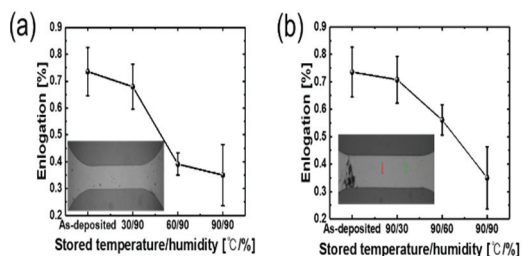
**Fig. 1.** Schematic illustration of transfer processes for tensile testing. (a)  $Al_2O_3/Cu$  afloat on Si wafer. (b)  $Al_2O_3$  specimen on Cu etchant. (c)  $Al_2O_3$  specimen after transfer from etchant to water.

**Table 1.** The measured WVTR before and after storage of climate chamber

Classification [°C/%]	Bare Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hygro-thermal environment			
		30/90	60/90		90/90
		90/30	90/60		
Avg. WVTR [g/m <sup>2</sup> /day]	2.03 × 10 <sup>-4</sup>	1.73 × 10 <sup>-3</sup>	2.10 × 10 <sup>-2</sup>		7.13 × 10 <sup>-1</sup>
		8.43 × 10 <sup>-4</sup>	9.51 × 10 <sup>-2</sup>		

### 3.2 항온항습 환경 노출에 의한 기계적 특성에 대한 영향성

기계적 특성에 대한 항온항습 효과를 조사하기 위해 Bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 환경에 노출된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 인장 테스트를 수행하였다(그림 2). 연신율은 WVTR에서 보여준 경향과 같이 온도나 습도가 증가할수록 더욱 저하되는 경향을 보여준다. 특히, 적당한 습도환경이 바탕이 된 상태에서 온도가 올라갈수록 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정화를 가속화시켜 노출 전 0.7% 수준에서 0.3%로 노출 전 감소하였다. 위의 두 평가를 통해 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>박막은 항온항습 노출에 의해 취약한 환경 신뢰성을 보여주었고, 이는 봉지막의 주요 요구 특성인 배리어 및 기계적 성능의 급격한 저하를 초래하였다. 우리는 이를 분석하기 위해 AFM 분석과 그 결정화 메커니즘을 제시한다.

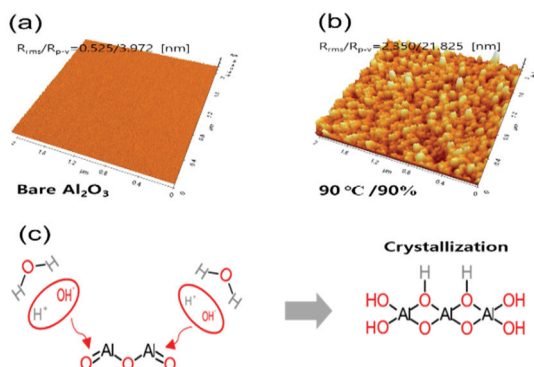


**Fig. 2.** Effect of (a) temperature and (b) humidity on the mechanical properties of the ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films measured by tensile test on the water surface.

### 3.3 AFM을 이용한 표면 분석 및 결정화 반응

AFM 표면 분석을 통해 90 °C / 90 %RH 조건에서 유지된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 Bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 표면 이미지 및 거칠기를 확인하였다(그림3). 비정형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면은 매우 매끄러운 표면을 가졌지만, 가혹한 환경에 노출된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 aluminum hydroxide로 변형시켜 나노 크기의 bump를 초래했다. 결과적으로, Bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 rms roughness 및 peak-to-valley는 0.525 및 3.927 nm 였지만, 90 °C / 90 %RH 환경에 의해 열화된 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 2.350 및 21.825 nm로 매우 거친 표면으로 변했다.

그림 3c는 고온에서 해리된 수소 양이온 및 하이드록시 이온이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 루이스 산-염기 반응을 통해 결정화 반응이 일어나 표면 거칠기가 변하며 구조의 전체 두께가 증가하는 현상을 나타낸다.



**Fig. 3.** AFM measurements (a) before and (b) after the environmental exposure of 90 °C / 90 %RH. (c) Crystallization mechanism of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film exposed to water vapor.

## 4. 결론

본 연구에서는 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 항온항습 환경에 노출시키고 박막의 WVTR 및 기계적 물성을 측정하였다. 그 결과 통제된 온도 및 습도의 정도에 따라 배리어 및 기계적 성능이 현저히 나빠졌다. 항온항습 환경에 노출된 후 열화를 특성화하기 위해 AFM분석을 수행하였고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 수산화알루미늄으로 결정화를 일으킴으로써 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 거칠기와 다공성은 환경이 가혹해짐에 따라 크게 증가하였다. WVTR 증가는 결정화로 인해 생긴 무수히 많은 grain boundary들이 수분 및 산소의 침투 경로로써 작용하는 것에 기인한다. 연신율의 감소는 거친 표면의 골(valley)과 기공(pore)에 응력집중으로 인해 발생한다.

## 감사의 글

본 논문은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업 및 2022년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2022R1F1A1075914)으로 수행된 결과입니다(2021RIS-004). 또한, 이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20018379).

## 참고문헌

1. S. Choi et al., "Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays", *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
2. S. M. Lee, J. H. Kwon, S. Kwon, and K. C. Choi, "A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 64, no. 5, pp. 1922–1931, 2017.
3. J. H. Kwon, Y. Jeon, S. Choi, J. W. Park, H. Kim, and K. C. Choi, "Functional Design of Highly Robust and Flexible Thin-Film Encapsulation Composed of Quasi-Perfect Sublayers for Transparent, Flexible Displays", *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 50, pp. 43983–43992, 2017.
4. A. Behrendt et al., "Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide", *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 5961–5967, 2015.
5. S. Lee, Y. Seog Song, H. Kim, and S. Ouk Ryu, "Reliability Evaluation of Atomic Layer Deposited Polymer / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Film for Encapsulation and Barrier of OLEDs in High Humidity and Temperature Environments", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, No. 4, pp.1-4, 2017.
6. S. Lee, Y. Seog Song, H. Kim, and S. Ouk Ryu, "Characterization of ALD Processed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Films for Encapsulation and Barrier of OLEDs", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, No. 1, pp.1-5, 2017.
7. J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, "Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 3, p. 034001, Mar. 2011.
8. J. H. Kwon, Y. Jeon, S. Choi, H. Kim, and K. C. Choi, "Synergistic gas diffusion multilayer architecture based on the nanolaminate and inorganic-organic hybrid organic layer", *Journal of Information Display*, vol. 19, no. 3, pp. 1–8, 2018.
9. J. H. Kwon, S. Choi, Y. Jeon, H. Kim, K. S. Chang, and K. C. Choi, "Functional Design of Dielectric-Metal-Dielectric-Based Thin-Film Encapsulation with Heat Transfer and Flexibility for Flexible Displays", *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 32, pp. 27062–27072, 2017.
10. J. H. Kwon, Y. Jeon, and K. C. Choi, "Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Multibarrier Based on Mg- and Al-Doped ZnO as Indium Tin Oxide-Free Electrodes for Organic Electronics", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, pp. 32387–32396, 2018.
11. J. H. Kwon, E. G. Jeong, Y. Jeon, D. Kim, S. Lee, and K. C. Choi, "Design of Highly Water Resistant, Impermeable, and Flexible Thin-Film Encapsulation Based on Inorganic / Organic Hybrid Layers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 3251–3261, 2019.
12. S. M. George, "Atomic layer deposition: an overview", *Chem Rev*, vol. 110, no. 1, pp. 111–31, Jan. 2010.
13. K. Rak Kim, E. Sik Cho, and S. Jik Kwon, "Effects on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film by the Ar Pulse Time in the Atomic Layer Deposition", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 20, No. 4, pp.1-5, 2021.
14. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, and S. M. George, "Ca test of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers", *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 3, pp. 15–17, 2006.
15. J.-H. Kim et al., "Tensile testing of ultra-thin films on water surface", *Nature Communications*, vol. 4, pp. 1–6, 2013.

접수일: 2022년 4월 4일, 심사일: 2022년 4월 28일,  
 게재확정일: 2022년 4월 29일