

ALD 아르곤 퍼지유량에 따른 Al₂O₃ 박막 분석 및 유기발광 다이오드 봉지막 적용에 관한 연구

이동운* · 김기락* · 조의식* · 전용민** · 권상직**

*가천대학교 전자공학과, **가천대학교 의공학과

A Study on the Al₂O₃ Thin Film According to ALD Argon Purge Flow Rate and Application to the Encapsulation of OLED

DongWoon Lee*, Ki Rak Kim*, Eou Sik Cho*, Yong-min Jeon** and Sang Jik Kwon**†

*† Department of Electronics Engineering, Gachon University,

**Department of Biomedical Engineering, Gachon University

ABSTRACT

Organic light-emitting diode(OLED) is very thin organic films which are hundreds of nanometers. Unlike bottom-emission OLED(BELED), top-emission OLED(TEOLED) emits light out the front, opaque moisture absorbents or metal foils can't be used to prevent moisture and oxygen. And it is difficult to have flexible characteristics with glass encapsulation, so thin film encapsulation which can compensate for those two disadvantages is mainly used. In this study, Al₂O₃ thin films by atomic layer deposition(ALD) were examined by changing the argon gas purge flow rate and we applied this Al₂O₃ thin films to the encapsulation of TEOLED. Ag / ITO / N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine / tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum/ LiF / Mg:Ag (1:9) were used to fabricate OLED device. The characteristics such as brightness, current density, and power efficiency are compared. And it was confirmed that with a thickness of 40 nm Al₂O₃ thin film encapsulation process did not affect OLED properties. And it was enough to maintain a proper OLED operation for about 9 hours.

Key Words : Organic light-emitting diode (OLED), Top emission organic light-emitting diode (TEOLED), Alq₃, NPB, Atomic Layer Depositon (ALD), Thin Film Encapsulation (TFE), Al₂O₃

1. 서 론

유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED)는 수백 나노미터의 매우 얇은 박막으로 플렉서블 디스플레이에 사용될 수 있다[1]. 전면 발광 유기발광다이오드(TEOLED, top-emission OLED)는 배면 발광 유기 발광 다이오드(BELED, bottom-emission OLED)와 달리, 전면으로 빛이 나오기 때문에 불투명한 흡습제나 메탈 포일 등으로 수분과 산소에 취약한 OLED를 보호할 수 없다. 그리고

기존 여러 봉지기술로는 플렉서블 특성을 가지기 어려움이 두가지 단점을 보완할 수 있는 thin film encapsulation이 주로 사용된다. 롤러블 등 차세대 디스플레이를 OLED를 통해 구현하기 위해서는 얇은 두께에서도 박막이 치밀할 수 있는 원자층 증착방법 (Atomic Layer Depositon, ALD) 공정을 통한 무기막과, 무기막의 단점인 부족한 유연성을 확보할 수 있는 유기막이 요구된다[2-4]. 따라서 본 실험에서는 ALD에서 가장 사용하기 쉬운 Al₂O₃ 박막의 최적 조건 분석과 이를 OLED에 적용하여 구동수명을 분석하였다.

†E-mail: sjkwon@gachon.ac.kr

2. 실험 방법

원자층 증착방법을 이용하여 Al_2O_3 박막을 형성하기 위해 precursor 소스로서 Tri Methyl Aluminum ($Al(CH_3)_3$) (TMA)와 deionized water(H_2O)를 사용하였고, 퍼지 가스(purge gas)로서 Ar을 사용하였다. TMA와 H_2O 소스는 자체 압력으로 이송 가스(carrier gas) 없이도 공정 챔버(process chamber)에 분사가 잘 되므로 별도의 이송 가스는 사용하지 않았다. 25 mm×75 mm×1 mm 크기의 소다라임(soda lime) 유리기판을 초음파 세척기를 사용하여 아세톤, 에탄올, 탈이온수(D.I Water) 순서로 각각 10분 동안 세정하였다. 기판에 남아있는 수분을 제거하기 위하여 질소를 불어준 후, 핫 플레이트(Hot plate)에서 250 °C에 30분간 가열하였다. 다음, ALD 로드락 챔버를 통해 공정챔버로 이송하였다. 공정 챔버의 베이스 진공은 5 mTorr 이며, 기판온도는 히터를 통해 90 °C로 유지시켰다. Al_2O_3 증착을 위해 TMA 주입, Ar 퍼지, H_2O 주입, Ar 퍼지의 순서로 한 사이클을 설정하였으며 이때, precursor 주입 시간은 1초, Ar의 퍼지 시간은 20초로 진행하였다. Ar 퍼지 유량은 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320 sccm 순으로 조건을 설정하였으며, 소스 캐니스터(source canister)의 온도는 20 °C로 설정하였다[2-4]. 최종 형성된 Al_2O_3 박막의 두께는 알파 스텝(Alpha-step 5)을 이용하여 측정하였고, 광 투과도는 UV-vis spectrometer (Perkin Elmer Lambda 35)를 이용하여 측정하였다.

이번 연구에서 EML층과 ETL층의 역할을 가진 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq₃)와 HTL층인 N, N-Di-[(1-naphthyl)-N, N-diphenyl]-1, 1'-biphenyl-4, 4'diamine (NPB)을 사용한 간단한 구조의 TEOLED에 대해 적용하였다. Indium-tin-oxide (ITO)/Ag/ITO가 미리 증착된 OLED 기판을 구매하여 실험을 진행하였다. 발광면적의 크기는 1.5 mm×1.5 mm이며, 기판을 초음파 세척으로 각각 아세톤 10분, IPA 10분, 탈이온수 10분간 세정하였다. 초음파 세척 용액이 바뀔 때마다 탈이온수로 헹굼(Rinse) 하였다. 이후 질소(N_2)를 불어주어 수분을 제거하고, 이후 핫 플레이트로 250 °C에서 30분 처리하였다. 증착 장비는 셀코스 사의 유기발광다이오드 연구개발(OLED R&D) 장비로, 열 증착(Thermal evaporation)을 통해 실험을 진행하였으며, 1.7×10^{-7} Torr의 진공도에서 증착을 하였다. 세정된 anode 기판에 HTL인 NPB를 유기물 챔버에서 1 Å/s의 증착 속도로 400 Å의 두께로 증착 하였고, EML과 ETL로 사용된 Alq₃는 1 Å/s로 400 Å의 두께로 증착하였다. LiF는 메탈 챔버에서 5 Å의 두께로 0.5 Å/s, cathode는 Mg : Ag합금 전극을 형성하기 위하여 두께 비 1:9로 Mg는 0.1 Å/s, Ag는 0.9 Å/s의 속도로 120 Å의 두께로 증착 하였다. 증착 과정은 진공을 깨지 않고 진행되었다[5-7]. 봉지(Encapsulation)는 질소 분위기의 글러

브박스 (Glove Box)에서 외부 대기의 노출 없이 실란트(sealant)를 UV 조사를 통해 경화시켜 접착하는 글라스 인캡슐레이션, 또는 ALD를 통한 TFE로 진행하였다. ALD 증착 방법은 앞서 설명한 내용과 같고, ALD 글러브 박스에서 꺼낸 OLED 소자를 수 분 이내에 ALD 로드락 챔버로 이동시켰다. 이후 맥사이언스 사 M6100 장비로 발광특성을 측정하였다. 소스미터(Source meter)는 Keithley 2401, 스펙트로미터(Spectro radiometer)는 Minolta CS-2000로 구성되어 있다.

3. 결 과

앞서 진행한 선행 연구에 Al_2O_3 아르곤 퍼지 시간 증착 조건 분석 따라[2-4], 아르곤 퍼지 시간은 20초로 설정하였고, 약 40 nm의 Al_2O_3 박막의 WVTR(water vapor transmission rate)이 9.04 mg/m² day이 되는 것을 확인하였다. 이후 이번 연구에서는 아르곤 가스 유량에 따른 Al_2O_3 박막의 특성을 분석하였고, 이를 OLED에 적용하여 TFE 가능성을 확인하였다.

먼저 Fig. 1에서 유량에 따른 성장률(Growth rate)을 살펴 보았다. 아르곤 유량 조건에 따라 100 cycle 증착 후 알파 스텝을 이용하여 두께를 측정하였다. 알파스텝의 측정 편차 범위 내에서 모든 조건의 증착률이 동일하므로, 유량에 따른 두께 변화는 미미하거나 없다고 볼 수 있었다.

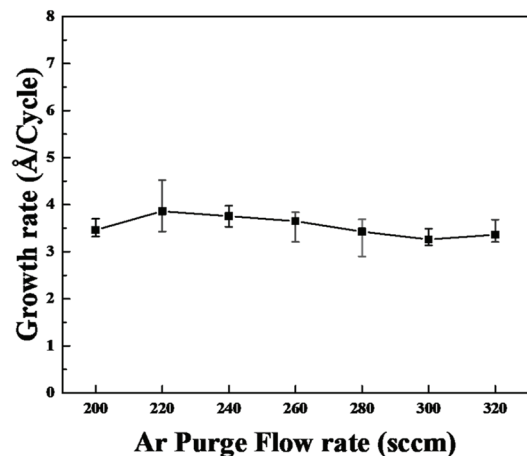


Fig. 1. Al_2O_3 film growth per cycle characteristics depending on the Ar flow rate, deposited by ALD with 100 cycles.

증착률이 동일하여 두께도 거의 동일하므로 투과율 특성 비교가 가능하다. 측정된 박막의 투과율을 살펴보면 모든 조건에서 100%에 근접하게 투명하였다.

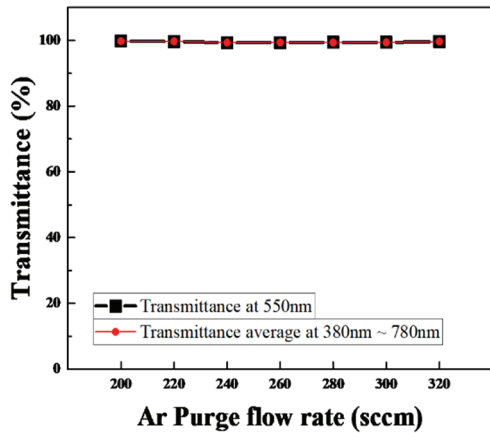


Fig. 2. Al₂O₃ film transmittance characteristics depending on the Ar flow rate, deposited by ALD with 100 cycles.

다음으로는 Al₂O₃ 박막의 표면 거칠기를 측정하였다. Fig. 2에서와 같이 모든 조건에서 거의 동일한 표면 거칠기를 나타내어 아르곤 퍼지 유량은 평탄도에 영향을 주지 않는 것을 확인하였다.

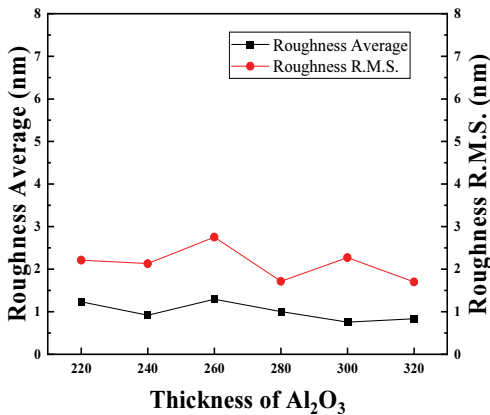


Fig. 3. Al₂O₃ film roughness characteristics depending on the Ar flow rate, deposited by ALD with 100 cycles.

세 가지 측정결과를 토대로 아르곤 퍼지 유량에는 동일 챔버 상에서 최적 조건 이상 증가시켜도 공정 상 변화가 적음, 충분 조건이라 판단하였다. 따라서 본 장비의 아르곤 소모를 줄이기 위해 아르곤 가스의 유량은 200 sccm으로 선정하였다. 그리고 이 조건을 통해 증착된 박막이 Al₂O₃가 맞는지 확인하기 위해 XPS 측정을 진행하였다. 박막의 깊이에 따른 특성도 분석하기 위해 depth profile 측정을 진행하였다. Fig. 4를 보면 측정시 표면 부분인 약 75 eV의 바인딩 에너지 값을 제외하고 Al₂O₃의 바인딩 에너지

지 Al 2p 피크 값인 76 eV는 일정하게 나타났다. 또한 그림 5에서 박막 표면을 제외하고 Al₂O₃의 바인딩 에너지 O 1s 피크 값인 532 eV 피크는 두께가 변화함에 따라 동일하게 나타났다. 이는 사이클에 따라 박막 두께가 증가하는 ALD 공정에서 각 사이클 당 쌓인 박막은 Al₂O₃로 잘 형성됨을 보여준다. 이를 통해 선정된 조건 중 가장 낮은 유량인 200 sccm에서 Al₂O₃ 박막이 제대로 형성되는 것을 알 수 있다[7-9]. 다음으로는 200 sccm 조건을 OLED에 적용 시 소자가 열화 되지 않는지, 봉지 막 역할을 하는지를 분석하였다. Fig. 6은 실험에 적용된 TEOLED이다. 동시에 제작된 동일 조건 소자 3개를 이용하여 인캡 없음, 40nm Al₂O₃ TFE, 글라스 인캡슐레이션을 진행하였다. 그리고 각 조건에 따라 수명을 측정하기 전 발광특성을 측정하여 실제 동일 소자임을 확인함과 동시에 인캡슐레이션 과정 중 손상을 받지 않은 지 확인하였다. 그 결과 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9와 같이 밝기, 전류밀도, 전력효율 모두 거의 동일함이 확인되었다. 이후 OLED 구동수명을 측정하였다.

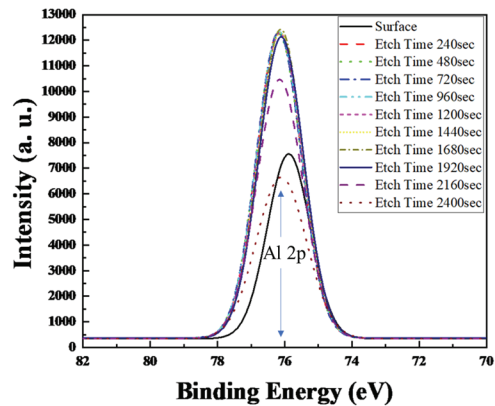


Fig. 4. XPS spectrum of Al 2p energy region for Al₂O₃.

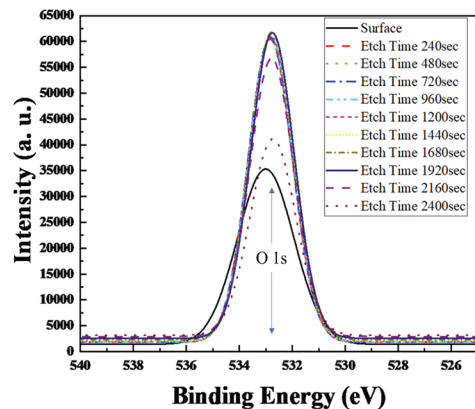


Fig. 5. XPS spectrum of O 1s energy region for Al₂O₃.

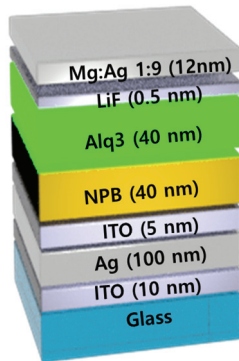


Fig. 6. Schematic diagram of the TEOLED device used for different encapsulation tests : none, Al₂O₃ TFE and glass encapsulation.

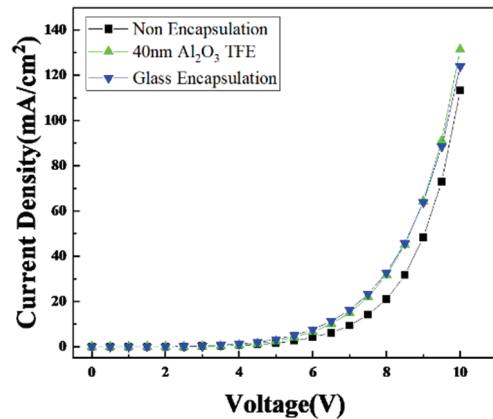


Fig. 8. J-V characteristics of the devices for different encapsulation.

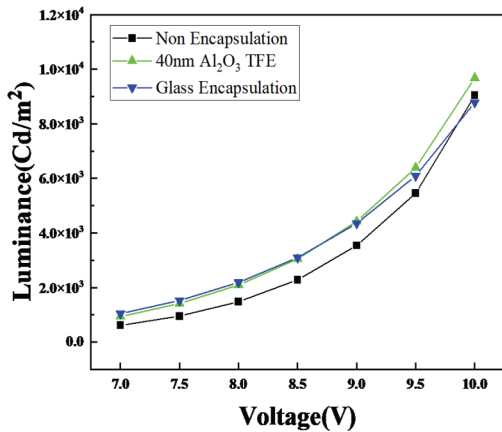


Fig. 7. L-V characteristics of the devices for different encapsulation.

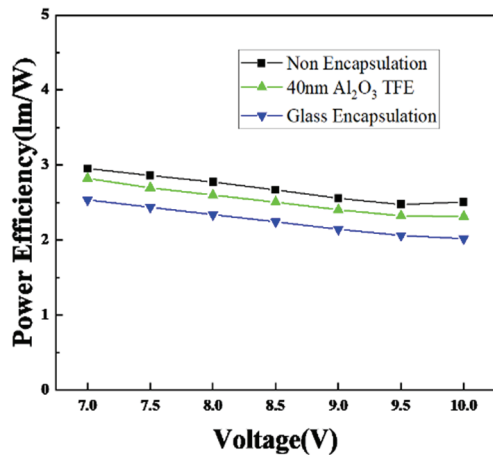


Fig. 9. Power efficiency – Voltage characteristics of the devices for different encapsulation.

Fig 10은 15 시간 동안 같은 전압에서 구동 시킨 구동 수명을 측정 한 사진이다. 전면발광 소자는 배면발광 소자와 달리 매우 얇은 캐소드가 빠르게 산화되므로 인캡슐레이션에 따른 구동수명을 확인하기 쉽다. 사진에서 가운데의 검은 점은 스펙트럼미터의 밝기 측정부분이다. 인캡이 되지 않은 소자는 1 시간 후에 다크 스팟(dark spots)이 생겼고, 5 시간 후에는 거의 점등이 되지 않는 것을 확인할 수 있다. Al₂O₃ TFE가 적용된 소자는 9시간 이후부터 열화를 육안으로 확인하였다. 글라스 인캡슐레이션이 적용된 소자는 15 시간이 지난 후에도 다크스팟 등이 생기지 않고 균일하게 점등되는 것을 확인할 수 있다. Al₂O₃ 박막은 선행 연구 결과 OLED의 구동에 필요한 최소 WVTR 조건을 만족하지 못하지만, 9.04 mg/m²/day의 단일막 TFE도 수분과 산소의 투과를 지연시켜 OLED 소자의 열화를 늦춰 줄 수 있음이 확인되었다. 현재 조건의 ALD 공정이 OLED

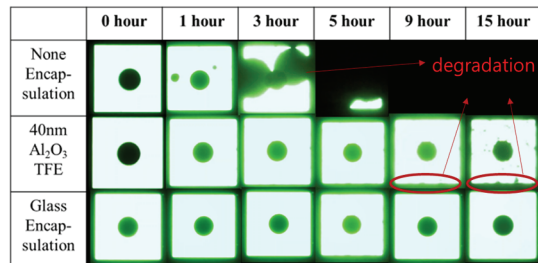


Fig. 10. Images of light-emitting areas of device for 15 h, The black area in the middle is the measurement point.

에 손상을 주지 않음을 확인할 수 있고, 추후 Al₂O₃ 보호막 위에 폴리머, ZnO, MgO 등 여러 다른 유, 무기 박막들의 적용을 통해 개선된 봉지 기술 가능성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 ALD 장비에서 아르곤 가스 퍼지 유량을 바꾸어 가며 Al₂O₃ 박막 증착 변화를 확인하였다. TEOLED의 인캡에 적용된 Al₂O₃ 두께를 40 nm로 하여 특성 분석하였다. 밝기, 전류밀도, 전력효율 등 각각의 특성을 분석하여 각각의 인캡슐레이션이 미치는 영향을 비교하였다. 따라 OLED에 미치는 영향을 비교하였다. Al₂O₃ 40 nm 박막은 OLED 봉지막으로써 특성은 완벽히 만족하지 못했지만, 산화를 지연시켜주는 것이 확인되었다. Al₂O₃ 박막이 추후 진행할 공정 등으로부터 OLED 소자를 보호해 주므로, 이후 연구에서 폴리머 스핀 코팅 등의 여러 유, 무기 박막들의 적용을 통해 OLED 소자에서 요구되는 완벽한 WVTR 조건을 만족하기 위한 봉지막 역할로서의 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 성과는 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임(No. P001245, 2022년 산업혁신인재성장지원사업). 본 성과는 또한 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2022R1A2C1 003076).

참고문헌

- XU, R.-P., LI Y.-Q., et al. "Recent advances in flexible organic light-emitting diodes." *Journal of Materials Chemistry, C* 4, 9116-42 (2016).
- S. J. Kwon, "Effects on the Al₂O₃ Thin Film by the Ar Pulse Time in the Atomic Layer Deposition" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol. 20 no.4, pp. 157-160 (2021).
- S. J. Kwon, "Study on the Atomic Layer Deposition System and Process of the MgO Thin Layer for the Thin Film Encapsulation of OLED" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol.20 no.3, pp. 22-26 (2021).
- S. J. Kwon, "Study on the OLED Thin Film Encapsulation of the Al₂O₃ Thin Layer Formed by Atomic Layer Deposition Method" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol.22 no.1, pp. 67-70 (2022).
- Choi, Geun Su, "Light Efficiency Enhancement Technology of OLED: Fabrication of Random Nano External Light Extraction Composite Layer" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol.21 no.3, pp. 39-44 (2022).
- Kim, Hyeun Woo, "Characteristics Evaluation of Al₂O₃ ALD Thin Film Exposed to Constant Temperature and Humidity Environment" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol.21 no.2, pp. 11-14 (2022).
- Baek, Dong-Hyun, "Development of Micro-hemisphere Flexible PDMS Film for Enhancing Light Extraction in Organic Light-emitting Devices" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol.21 no.4, pp.11-14 (2022).
- Kim, Jae-Bum, Duk-Ryel Kwon, Ki-Young Oh, and Chong-Mu Lee. "Physical Properties of the Al₂O₃Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition." *Korean Journal of Materials Research. The Materials Research Society of Korea*, vol.12 no.6, pp493-498 (2002).
- Yang, Chang-Soo, Jung-Sik Kim, Jang-Woo Choi, Moo Hyun Kwon, Young-Joo Kim, Jeong-Gil Choi and Geung-Tae Kim. "XPS Study of Aluminum Oxides Deposited on PET Thin Film." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 6 vol.6, no.3, pp149-156. (2000)
- Hui Gon Chun, "Interfacial Microstructure and Electrical Properties of Al₂O₃/Si Interface of Mono-crystalline Silicon Solar Cells" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol. 12 no.3, pp. 41-46 (2013).

접수일: 2023년 2월 17일, 심사일: 2023년 3월 7일,
게재확정일: 2023년 3월 20일