

## HDP-CVD를 이용한 OLED용 수분침투 방지막에 대한 연구

김창조<sup>1</sup>, 신백균<sup>1</sup>, 최 운, 이봉주, 김병수<sup>1</sup>, 이병수<sup>2</sup>, 최창락<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>인하대학교, (주)아텍시스템, (주)LG전자, <sup>2</sup>특허청

### Thin film permeation barrier for OLED using HDP-CVD

T.J. Gim<sup>1</sup>, P.K. Shin<sup>1</sup>, Y. Choi, B.J. Lee, B.S. Kim<sup>1</sup>, B.S. Lee<sup>2</sup>, C.R. Choi<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Inha Univ., A-Tech System, LG Elec. Ltd., <sup>2</sup>KIPO

**Abstract** - 현재 상용화된 OLED 소자는 최대 단점인 수분 취약성의 원인으로 top emission과 flexible 타입으로 제조되는데 장애가 되고 있다. 따라서 top emission 방식과 flexible한 소자를 실현하기 위해 수분 및 산소 침투를 방지하기 위한 유전체 막의 실험이 진행되고 있는데, 본 실험에서는 기존의 PECVD보다 plasma의 density가 높은 HDP(High Density Plasma)-CVD를 사용해 SiOx 및 SiNx 유전체 film을 증착하였고 MOCON 테스트를 통한 수분침투 방지막으로써의 가능성을 검증하였다.

#### 1. 서 론

Flexible 기판에 OLED를 적용하기 위해 많이 연구되고 있는 material중 추천되는 것으로 SiOx와 SiNx의 유전체를 들 수 있는데, SiH4과 O2, N2, N2O, NH3 등을 통한 막의 증착 및 특성평가가 진행되고 있다. HDP-CVD를 이용한 유전체 성막의 장점으로는 일반적인 CCP type과 비교하여 고밀도 플라즈마를 사용하기 때문에 이온밀도가 가장 높은 영역에서 빠른 증착속도를 보이며, 비교적 낮은 공정압력에서 성막이 가능함을 들 수 있다. 특히, SiOx의 경우 이온치에 가까운 굴절율 및 투과도를 실현할 수 있다.

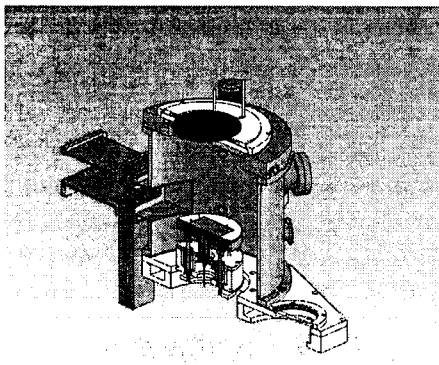
본 실험에서는 국내의 A-Tech System에서 제조한 HDP-CVD 장비를 사용하여 SiOx와 SiNx를 성막하였으며, PC film위에 증착하여 MOCON test를 실시하였고, 투습결과를 통해 투습의 방지에 가장 큰 영향을 미치는 인자에 대해 검토하였다.

#### 2. 본 론

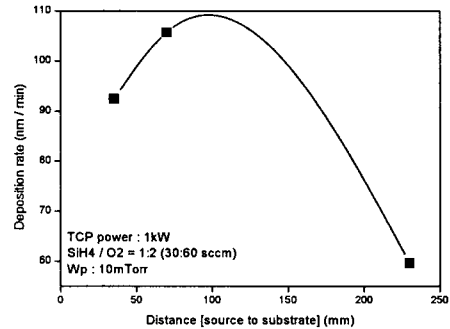
##### 2.1 SiOx 결과

SiOx 증착 시 소스와 기판과의 거리조절에 따른 증착 증착속도를 측정 한 결과 소스로부터 약 70mm의 거리에서 가장 높은 증착속도를 얻을 수 있었다. 이것은 반응에 참여하는 이온화된 가스들이 가장 높은 밀도를 보이고 있는 영역으로 추정할 수 있으며, 소스와 기판간의 거리가 멀어짐에 따라 증착속도가 감소되었다. 투습(WVTR) 또는 투산소(OTR)가 막의 치밀성에 의존한다는 판단에 증착율이 가장 낮은 영역에서 유량별 증착속도와 굴절율을 비교해본 결과, 소스 파워를 증가시키면 굴절율은 지속적으로 증가하는 반면, 증착율은 일정 파워에서 최대 증착속도를 보이며, 증가와 감소가 교차하는 경향을 보이고 있다. 이 결과를 토대로 SiOx의 굴절율이 1.45 근방의 값을 가질 때 가장 높은 증착율을 얻을 수 있다.

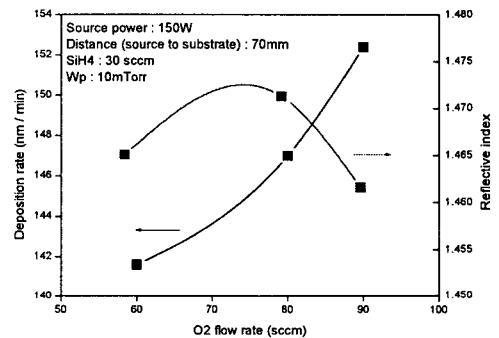
소스와 기판사이의 거리별 증착속도 측정결과에 따라 거리를 70mm에 고정하고 산소 유량에 따른 굴절율 및 증착율의 변화를 측정하였다. 그 결과 가장 빠른 증착율을 보였던 70mm의 거리에서는 산소유량 증가에 따라 증착율이 증가하였고, 굴절율은 일정부분 증가와 감소의 경향을 나타내었다. 전체 영역에서 일반적인 SiO2의 굴절율 1.45보다 높은 값을 보이고 있는데, 이는 증착속도 면에서 예측할 수 있듯이 실리콘 rich 한 막이 형성되었음을 알 수 있다.



〈그림 1〉 HDP-CVD 모식도

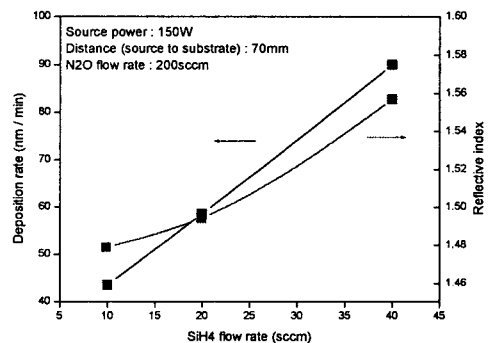


〈그림 2〉 SiOx 증착 시 소스와 기판사이의 거리별 증착속도

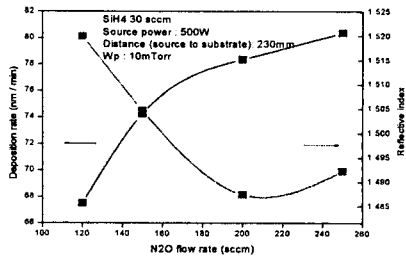


〈그림 3〉 O2 유량별 증착 및 굴절율

SiOx를 합성하기 위해 선택되는 가스중 N2O의 경우, 질소의 영향으로 인해 전 구간에서 O2를 사용한 경우보다 높은 굴절율을 보이고 있다. 이것은 N2O를 사용하는 경우 N2와 O2를 사용한 경우의 중간값 정도를 획득할 수 있는 현상으로 생각된다.



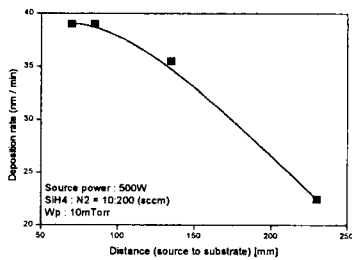
〈그림 4〉 SiH4 유량에 따른 N2O를 사용한 SiOx 막의 특성



〈그림 5〉 N<sub>2</sub>O 유량에 따른 증착속도 및 굴절율 변화

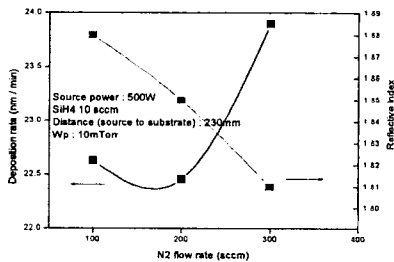
## 2.2 SiNx 결과

SiNx의 소스와 기판사이의 거리별 증착속도의 변화는 SiOx와 유사하게 약 70mm에서 높은 값을 보이고 거리가 증가할 수 록 증착속도가 낮아지고 있다.



〈그림 6〉 SiNx 성막 시 소스와 기판사이의 거리별 증착속도

또한 소스와 기판사이의 거리를 230mm로 고정된 상태에서 질소유량에 따라 증착속도의 증가를 가져오고 있으며, 일반적인 경향으로 질소량 증가에 따라 굴절율은 점차 감소하는 경향을 보이고 있다.

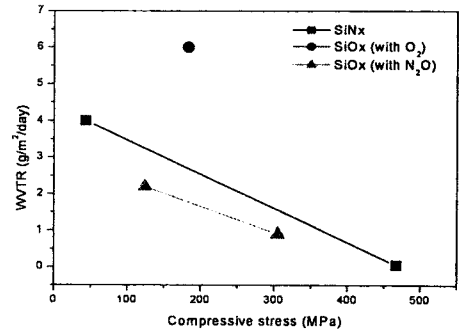


〈그림 7〉 질소 유량에 따른 증착속도 및 굴절율

## 2.3 모코테스트

100x100 사이즈의 PC film (두께 0.1t) 위에 SiOx와 SiNx 막을 200nm 증착 후, 모코 테스트를 실시하였다. 증착 시 막의 조건은 거리 230mm에서 가장 속도가 빠른 조건을 취하였으며, 측정 시, 온도는 37.8℃, 습도는 100%의 normal 한 조건을 사용하였다. 그 결과 O<sub>2</sub>를 사용한 SiO<sub>2</sub>의 경우 4g/m<sup>2</sup>/day의 값을 보였고, N<sub>2</sub>O를 사용한 SiOx의 경우 0.9g/m<sup>2</sup>/day의 값을 보였다. N<sub>2</sub>를 사용한 경우, 4g/m<sup>2</sup>/day의 좋지 않은 값을 보였다. 일반적으로 SiOx의 경우 SiNx 보다 투습량이 높은 것으로 알려져 있는데, 0.1~10g/m<sup>2</sup>/day의 양이 보고되고 있다. 이 경우, SiOx의 막은 일반적으로 보고되고 있는 값에 보여지고 있으나, SiNx의 경우 일반적으로 보고되는 값보다 높은 수치를 보였다. 이를 막의 응력관점으로 보면, 230mm 거리에서 증착된 SiNx의 응력값은 -43MPa, SiOx의 경우, O<sub>2</sub>를 사용한 막이 -183MPa, N<sub>2</sub>O를 사용한 막이 -305MPa 이었다. 이 결과를 보면, compressive 응력이 높게 인가될 수 록 좋은 투습방지 값을 보이는 것으로 판단된다. 2차 테스트시에는 SiOx 및 SiNx 모두를 이온민도가 가장 높을 것으로 판단된 70mm 거리에 위치시켜 증착하였다. 이 결과 SiNx의 경우 0.05g/m<sup>2</sup>/day의 양호한 값을 얻었으나, SiOx의 경우 O<sub>2</sub>를 사용했을 때, fail 이 되었으며, N<sub>2</sub>O를 사용한 경우 2.2의 값을 보였다. 이 막들의 응력을 측정된 결과 SiNx의 경우 -467MPa, O<sub>2</sub>를 사용한 SiOx의 경우 -27MPa, N<sub>2</sub>O를 사용한 SiOx의 경우 -124MPa의 값을 보였다. 응력의 측정은 웨이퍼의 곡률변화를 레이저로 측정하여 계산한 값으로, 증착이 되지 않은 bare wafer의 곡률을 미리 측정해 놓고, 막을 증착한 후,

다시 곡률을 측정하여 그 변화값을 통해 계산된다.



〈그림 8〉 SiOx와 SiNx 막의 응력에 따른 일일 투습량

## 2.4 공정중 발생하는 온도 측정

소자를 형성 한 후, SiOx 또는 SiNx를 증착하는 과정에서 플라즈마에 의해 발생하는 온도가 높으면, EL이 증착된 부분에서 손상을 받을 수 있으므로 공정 진행시 낮은 온도 (약 60℃ 이하)에서 유지되는 것이 중요하다. HDP-CVD를 이용하여 공정진행 한 결과, 공정중 발생하는 온도는 소스에 인가된 파워에 영향을 받고 있다. 하지만, 소스에 인가된 파워가 낮은 경우 소스와 기판 사이의 거리에 무관하게 낮은 온도를 보이고 있다. 온도측정을 위해 사용한 TC glass는 100x100 (mm) 사이즈에 다섯 포인트의 TC 선이 설치되어 있고, TC 선은 SiO<sub>2</sub>로 절연되어 있어, 플라즈마 발생 시 이온화에 의한 간섭을 무시할 수 있다. 그 결과, 소스쪽 파워가 300W 이상이 되면, 공정 중 온도는 약 80℃이상 상승하였으며, 150W 이하의 파워에서는 전체 공정종류에 무관하게 60℃ 이하에서 유지되었다.

〈표 1〉 가스 종류별, 파워별 공정중 온도변화

물질	가스	power(W)	point	#1	#2	#3	#4	#5
SiNx	SiH <sub>4</sub>	150	초기	22	23	23	23	23
	N <sub>2</sub>		공정중	44	45	48	43	44
SiOx	SiH <sub>4</sub>	150	초기	20	20	20	20	20
	N <sub>2</sub> O		공정중	44	47	50	43	43
	SiH <sub>4</sub>	150	초기	17	17	16	17	17
	O <sub>2</sub>		공정중	43	44	48	40	40
	SiH <sub>4</sub>	300	초기	25	25	25	25	25
	N <sub>2</sub> O		공정중	67	73	83	70	73

## 3. 결 론

HDP-CVD를 이용 OLED에 사용될 투습 방지용 막을 증착하였다. SiOx의 경우, 소스와 기판간의 거리를 조절하여 1.45의 굴절율 및 100nm/min 이상의 증착속도를 갖는 막을 증착할 수 있었으며, SiNx의 경우 굴절율 1.8 이상, 230nm/min 이상의 증착속도를 갖는 막을 증착할 수 있었다. 광학적 특성은 모두 550nm 파장에서 85% 이상의 투과도를 확보할 수 있었다. 투습방지용 특성평가에서는 SiNx가 SiOx보다 우수한 값을 보이고 있으며, 투습에 대한 방지막으로써의 가능성은 막이 가지고 있는 높은 압축응력에 비례하여 증가하였다. 본 실험에서 가장 좋은 결과를 보인 투습방지막은 467MPa의 압축응력을 보이는 SiNx 막이었으며, 그때의 투습량은 0.05g/m<sup>2</sup>/day였다. SiOx의 경우 N<sub>2</sub>O를 사용한 막이 투습 방지에 더 좋은 효과를 보였는데, 막의 압축응력은 305MPa 이었으며, 일일 투습량은 0.9g/m<sup>2</sup>/day 였다.

## 〔참 고 문 헌〕

- [1] Jay S. Lewis and Michael S. Weaver, "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 10, NO. 1, 45~57, 2004
- [2]M. S. Weaver,a) L. A. Michalski, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, and J. J. Brown,"Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates", APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 81, NUMBER 16 14 OCTOBER, 2929~2931, 2002
- [3]B.M. Henrya\*, F. Dinellia, K.-Y. Zhaoa, C.R.M. Grovenora, O.V. Kolosova, G.A.D. Briggsa, A.P. Robertsa, R.S. Kumarb, R.P. Howson, "A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films",Thin Solid Films 355-356, 500-505(1999)