

논문 19-1-13

## 고온 전자빔 증착에 의한 Ethylene Terephthalate상의 SiO<sub>x</sub> 박막의 특성 평가

### Characteristics of Defects in SiO<sub>x</sub> Thin Films on Ethylene Terephthalate by High-temperature E-beam Deposition

한진우<sup>1,a</sup>, 김영환<sup>1</sup>, 김종환<sup>1</sup>, 서대식<sup>1</sup>, 문대규<sup>2</sup>

(Jin-Woo Han<sup>1,a</sup>, Young-Hwan Kim<sup>1</sup>, Jong-Hwan Kim<sup>1</sup>, Dae-Shik Seo<sup>1</sup>, and Dae-Gyu Moon<sup>2</sup>)

#### Abstract

In this paper, we investigated the characterization of silicon oxide(SiO<sub>x</sub>) thin film on Ethylene Terephthalate(PET) substrates by e-beam deposition for transparent barrier application. The temperature of chamber increases from 30 °C to 110 °C, the roughness increase while the Water vapor transmission rate (WVTR) decreases. Under these conditions, the WVTR for PET can be reduced from a level of 0.57 g/m<sup>2</sup>/day (bare substrate) to 0.05 g/m<sup>2</sup>/day after application of a 200-nm-thick SiO<sub>2</sub> coating at 110 C. A more efficient way to improve permeation of PET was carried out by using a double side coating of a 5- $\mu$ m-thick parylene film. It was found that the WVTR can be reduced to a level of -0.2 g/m<sup>2</sup>/day. The double side parylene coating on PET could contribute to the lower stress of oxide film, which greatly improves the WVTR data. These results indicates that the SiO<sub>2</sub> /Parylene/PET barrier coatings have high potential for flexible organic light-emitting diode(OLED) applications.

**Key Words** : Parelene, SiO<sub>2</sub>, Encapsulation, Electron beam

#### 1. 서 론

최근, OLED(Organic Light Emitting Diode)는 저전압 구동, 자기 발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있어서 기존의 액정 표시장치의 단점을 극복할 수 있는 유력한 차세대 평판 디스플레이로서 주목을 받고 있으며 발광층을 제외한 구동 회로 부가 액정 표시장치와 동일한 TFT(Thin Film Transistor)를

이용함으로써 가까운 미래에 급격한 성장을 이룩할 것으로 예상 된다[1,2].

한편 OLED는 유기 발광층을 사용함으로써 수분과 산소에 매우 취약한 특성을 보이고 있다. 따라서 OLED 소자의 상용화를 위해서는 산소와 수분으로부터 발광층을 보호할 수 있는 Encapsulation 공정이 필수적이다[2-5].

본 논문에서는 고효율 장수명의 Flexible OLED 소자 제작을 위해 현재 가장 많이 사용되고 있는 PET(Ethylene Terephthalate) 필름위에 Electron Beam으로 SiO<sub>2</sub> 를 증착하여 증착 조건에 따른 투습률을 측정하였다[6,7]. 또한 기존의 무기 박막의 문제점으로 지적 되어온 휘어짐 발생시 표면에 crack 발생을 줄이기 위해 parylene을 양쪽으로 약 5  $\mu$ m의 두께로 기상 고분자방법으로 증착 하였다 [8].

1. 연세대학교 전자전기공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134)

2. 순천향대학교 신소재공학과  
(충남 아산시 읍내리 646)

a. Corresponding Author : bonn2002@naver.com

접수일자 : 2005. 6. 18

1차 심사 : 2005. 9. 6

심사완료 : 2005. 11. 7

표 1. 투습률 측정을 SiO<sub>2</sub> 위한 증착 조건.

Table 1. Deposited conditions used to fabricate SiO<sub>2</sub> water barrier films.

Parameter	Condition
Deposition rate	5-6 nm
Type 1 temperature	30 °C
Type 2 temperature	110 °C

표 2. 증착 온도에 따른 pinhole의 차이.

Table 2. Pinhole presence at different dsposition temperatures.

Layer	Deposition Temperature	Pinhole
SiO <sub>2</sub>	30 °C	some
SiO <sub>2</sub>	110 °C	few

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 증착 조건에 따른 SiO<sub>2</sub> 박막의 투습률을 알아보기 위해 200 μm 두께의 PET (Ethylene Terephthalate) 필름을 약 300 sec 동안 SC-1 용액에서 세척한 후 N<sub>2</sub> 가스로 blowing한 뒤 Electron beam 장비에서 표 1과 같은 조건으로 증착 하였다. 증착 두께는 5-6 nm/sec 속도로 약 200 nm로 하였다.

투습률 측정은 MOCON社의 PERMATRAN-W 3/33, MA 로 측정하였으며 표면의 roughness 측정은 AFM으로 하였다. 투습률에 영향을 미치는 pinhole의 유무는 광학 현미경을 이용하여 직접 눈으로 관찰 하였으며 결과는 표 2와 같다.

Parylene은 기상 고분자 방법에 의해 증착 하였다. 그 공정을 살펴보면 고체 상태의 parylene 다 이머는 150 °C 에서 승화 된다. 승화된 다 이머는 고온의 열분해부 (700 °C)에서 모노머로 분해된 다음 챔버안으로 유입되어 소자 표면에서 고분자를 형성하면 증착 된다.

Parylene 보호층의 스트레스 감소 영향을 알아보기 위해 그림 1의 Z.Suo 교수의 식 (1)을 이용하여 Bending 시 스트레스를 계산 하였다[8].

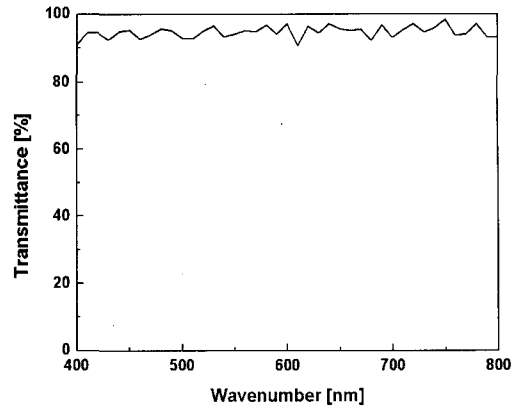


그림 1. Parylene 5 μm의 투과율.

Fig. 1. Transmittance of Parylene 5 μm.

$$\epsilon_{TOP} = \left( \frac{d_f + d_s}{2R} \right) \frac{(1+2\eta + \chi\eta^2)}{(1+\eta)(1+\chi\eta)} \approx \frac{(d_f + d_s)}{2R}$$

$$\epsilon_{MIDDLE} \cong 0 \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

고효율의 Flexible OLED 소자를 제작하기 위해서는 높은 투습률을 가진 Encapsulation 이 필수적이다. 또한 OLED 소자의 특성상 투과도도 매우 중요한 요소이다.

그림 1로 계산한 SiO<sub>2</sub> 박막에 걸리는 Strain은 Parylene을 코팅함으로써 제거가 가능함을 보여준다. 이러한 결과가 가능 할 수 있는 것은 Parylene 박막이 기존의 무기 박막과는 다르게 높은 두께까지 증착이 가능한데 있으며 Young's Modulos 또한 고분자 기관과 비슷하여 전체 기관에 걸리는 Stress 또한 감소 시키는 역할을 함을 알 수 있다.

그림 2와 같이 Parylene 5-μm는 매우 양호한 투과 특성을 나타냄을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub>의 박막의 투과율이 90 % 이상인 것을 감안하면 실제 PET 기관위에 Parylene-SiO<sub>2</sub> Encapsulation은 Flexible OLED 소자 구형에 큰 문제가 없을 것이라고 여겨진다.

그림 3과 4는 SiO<sub>2</sub> 박막 표면의 AFM 사진으로서 고온에서 증착한 Type 2 박막이 표면 거칠기는 높지만 표면 결함이 적은 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 고온 증착 시 입자 에너지의 증가로 인해 표면 결함이 치료는 것에 원인이 있다

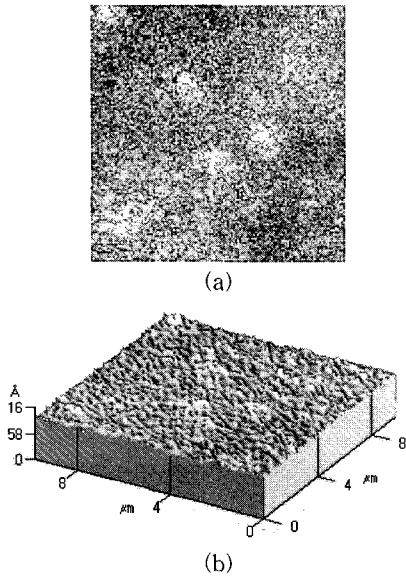


그림 2. Type 1 표면의 AFM 사진.  
Fig. 2. AFM image of surface of Type 1.

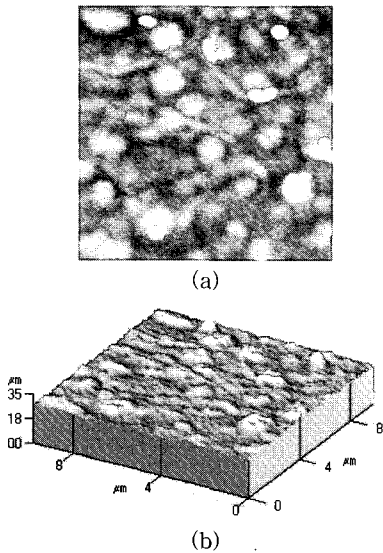


그림 3. Type 2 표면의 AFM 사진.  
Fig. 3. AFM image of surface of Type 2.

고 생각되며 실제 300 °C상에서는 표면 결함이 거의 사라진 다는 것이 보고된 바 있다[3].

표면 결함의 감소는 투습률의 감소를 가져오므로 인해 고온에서 증착한 Type 2와 저온에서 증

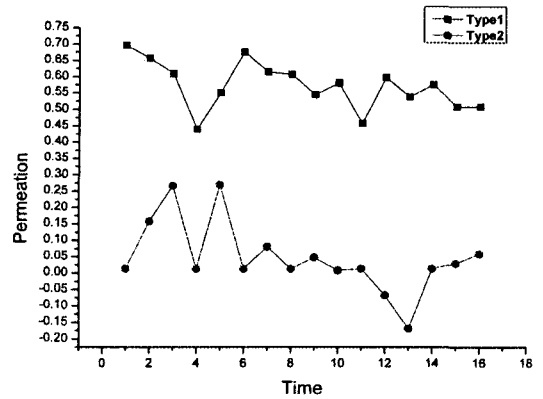


그림 4. Type 1, Type 2 의 투습률.  
Fig. 4. Permeation of Type 1, Type 1.

착한 Type 1은 MOCON으로 측정한 결과 그림 4의 결과와 같이 투습률에서 큰 차이를 보이고 있다.

측정 결과 고온에서 증착한 Type 2의 투습률의 경우 0.05 g/m<sup>2</sup>/day로 장수명의 OLED소자 제작에는 단일층의 무기 박막으로는 아직 미치지 못하는 것을 보여준다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 고 효율, 장수명의 Flexible OLED 소자를 제작하기 위한 Encapsulation 기술 개발을 위하여 고온에서 증착된 SiO<sub>2</sub> 박막과 Parylene 박막을 사용하였다.

SiO<sub>2</sub> 박막과 Parylene 박막은 높은 광투과율과 우수한 투습 특성을 나타내었으며 특히 SiO<sub>2</sub> 박막의 경우 고온에서 증착한 경우 단일 박막으로 0.05 g/m<sup>2</sup>/day에 도달 함을 알 수 있었다.

이러한 수치는 실제 상용화를 목표로 하는 OLED소자 성능에는 미치지 못하는 성능이나 간단한 제작 공정과 단일 박막으로 성능을 향상 시킬 수 있으므로 Flexible OLED 소자의 Encapsulation 으로 적합하다고 여겨진다.

#### 감사의 글

본 연구는 국가 지정 연구실 사업의 지원하에 수행 되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] A. B. Chang and M. A. Rothman, "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 3, p. 413, 2003.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, p. 913, 1987.
- [3] H. Lifka, H. A. van Esch, J. J. W., and M. Rosink, "Thin Film Encapsulation of OLED Displays with a NONON Stack", *Proceedings of the SID 2004 International Symposium*, p. 1384, 2004.
- [4] D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, S. Nazarenko, and A. Hiltner, "Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, p. 847, 1999.
- [5] D. S. Wu, W. C. Lo, L. S. Chang, and R. H. Horng, "Properties of SiO<sub>2</sub> -like barrier layers on polyethersulfone substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 468, p. 105, 2004.
- [6] A. Gruniger and Ph. Rudolf von Rohr, "Influence of defects in SiO<sub>x</sub> thin films on their barrier properties", *Thin Solid Films* 459, p. 308, 2004.
- [7] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, "Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 8, p. 1177, 1999.
- [8] 김 훈, 김광호, 김재경, "무기 박막형 보호층을 이용한 고분자 유기 발광 다이오드의 특성 평가", *한국전기전자재료학회 2003논문집*, p. 60, 2003.