

# 전자-선 증착 기술에 의해 성막된 다양한 무기 박막들의 투습 방지 특성

류성원 · 이병로 · 김화민\*

대구가톨릭대학교 전자공학과, 경산 712-702

(2007년 11월 16일 받음)

다양한 이원자 무기 박막과 이들의 무기 혼합 박막들이 Ca cell 의 봉지 층으로서 전자-선 증착법에 의해 증착되었다. 이러한 Ca cell들은 대기 중에 노출되었을 때 봉지 층을 통과한 수분들이 Ca cell에 흡수되면서 시간이 지남에 따라 Ca cell들은 점진적으로 투명해진다. 이는 가시광 영역에서 Ca cell의 광투과 스펙트럼의 변화를 대기 중 노출시간의 함수로 나타낼 수 있다. Ca cell에서의 수분 흡수가 포화되는 시간 즉, 광투과 스펙트럼이 더 이상 변하지 않는 포화시간을 비교함으로써 봉지층으로 도입된 다양한 무기 박막들의 투습 방지 특성을 조사하였다. SiO<sub>2</sub>에 SnO<sub>2</sub> 또는 ZnO가 첨가된 무기 복합 박막 STO(SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>)와 SZO(SiO<sub>2</sub>-ZnO) 박막은 이원자 무기 박막들과 비교하여 매우 탁월한 투습 방지 효과를 보여주며, 또한 무기 박막의 수분 투과 특성에 영향을 미치는 주요 인자는 박막의 극성(polarizability)과 치밀도(packing density)임이 확인되었다.

주제어 : 투습율, 무기박막, 봉지막, 전자-선 증착, Ca 테스트

## I. 서 론

OLED(organic light emitting diode) 디스플레이는 수분과 산소에 취약하여, 이에 노출될 경우 급속한 성능 저하가 진행되어 수명이 단축되는 단점이 있다. [1][2]

수명연장을 위해 현재 이용되고 있는 금속 및 유리를 소재로 한 봉지(encapsulation)기술은 성능 면에서는 우수하지만, 무겁고 공정상의 어려움 그리고 고비용의 단점들이 있어 OLED의 대면적화에 큰 장애가 되고 있다. [3][4] 따라서 가볍고 투명한 박막형 봉지(thin film passivation) 기술이 제안되고 있으나 이를 구현하기 위해서는 투명하고, 투습 방지 특성이 우수한 재료의 개발이 선행되어야 한다.

SiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>, AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>등과 같은 박막형 봉지(passivation) 재료가 등장하고 있으나, [5] 대부분 높은 수분투과율(WVTR : Water Vapor Transmission Rate) [5-7]과 투산소율(OTR : Oxygen Transmission Rate) [8-11]을 나타내며, 이는 10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>·day이하의 낮은 수분투과율이 요구되는 OLED보호 층으로 적용하기 어렵기 때문에 이 조건을 만족할 수 있는 새로운 봉지물질이 필요하다. [6]

본 실험에서는 전자-선 증착법에 의해 성막된 다양한 무기 박막들의 투습 방지 특성을 Ca 테스트를 통해 조사하

였다. Ca test는 값비싼 장비 없이도 보통의 실험실에서 쉽게 수행할 수 있을 뿐 아니라 많은 종류의 무기물 박막들의 투습 방지 특성을 짧은 시간 내에 평가할 수 있다. 현재, OLED의 박막형 봉지 공정이 정제화 되지 않은 상태에서 OLED에 대한 봉지 층의 직접적인 적용이 쉽지 않기 때문에 Ca 테스트는 새로운 봉지 물질의 개발에 매우 유용함을 보여주고, 이를 통해 다양한 무기물 봉지막들의 수분 투과에 대한 특성들을 조사하고 투습 방지 효과를 획기적으로 개선할 수 있는 무기 복합 박막 재료들을 소개 한다.

## II. 실 험

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, BaO, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>와 같은 다양한 이원자 무기 박막들과 이들을 혼합한 무기복합 박막(Inorganic Composite Thin Film) 들이 전자-선 증착법을 사용하여 유리 기판 또는 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름 위에 상온 증착하였다. 박막을 얻기 위한 보트는 그라파이트 재질의 도가니(Crucible)를 사용하였다.

증착시 박막의 두께는 FTM5-oscillator를 통해 증착물을 제어 하였다. 증착 전 챔버 내부의 진공은 확산 펌프를 이용하여 10<sup>-5</sup> Torr 를 유지하고 증착 시 압력은 10<sup>-4</sup>torr

\* [전자우편] hmkim@cu.ac.kr

에서  $10^{-5}$  torr 사이로 유지 하였다. 증착 후, 급격한 냉각에 의한 박막의 스트레스 증가를 방지하기 위하여 60분간 고진공 그대로를 유지하면서 서서히 온도를 냉각 시켰다. 한편, 복합 무기물 박막은 먼저 유리 형성자(glass former)로서 광학적 띠틈(optical band gap)이 크고, 극성(polarizability)과 굴절률이 작은  $\text{SiO}_2$  분말(99.99%)을 선택하고, 유리 변형자(glass modifier)로서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.99%),  $\text{MgO}$ (99.99%),  $\text{SnO}_2$ (99.99%),  $\text{ZnO}$ (99.99%) 분말들을 선택하여 유리 형성자 대 유리 변형자의 성분비를 50 : 50 at.%로 잘 혼합하여 진공오븐(JEIO TECH)의  $120^\circ\text{C}$ 에서 60분간 수분을 증발시키고 Ball Mill(Jisco)을 이용하여 2시간 동안 혼합과정을 거친 후 혼합물의 변형과정을 최소화하기 위해 전기로(DAE RYUN CO.)에서  $800^\circ\text{C}$ 에서 90분간 열처리 하였다. 이후 열처리한 혼합물을 Hand Mill 과정을 통하여 교반 및 분쇄작업을 거친 후 다시 Ball Mill을 이용하여 24시간 혼합하였다.

Hydraulic press(Carver)를 이용하여 pellet형태의 타겟을 제작하여, 고형화를 위해  $1100^\circ\text{C}$ 에서 열처리 과정을 거친 후 24시간동안 서서히 온도를 냉각시킨 후, 전자-선 증착을 위한 타겟으로 사용하였다.

유리 기판 위에 제작된 무기 박막들은 광학적 특성을 조사하는데 사용되었으며, PET 기판위에 성막된 무기 박막들은 Mocon test에 의해 수분투과율(WVTR : Water Vapor Transmission Rate)을 측정하는데 사용하였다.

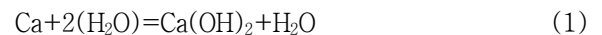
한편, Ca 테스트에 의한 무기 박막들의 투습 방지 효과를 조사하기 위한 시편으로는 먼저 유리 기판 위에  $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기를 갖는 사각형 모양의 Ca cell을 전-자선 증착 법으로 150 ~ 200nm의 두께로 증착한 후, 이어서 투습 방지를 위한 봉지 층으로써, 다양한 무기 박막들을 약 400 ~ 500 nm의 두께로 증착하였다. 이와 같이 제작된 다양한 투습 방지막을 갖는 Ca cell들은 대기 중에 노출되는 시간의 함수로써 Ca cell이 점진적으로 투명해지는 단계를 가시광에서의 광투과 스펙트럼의 변화로 나타내었으며, 그 결과들을 실제 측정된 수분 투과율과 비교함으로써, 다양한 봉지 층들의 투습 방지 특성을 평가하였다.

한편, WVTR 측정은 상대습도 100%와  $\text{N}_2$  Flow Rate 9.8 sccm 조건에서 미국의 Mocon사에서 제작한 Permatran W3/31을 사용하여 36시간 동안 측정하였으며, 광투과도 스펙트럼은 Photospectrometer(Shimadzu)를 사용하여 300-900nm 사이의 파장 영역에서 측정하였다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)와 (b)에 각각 200 nm와 150 nm의 두께의 봉지 층이 없는 bare Ca cell의 대기 중 2분 간격으로 나타난 광투과 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 그리고 각 그림의 오른쪽에는 2분 간격으로 Ca cell이 점진적으로 투명해지는 과정을 사진으로 나타낸 것으로서, 왼쪽의 광투과 스펙트럼에 대응하는 것이다. 150 nm의 두께를 갖는, Ca cell의 경우 10분 후 거의 완전히 투명해져 더 이상 광투과 스펙트럼이 변하지 않는 것을 Fig. 1(b)에서 볼 수 있다. 이는 Ca cell에서의 수분 흡착이 10분에서 거의 포화(Saturation)되었음을 나타내는 것이다. 이와 같이 광투과 스펙트럼이 더 이상 변하지 않는 시간을 포화시간(Saturation Time)으로 나타내었다. 한편, Fig. 1(a)의 200 nm의 두께를 갖는 Ca cell의 포화 시간은 16분으로 나타났다. Ca cell의 포화시간은 Ca cell의 두께에 따라 약간의 차이가 있을 수 있으나, 보통의 실험실에서 수분 흡수 과정은 매우 빠른 속도로 진행되기 때문에 Ca cell의 두께 차이에 대한 포화 시간의 차이는 본 실험의 목적상 중요하지 않다. 본 실험에서 제작된 대부분의 Ca cell의 경우, 20분 이내에 완전히 투명해지는 것이 확인되었으며, Ca cell의 봉지 층으로 사용된 무기 박막들의 투습 방지 특성을 정확하게 평가하기 위하여 모든 Ca cell의 두께는 약 200 nm로 일정하게 제작하였다.

한편, 대기 중에 방치된 Ca cell의 수분 흡수과정은 다음의 화학 방정식으로 나타낼 수 있다.



위의 화학 방정식에 따르면, 1 mole의 Ca cell이 완전히 투명해지기 위해서는 2 mole의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 필요한 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 다양한 이원자 무기 박막을 봉지 층으로 갖는 Ca cell의 대기 중 노출 시간에 따른 광투과 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 Ca cell은 모두 200 nm의 두께를 갖는 반면, 봉지 층은 모두 400 nm의 두께로 증착하였다. 모든 Ca cell은 대기 중에 노출되기 전에는 완전 불투명하기 때문에 모든 측정 파장영역에서의 투과도는 0이므로, 그림상의 바닥에 거의 직선으로 나타난다. 노출 시간이 증가함에 따라 대기 중의 수분이 봉지 층을 통과하여 Ca

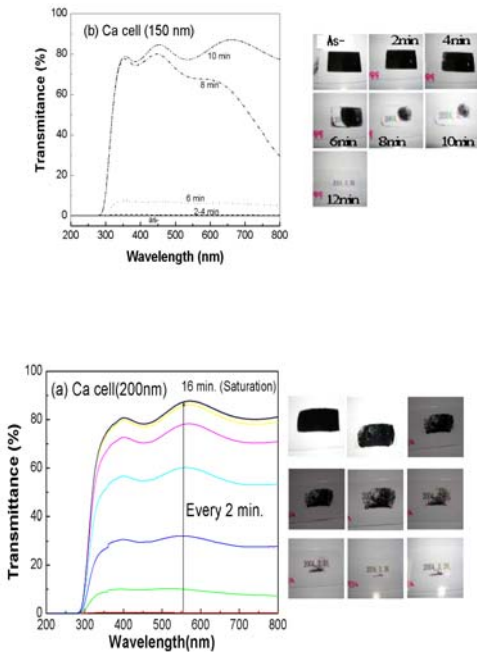


Fig. 1. Change of the optical transmission spectra(left side) and photographic images(right side) for the progress of a gradual transparency in bare Ca cells with thicknesses of (a)200nm and (b)150nm.

cell에 흡수됨으로써 점진적으로 투과도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Ca cell이 완전 투명해지는 즉, 투과 스펙트럼이 더 이상 변하지 않을 때의 노출 시간을 포화시간 (saturation time) 으로 각 그림에 표시하였다. 다시 말해 포화시간은 Ca cell에서 수분흡수가 포화된 것을 의미한다. 만일 투습 방지 효과가 큰 물질을 봉지 층으로 갖는 Ca cell의 경우에는 포화시간이 매우 길게 나타날 것이다. 따라서 Ca Test로 부터 투과 스펙트럼의 포화 시간을 조사하면, 다양한 무기물 박막들의 투습특성 (permeability)을 비교 평가할 수 있다.

Fig 2에 나타난 이원자 무기 박막을 봉지 층으로 갖는 Ca cell의 포화 시간을 살펴보면, 먼저 두께 200 nm의 Bare Ca cell의 대기 중에서 포화 시간은 Fig 1에서 보는 바와 같이 약 16 분인데 비해, SiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>의 봉지 층을 갖는 Ca cell에 대해서는 각각 22, 8, 24 그리고 38분으로 나타나 이 원자 무기 박막은 봉지 층으로서 투습 방지 효과가 별로 크지 않은 것으로 평가 된다. 이는 Fig. 3에서 확인될 수 있다.

Fig. 3은 PET 기판에 각각의 이원자 무기 박막을 400nm의

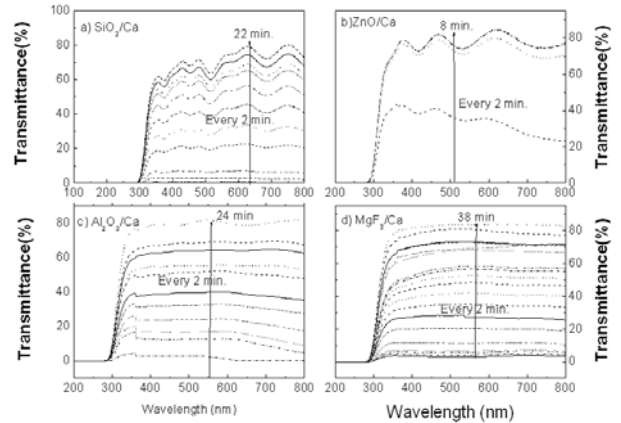


Fig. 2. Changes of the optical transmissions for the Ca cells with a (a)SiO<sub>2</sub>, (b)ZnO, (c)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (d)MgF<sub>2</sub> passivation layer with varying exposure times in the atmosphere, which the thickness of all passivation layers is 400nm.

두께로 증착하여 Mocon 장비에 의해 측정된 WVTR 그래프를 나타낸 것이다. Ca test에서 예견 했듯이 대부분의 이원자 무기 박막들은 20~40 g/m<sup>2</sup>·day의 비교적 큰 투습율 (WVTR)을 나타냄으로써 OLED의 봉지 층이나 폴리머 기판의 gas barrier 층으로 사용하기는 어려운 것으로 평가된다.

일반적으로 박막 성장 동안 vapor 원자 또는 분자들은 응축(condense)하고, 증착 방법 (thermal evaporation, sputtering, ion beam assisted deposition, PECVD)과

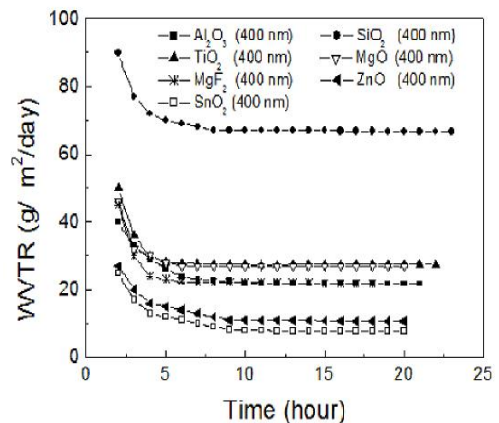


Fig. 3. WVTR graphs of various diatomic inorganic films deposited as a gas barrier on PET substrate.

증착 조건 (기판 온도, 증착률, 압력)에 의해 결정되는 증착종(adatom)의 이동도 (mobility)에 따라 그들의 평형 위치에 도달하고, 박막표면에 확산된다. 일반적으로 열증착과 전자-선 증착과 같이 증착종의 낮은 이동도를 갖는 증착은 증착종들이 기판에 충돌하는 순간 그들을 동결 (freeze) 시켜 그들이 평형 site로 찾아 가거나 확산하는 것을 막는다. 그 결과, 구형의 grain과 grain들 사이의 기공으로 구성된 열린 (open) 구조가 초래된다. 기공들은 수분과 산소투과의 주요한 통로로서 역할을 하게 된다. [12] 따라서 봉지 층의 수분 또는 산소 투과 방지 효과를 향상시키기 위해서는 박막 공정에서 쉽게 나타날 수 있는 기공이나 핀홀을 최소화할 수 있는 공정 방법을 선택하는 것도 매우 중요하다.

전자-선 증착법에 의해 성막된 이원자 무기 박막들은 근본적으로 낮은 증착종의 에너지에 의해 허술한 구조를 나타낸다. 따라서 PET 기판 위에 동일한 조건으로 증착되었음에도 불구하고, 투습율은 기판과 무기 박막들의 부착력, 표면 거칠기, 표면의 particle 그리고 기공과 핀홀과 같은 결함 (defect)에 따라 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 이와 같은 무기 박막들의 문제점을 제거하기 위하여 이원자 무기 박막들을 혼합하여 무기 복합 박막을 Ca cell의 봉지 층으로 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 다양한 복합무기물, SAO(SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SMO (SiO<sub>2</sub>-MgO), STO(SiO<sub>2</sub> SnO<sub>2</sub>) 그리고 SZO(SiO<sub>2</sub> ZnO) 박막들을 봉지 층으로 갖는 Ca cell의 대기 중 노출시간 별 광투과 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.

Fig (a)와 (b)에 나타낸 SAO 박막과 SMO 박막의 경우, 포화시간이 각각 28분 24분으로서 이원자 무기 박막에 비해 투습방지 효과가 그다지 개선되지 않는 것으로 평가된다. 반면, STO 박막과 SZO 박막을 봉지 층으로 갖는 Ca cell의 포화시간은 각각 220분과 660분으로서, 이원자 박막에 비해 크게 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 광학적 밴드갭이 큰 반면, 극성이 작은 SiO<sub>2</sub>를 유리 형성자로 하고, 광학적 띠 간격은 작으나 극성이 크고 이온 결합성이 강한 SnO<sub>2</sub>와 ZnO를 유리 변형자로 첨가함으로써 박막의 구조가 치밀해지고, 그 결과 투습에 대한 방지 효과가 획기적으로 개선 된 것으로 다음과 같이 설명할 수 있다.

일반적으로 박막의 치밀도는 박막의 packing density로 나타낼 수 있고, packing density는 박막의 굴절률과 밀접한 관계가 있으며, 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$n_f = p \cdot n_s + (1-p) \cdot n_v \quad (2)$$

여기서  $p$ ,  $n_f$ ,  $n_s$ , 그리고  $n_v$ 는 각각 packing density, 박막의 굴절률, 박막의 solid 부분의 굴절률, 그리고 박막 내에 형성되는 기공(pores)의 굴절률( $n_v = 1$ )을 나타낸다. 따라서 박막의 치밀도는 굴절률에 비례하는 것을 알 수 있다. [13]

한편, 박막의 투습 방지 효과는 박막의 극성에 비례하는 것으로도 알려져 있다.

그러므로 SiO<sub>2</sub>와 같은 유리 형성자의 투습방지 효과를 개선하기 위해서는 굴절률이 크고, 극성이 큰 물질을 유리 변형자로 선택하여야 하며, 이는 Fig. 4의 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Fig. 4에 나타낸 무기 복합 박막의 경우, SiO<sub>2</sub>를 유리 형성자로 선택하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SnO<sub>2</sub> 그리고 ZnO를 각각 SiO<sub>2</sub>에 대한 유리 변형자로 선택한 것이다. 여기서 각각의 이원자 무기물 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SnO<sub>2</sub> 그리고 ZnO의 극성은 1.401, 1.460, 1.699, 2.522 그리고 2.612이므로 [14] 극성이 상대적으로 큰 SnO<sub>2</sub>와 ZnO를 혼합한 STO 박막과 SZO 박막만이 투습 방지 효과가 크게 개선된 것은 앞에서 설명하였듯이 무기

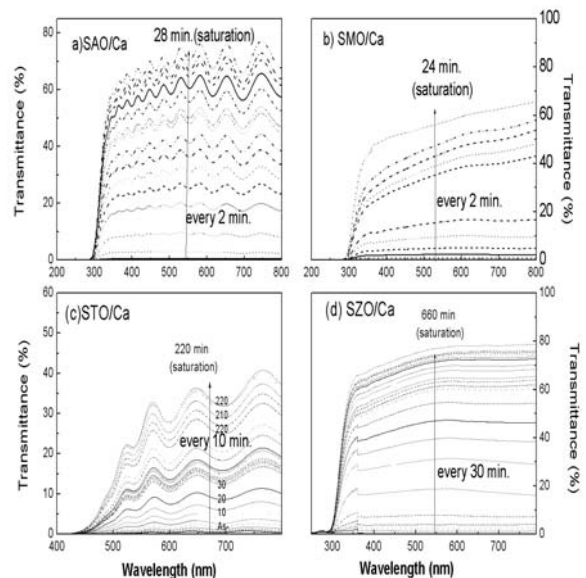


Fig. 4. Changes of the optical transmissions for the Ca cells packed by various inorganic composite films of 400nm as a passivation layer with varying exposure times in the atmosphere.

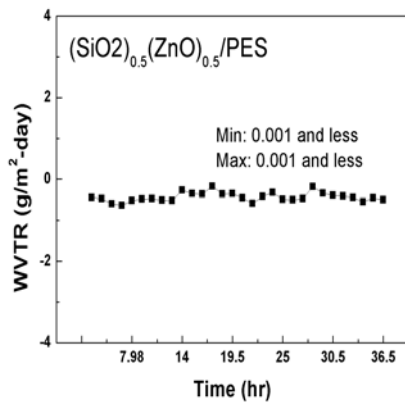


Fig. 5. WVTR graphs of the thin composite  $(\text{SiO}_2)_{0.5}(\text{ZnO})_{0.5}$  film deposited as a gas barrier on PET substrate.

박막의 투습방지 특성에 영향을 주는 큰 인자는 박막의 극성과 packing density임을 확인시켜주는 것이다. Fig. 4의 실험결과는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 는 유리 변형자 보다는 유리형성자로 선택하는 것이 더 바람직할 것으로 생각 된다.

한편, 무기혼합 박막에 대한 수분 투과율은 Ca 테스트의 결과로부터 얻어진 수분 투과 방지 효과가 가장 크게 향상된 SZO 무기복합 박막을 선택하여 WVTR을 실제 측정하였다.

Fig. 5는  $(\text{SiO}_2)_{0.5}(\text{ZnO})_{0.5}$  at.%의 무기혼합 박막을 PET 기판 위에 400 nm의 두께로 증착하여 WVTR 그래프를 나타낸 것이다. SZO 무기혼합 박막의 WVTR 값이 전 시간에 걸쳐 마이너스(-) 값을 나타내고 있는데, 이는 측정 한계인  $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  이하의 투습율을 나타내고 있음을 의미한다. 측정 그래프 상에서도 WVTR의 최대값과 최소값 역시  $0.001 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  이하로 기록되었다.

#### IV. 결 론

본 실험에서는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 와 같은 다양한 이원자 무기 박막들을 Ca cell의 passivation 층으로 증착하여, 그들의 수분 투과 특성을 조사한 결과, 전자-선 증착과 같이 증착층의 낮은 에너지에 의해 성장된 대부분의 이원자 무기 박막들은 그들의 느슨한 구조(loose

microstructure) 때문에 OLED의 passivation 막으로 사용하기에는 부적절한 것으로 나타났다. 특히 투습율의 경우, 이원자 무기 박막들은 PET 기판 위에 동일한 조건으로 증착되었음에도 불구하고, 투습율은 기판과 무기 박막들의 부착력, 표면 거칠기, 표면의 particle 그리고 기공과 핀홀과 같은 결함(defect)에 따라 많은 영향을 받는 것으로 나타났다.

이와 같은 이원자 무기 박막들의 문제점을 제거하기 위하여 광학적 띠 간격이 크고 굴절률이 작은 유리 형성자인  $\text{SiO}_2$ 와 극성이 크며, 굴절률이 큰 유리 변형자로서  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{ZnO}$ 가 각각 첨가된 무기 혼합 박막을 Ca cell의 passivation 층으로 도입한 결과, 이원자 무기 박막들에 비하여 무기 혼합 박막들은 박막의 두께, 혼합된 조성 비, 그리고 증착 방법에 따라 투습 방지 효과를 획기적으로 개선시킬 수 있음이 확인되었다. 특히, 유리 변형자 중 극성이 가장 큰  $\text{ZnO}$ 와 혼합한  $(\text{SiO}_2)_{100-x}(\text{ZnO})_x$  박막의 경우,  $x=50$ 과  $70$  at.%의 박막에서  $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  이하의 투습율을 나타내는 것이 확인되었다.

이는 유리 형성자  $\text{SiO}_2$ 에 극성이 큰 유리 변형자  $\text{ZnO}$ 가 첨가됨으로써 박막의 구조가 치밀해지고, 극성이 증가함으로써, 결과적으로 WVTR과 OTR을 획기적으로 감소하는 것으로 설명할 수 있었다. 따라서 무기 박막들의 투습율과 투산소율 특성에 영향을 주는 요소로는 무기 박막의 packing density와 극성이 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다.

결론적으로 전면 발광 OLED로부터 효과적으로 수분과 산소를 차단하기 위한 passivation 막은 치밀한 비정질 구조(dense amorphous), 높은 극성, 고투과율 그리고 전자-선 증착이 가능한 낮은 녹는점 등의 물질 특성을 만족시켜야 한다. 본 실험에서는 전자-선 증착법에 의해 제작된  $(\text{SiO}_2)_{100-x}(\text{ZnO})_x$ , (특히  $x=50$ at.%) 무기 혼합물을 OLED의 passivation 층뿐만 아니라 플렉서블 기판의 gas barrier 층으로 충분히 적용할 수 있는 낮은 투습율과 투산소율 갖는 물질임을 제시한다. 이는 미세 먼지의 영향을 배제하기 위한 유기 물질의 평탄화 층이 도입될 때, OLED 또는 플렉서블 기판에서 요구하는 수분 및 산소 투과도를 더욱 만족시킬 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2922 (1994).
- [2] M. Fujihira, L. M. Do, A. Koike, and E. M. Han, *Appl. Phys. Lett.* **68** 1787 (1996).
- [3] M. Vogt and R. Hauptman, *Surf. Coat. Technol.* **74-75**, 676 (1995).
- [4] A. G. Erlat, B. M. Heny, J. J. Ingram, D. B. Moutain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, and Y. Tsukahara, *Thin Solid Films* **388**, 78 (2001).
- [5] A. G. Erlat, B. M. Heny, J. J. Ingram, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, R. J. Chater, and Y. Tsukahara, *J. Phys. Chem. B* **108**, 883 (2004).
- [6] P. E. Burrow, G. L. Graff, M. E. Grose, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennet, and M. B. Sullivan, *Displays* **22**, 65 (2001).
- [7] A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, and M. Yanaka, *J. Member. Sci.* **208**, 75 (2002).
- [8] V. E. Henrich, and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, New York, NY, 1996).
- [9] W. H. Koo, S. M. Jeong, S. H. Choi, H. K. Baik, S. M. Lee, and S. J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **108**, 18884 (2004).
- [10] V. Dimitrov, and T. Komatsu, *J. Sol. Sta. Chem.* **163**, 100 (2003).
- [11] S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, and K. Matsumoto, *Thin Solid Films* **339**, 220 (1999).
- [12] A.P. Robert, B. M. Henry, A. P. Sutton C. R. M. grovenor, G.A.D.Briggs,T. Miyamoto, M. Kano. Y. Tsukaharaand M.Yanaka, *J. Member Sci.* **20**, 75 (2002).
- [13] Woo Hoe Koo, *Yensei University* **36** (2005).
- [14] K.H. Sun, *J. Am. Ceram. Sor.* **30**, 277 (1947).

## **The protection effects from water vapor permeation of inorganic films prepared by electron-beam evaporation technique.**

Sung-Won Ryu, Byung-Roh Rhee, Hwa-Min Kim\*

*Department of Electronics Engineering, Catholic University of Daegu, Kyeongsan, 712-702*

(Received November 16 2007)

Various diatomic inorganic films and their composite films are packed as passivation films covering Ca cells on glass substrates by using an electron-beam evaporation technique. When these Ca cells are exposed to an ambient atmosphere, the water vapor penetrating through the passivation layers is absorbed in the Ca cells, resulting in a gradual progress of transparency in the Ca cells, which can be represented by changes of the optical transmittance in the visible range. Compared with the saturation times for the Ca cells to become completely transparent in the atmosphere, the protection effects of water vapor are estimated for various passivation films. The composite films consisting silicon oxide( $\text{SiO}_2$ ) and tin oxide( $\text{SnO}_2$ ) or zinc oxide( $\text{ZnO}$ ) are found to show a superior protection effect of water vapor as compared with diatomic inorganic films. Also, the main factors affecting the permeation of water vapor through the oxide films are found to be the polarizability and the packing density.

Keywords : WVTR, Inorganic, Passivation, E-beam, Ca test

\*[E-mail] hmkim@cu.ac.kr