

논문 22-3-13

Ca Cell의 보호막으로 증착된 $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ 무기 혼합 박막들의 투습 특성

Permeability of $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ Inorganic Composite Thin Films Deposited as a Passivation Layer of Ca Cell

김화민^{1,a}, 류성원¹, 손선영¹
(Hwa-Min Kim^{1,a}, Sung-Won Ryu¹, and Sun-Young Sohn¹)

Abstract

We investigated the properties of inorganic diatomic films like silicon oxide (SiO_2) and zinc oxide (ZnO) and their composite films are packed as a passivation layer around Ca cells on glass substrates by using an electron-beam evaporation technique and rf-magnetron sputtering method. When these Ca cells are exposed to an ambient atmosphere, the water vapor penetrating through the passivation layers is adsorbed 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 against permeation of water vapor are estimated for various passivation films. The thin composite films consist of SiO_2 and ZnO are found to show a superior protection effect from water vapor permeation compared with diatomic inorganic films like SiO_2 and ZnO . Also, this inorganic thin composite films are also found that their protection effect against permeation of water vapor can be significantly enhanced by choosing their suitable composition ratio and deposition method, in addition, the main factors affecting the permeation of water vapor through the oxide films are found to be the polarizability and the packing density.

Key Words : Ca test, Passivation, SiO_2 , ZnO , Permeability

1. 서론

유기전기발광소자(organic light emitting device, OLED)는 간단한 제작공정과 제작된 소자의 두께가 수 mm로 얇고 가벼우면서도 견고한 특성을 갖는 반면, 유기물의 특성상 수분과 산소에 취약하여, 이에 노출될 경우 급속한 성능 저하가 진행되어 수명이 단축되는 단점이 있다[1,2].

OLED의 수명연장을 위해 현재까지 가장 많이

이용되고 있는 금속 및 유리를 소재로 한 봉지(encapsulation) 기술은 성능 면에서는 우수하지만, 무겁고 공정상의 어려움과 고비용의 단점들이 있어 OLED의 대면적화에 큰 장애가 되고 있다[3,4]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 가볍고 투명한 박막형 보호막(thin film passivation) 기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 이를 구현하기 위해서는 먼저 투명하고, 투습 방지 특성이 우수한 재료의 개발이 선행되어야 한다.

SiO_x , Al_2O_x , AlO_xN_y 등과 같은 박막형 보호막 재료가 등장하고 있으나, 대부분 높은 수분 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)과 투산소율(oxygen transmission rate, OTR)을 나타내며, 이는 $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하의 낮은 수분 투과율이 요구되는 OLED의 보호층으로 적용하기 어렵기 때

1. 대구가톨릭대학교 전자공학과
(경북 경산시 하양읍 금락1리 330)
a. Corresponding Author : hmkim@cu.ac.kr
접수일자 : 2009. 1. 15
1차 심사 : 2009. 2. 18
심사완료 : 2009. 2. 24

문에 이 조건을 만족할 수 있는 새로운 보호막 물질이 필요하다[5-11]. 최근 SiO₂-ZnO, SiO₂-SnO₂와 같은 무기 혼합 박막들은 10⁻³ g/m²/day 이하의 매우 우수한 투습방지 특성을 갖고 있는 것으로 보고되고 있다[12]. 이들 박막들은 대부분 전자-선 증발(e-beam evaporation) 또는 스퍼터링(sputtering) 방법에 의해 제작되고 있다. 그러나 산화물 박막(oxide film)의 경우, 공정 방법에 따라 그들의 수분 투과율이 현저하게 달라질 수 있다. 특히 공정 방법에 따른 증착중(adatom) 들의 이동도(mobility)는 박막형성에 있어서 그들의 실장밀도(packing density)를 결정하는 중요한 인자가 될 수 있으며, 실장밀도는 산화물 박막의 투습 특성을 좌우하는 중요한 변수가 된다.

따라서 본 실험에서는 전자-선 증발법과 rf-마그네트론 스퍼터링(rf-magnetron sputtering) 증착법에 의해 성막된 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x 무기 혼합 박막들의 투습 방지 특성을 Ca 테스트를 통해 비교 조사하였다. Ca 테스트는 수분투과율을 측정하기 위해 값비싼 장비 없이도 일반적인 실험실에서 쉽게 수행할 수 있을 뿐만 아니라 많은 종류의 무기물 박막들의 투습 방지 특성을 짧은 시간 내에 평가할 수 있다. 현재, OLED의 박막형 보호막 공정이 정제화 되지 않은 상태에서 OLED에 대한 보호막층의 직접적인 적용이 쉽지 않기 때문에 Ca 테스트는 새로운 보호막 물질의 개발에 매우 유용함을 보여준다. 한편, 본 실험에서는 전자-선 증발법과 rf-스퍼터링 공정 방법에 따라 형성된 박막들의 치밀도가 그들의 투습 특성과 밀접한 관계가 있음을 밝히고, Ca 테스트를 통해 우수한 투습 방지 특성을 보여주는 무기 혼합박막들은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 기판 위에 가스 차단막(gas barrier layer)으로 증착하여 이들의 수분 투과율을 직접 측정함으로써 투습 방지 효과를 획기적으로 개선할 수 있는 무기 복합 박막 재료와 최적 공정 방법을 제시한다.

2. 실험

Ca 테스트에 의한 무기 혼합박막의 투습 방지 효과를 조사하기 위한 시편으로 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 먼저 유리 기판 위에 10×20 mm²의 크기를 갖는 사각형 모양의 Ca cell을 전자-선 증발법으로 약 150-200 nm의 두께로 증착한 후, 이어서 투습 방지를 위한 보호층으로 SiO₂ 와 ZnO의 이원자 산화물 박막과 이들을 혼합한 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x, x = 0.5, 0.7, 0.9 at.%의 무기혼합

박막들을 전자선 증착과 스퍼터링 증착에 의해 약 350-400 nm의 두께로 각각 증착하였다. 보호막의 경우, SiO₂(99.99 %) 분말과 ZnO(99.99 %) 분말 그리고 이들의 혼합 분말들을 진공오븐(vacuum oven, JEIO TECH)을 이용하여 120 °C에서 60분간 수분을 증발시키고, 볼 밀(Ball Mill, Jisco)을 이용하여 2시간동안 혼합과정을 거친 후 혼합물의 변형과정을 최소화하기 위해 전기로(furnace, DAE RYUN CO.)를 사용하여 800 °C에서 90 분간 열처리 하였다. 이후 열처리한 혼합물을 핸드 밀(Hand Mill) 과정을 통하여 교반 및 분쇄작업을 거친 후 다시 볼 밀을 이용하여 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말들은 1200 kg · weight/cm²의 압력으로 전자-선 증착용 펠렛(pellet)과 스퍼터링용 2인치 원형 타겟(target)으로 각각 제작하였다. 마지막으로 제작된 펠렛 및 타겟들은 고형화하기 위해 1100 °C에서 열처리 과정을 거친 후 24시간동안 서서히 온도를 냉각시킨 후, 전자-선 증발용과 스퍼터링용 타겟으로 각각 사용하였다. 그림 1(b)와 같이 제작된 다양한 투습 방지막을 갖는 Ca cell들은 대기 중에 노출되는 시간의 함수로써 Ca cell이 점진적으로 투명해지는 단계를 가시광 영역에서의 광투과 스펙트럼의 변화로 나타내었으며, 실제 측정된 수분 투과율과 비교하였다. 수분 투과율 측정을 위한 시료는 50×50 mm²의 크기를 갖는 PET위에 전자-선 증발법과 스퍼터링 방법에 의해 다양한 무기박막들을 증착하였으며 이들의 수분투과율 측정은 미국의 MOCON사에서 제작한 Permeation W3/31을 사용하였으며, 광투과 스펙트럼은 Shimadzu 사의 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, UV-Vis)를 사용하여 300-900 nm 사이의 파장 영역에서 측정하였다.

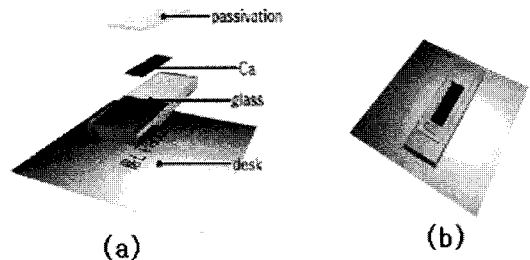
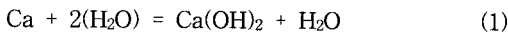


그림 1. (a) Ca 테스트를 위한 보호막 공정과 (b) 투명한 무기 박막에 의해 보호된 Ca cell.
 Fig. 1. (a) Processing of passivation layer for Ca test and (b) Ca cell passivated by transparent inorganic thin film.

증착 시 Ca cell과 보든 박막의 두께는 FTM5-oscillator를 통해 증착율을 제어 하였으며, 무기 박막들의 미세구조는 Digital Instrument 사의 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)을 이용해 표면 이미지를 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전자-선 증발법과 스퍼터링 방법으로 증착된 SiO₂와 ZnO 박막의 보호막을 갖는 Ca cell에 대하여 대기중에서 일정한 노출시간에 따라 측정된 광투과도 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 본 실험의 정확한 비교 평가를 위해 Ca cell과 보호막의 두께는 모든 시료에 대해서 각각 200 nm와 400 nm로 고정 하였다. 일반적으로 Ca cell은 대기 중에 노출되기 전에는 완전 불투명하기 때문에 모든 측정 파장영역에서의 투과도는 0 %로 나타난다. 그러나 Ca cell이 대기중의 수분 및 산소에 노출될 경우, 대기 중의 수분을 흡착하여 Ca cell은 점진적으로 투명해지는데 이과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



따라서 대기 중의 수분이 적절한 보호막에 의해 완전히 차단이 된다면, 식 (1)의 반응은 일어나지 않을 것이다. 그러나 대기 중의 수분이 보호막을 투과하여 Ca cell에 흡착되면, Ca cell은 위의 반응에 의해 투명해질 것이다. 식 (1)의 반응식에 의하면, 1 mole의 Ca cell이 완전히 투명해지기 위해서는 2 mole의 물 분자가 필요하기 때문에 보호막을 투과한 수분의 양에 따라 Ca cell은 점진적으로 투명해질 것이다. 따라서 보호막을 갖는 Ca cell의 광 투과도는 대기 중 노출 시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하며, 충분한 수분이 흡착되면 Ca cell은 완전히 투명해지므로 광 투과 스펙트럼은 더 이상 변하지 않게 된다. 본 실험에서는 광 투과도가 더 이상 변하지 않는 시간을 포화시간(saturation time)으로 나타내었으며, 그림 2에 각각 나타내었다. 그림 2(a)에서 전자-선 증발법에 의해 SiO₂ 보호막을 갖는 Ca cell의 광투과 스펙트럼을 측정하였으며 24분 후에 포화되며, Ca cell은 대기 중에서 24분이 지나면 완전히 투명해진다

는 것을 의미한다. 이와 같은 방법으로 본 실험에서 제작된 보호막들을 갖는 Ca cell의 포화시간을 측정함으로써, 다양한 보호막들의 투습 방지 특성을 간접적으로 비교할 수 있다. 특히, 그림 2의 결과로부터 동일한 물질의 보호막에 대해서 공정 방법에 따라 보호막들의 투습 방지 특성이 차이가 있음을 발견하였으며 포화 시간이 현저하게 차이가 있다. SiO₂을 갖는 Ca cell의 경우, 그림 2(a)에서 전자-선 증발법으로 증착된 보호막은 포화 시간이 24분이며 스퍼터링법에 의해 증착된 보호막은 포화 시간이 130분으로 약 6배 정도 향상된 결과를 보이고 있다. 또한 ZnO를 갖는 Ca cell의 경우에도 전자-선 증발법은 포화시간이 30 분이며, 반면 스퍼터링법이 410분으로 약 13배 증가된 포화 시간을 나타내고 있다. 이러한 결과는 스퍼터링법에 의해 증착된 보호막이 전자-선 증발법에 비해 높은 밀도를 갖는 박막을 형성하여 대기중의 수분 및 산소의 투습을 차단하는 효과가 더 뛰어나다고 사료된다.

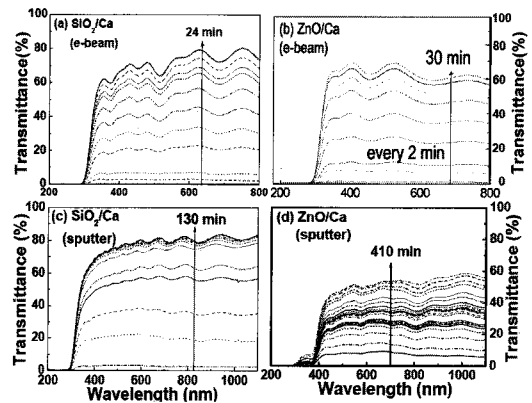


그림 2. 대기중에 노출된 시간에 따라 전자-선 증발법에 의해 증착된 (a) SiO₂, (b) ZnO와 스퍼터링에 의해 증착된 (c) SiO₂, (d) ZnO 보호층을 갖는 Ca cell의 광학적 투과율의 변화.

Fig. 2. Optical transmittance changes of Ca cells with passivation layer of (a) SiO₂, (b) ZnO deposited by electron-beam evaporation and (c) SiO₂, (b) ZnO deposited by rf-magnetron sputtering under various exposure times in the atmosphere.

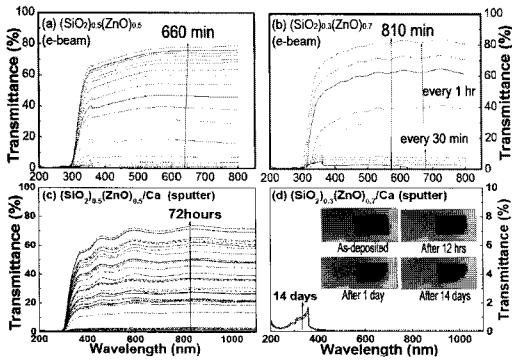


그림 3. 대기중에서 노출된 시간에 따라 보호막으로써 $x=0.5$ at.% or 0.7 at.%를 갖는 혼합 박막을 갖는 Ca cell들의 광학적 투과율 변화. (a), (b) 전자-선 증발과 (c), (d) rf-마그네트론 스퍼터링.

Fig. 3. Optical transmittance changes of Ca cells with a thin composite films with $x=0.5$ at.% or 0.7 at.% as a passivation layer for various exposure times in the atmosphere. (a), (b) electron-beam evaporation and (c), (d) rf-magnetron sputtering.

그림 3은 대기중에 노출된 시간에 따라 전자-선 증발법에 의해 증착된 (a) $(\text{SiO}_2)_{0.5}(\text{ZnO})_{0.5}$, (b) $(\text{SiO}_2)_{0.3}(\text{ZnO})_{0.7}$ 와 스퍼터링에 의해 증착된 (c) $(\text{SiO}_2)_{0.5}(\text{ZnO})_{0.5}$, (d) $(\text{SiO}_2)_{0.3}(\text{ZnO})_{0.7}$ 보호층을 갖는 Ca cell의 광학적 투과율의 변화를 나타낸 것이다. $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ ($x=0.5$ at.%, 0.7 at.%) 박막들에서 전자-선 증발의 경우, 포화시간은 $x=0.5$ at.% 보다 $x=0.7$ at.%일 때 훨씬 증가한 것을 보여준다. 따라서 투습방지 특성은 그림 2의 결과와 비교하면, SiO_2 나 ZnO 와 같은 이원자 무기 박막보다는 이들을 적절하게 혼합함으로써 그들의 투습 방지 특성이 획기적으로 개선될 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 유리 형성자인 SiO_2 에 극성(polarizability)이 큰 유리 변형자인 ZnO 가 첨가됨으로써 박막의 구조가 치밀해지고 극성이 증가함으로써 수분 투과율이 획기적으로 감소했기 때문이다. 한편 무기 혼합 박막들의 투습 방지 특성은 공정 방법에 따라 획기적으로 개선될 수 있음이 그림 3(c)와 (d)에서도 다시 한 번 확인된다. 특히 그림 3(d)에서 스퍼터링 방법으로 제작된 $(\text{SiO}_2)_{0.3}(\text{ZnO})_{0.7}$ 보호막을 갖는 Ca cell의 경우, 광투과 스펙트럼은 14일이 경과한 후에도 거의 변하지 않으며, 14일 경과 후, Ca cell의 실제 사진 영

상을 그림 3(d)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ca cell은 증착 직후의 검은색을 14일 후에도 거의 유지하고 있음을 볼 수 있다.

일반적으로 산화물이 상온에서 증착될 때, 비정질 또는 결정 구조를 형성하는 것은 전적으로 산화물의 고유 운동 성질(intrinsic kinetic properties)에 의존한다. 증착 방법, 증착률, 기판 온도, 박막 두께 등과 같은 다양한 증착 조건들은 증착된 박막의 결정성에 영향을 준다. 상온에서 낮은 증착종의 이동도(adatom mobility)를 갖는 열 증착(thermal evaporation)에 의한 성막은 산화물의 가장 중요한 고유 성질들을 만든다. Sun은 산화물의 단일 결합 세기(single bond strength)를 고려하여 산화물들을 유리 형성자(glass former), 유리 변형자(glass modifier), 조정자(intermediate)의 3그룹으로 분류 하였다[13]. 단일 결합 세기는 산화물의 열역학적 격자 에너지와 관련된 해리(dissociation) 에너지를 금속의 배위 수(coordination number)로 나눔으로써 얻을 수 있다. Sun은 단일 결합 세기가 큰 즉, 80 kcal/mol 이상의 산화물들을 유리 형성자로 정의하고, 60 kcal/mol 이하의 작은 단일 결합 세기를 갖는 산화물들을 유리 변형자로 정의 하였으며, 그리고 60 과 80 kcal/mol 사이의 결합 세기를 갖는 산화물들을 조정자로 정의하였다.

유리 형성자는 일반적으로 현저한 공유결합 성질로 인하여 산소에 대해 금속은 낮은 배위 수를 가지므로 큰 결합 세기(high single bond strength)를 갖는다. 결합세기가 크다는 것은 금속과 산소의 결합이 너무 강해서 쉽게 깨지지 않으며, 녹음(melt) 또는 증발(vapor) 상태에서부터 냉각(cooling)에 대하여 질서 정연한 격자(ordered lattice)로 재형성되기 어렵다는 것을 의미한다. 대표적으로 SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , 그리고 P_2O_5 등이 유리 형성자에 속한다. 이러한 산화물들은 장거리 질서(long range periodic order)가 부족한 연속적인 임의의 네트워크(random networks)의 비정질 구조를 형성하고, 그림 4(a)에서 보는 바와 같이 결정 구조에 비하여 빈공간(void)이나 구멍(hole)이 많이 존재한다. 구멍들의 집단(aggregation)은 자유 체적(free volume)을 생기게 한다. 모퉁이(corner)에 두 개의 실리콘 사면체와 연결하는 산소들은 "bridging oxygens"이라 지칭한다. 반면에 어떤 산소들은 한 개의 실리콘에 연결되는데, 이러한 산소들을 "non-bridging oxygens"라 한다. SiO_2 는 ZrO_2 , CeO_2 그리고 TiO_2 박막의 결정 구조를 비정질화 하기 위한 도펀트(dopant)로서 사용되어 오고 있다.

이와는 달리 유리 변형자는 일반적으로 이온결합 성질이 강하기 때문에 산소에 대해 금속은 높은 배위수를 가지므로 결합 세기가 작으며, 이는 금속과 산소의 결합이 너무 약해 쉽게 깨지며, 녹음 또는 증발 상태에서 냉각에 의해 우선 결정으로 재형성되기 쉽다는 것을 의미한다. ZnO, Y₂O₃, In₂O₃, SnO₂ 등의 알칼리 산화물과 alkali earth 산화물이 유리 변형자에 속한다. 산소는 2가 이온이므로 오직 1개의 실리콘과 연결되어 한 개의 음전하를 남기고 이는 non-bridging oxygens 주변의 빈공간이나 구멍에 유리 변형자의 금속 이온에 의해 채워진다. 따라서 그림 4(b)에서 보듯이 유리 형성자에 유리 변형자들의 첨가는 변형자들이 구멍들을 점유함에 따라 실장 밀도의 증가와 함께 자유 체적을 줄이고, 그 결과 탄성 계수, 가스 투과율, 열팽창 계수, 전기적 저항과 같은 여러 물리적 성질들이 변하게 된다. 변형된 유리의 실장 밀도는 변형자의 금속 이온과 bridging 또는 non-bridging 산소 간의 상호작용이 증가함에 따라 증가한다. q^2/r (q : 금속 이온의 전하, r : ion 반경)으로 정의되는 유리 변형자의 장의 세기(field strength)가 증가함에 따라 상호작용 세기가 증가하고, 그 결과 실장 밀도 또한 증가한다.

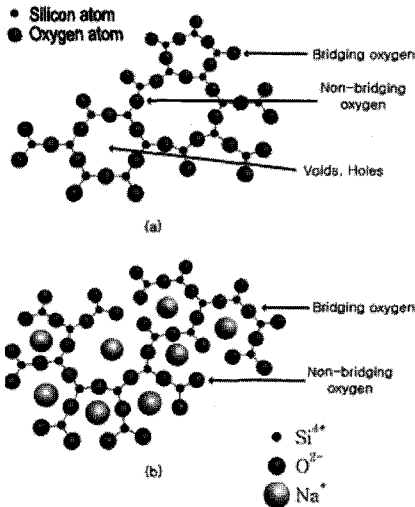


그림 4. (a) 유리 형성자 SiO₂와 (b) 유리 변형자인 ZnO에 의해 변형된 SiO₂의 2차원 묘사.

Fig. 4. A two dimensional representation of (a) glass former SiO₂ and (b) SiO₂ modified by glass modifier ZnO.

그림 5는 스퍼터링 방법으로 증착된 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x, x = 0.5 at.%와 0.7 at.%인 무기혼합 박막을 보호막으로 갖는 Ca cell에 대해서 대기 중 포화시간이 경과한 후, Ca cell의 표면을 100배 확대한 모습을 광학 현미경 상으로 나타낸 것이다. 그림에서 검은 부분이 Ca cell이며, 밝은 부분은 수분이 흡착된 부분을 나타낸다. 그림 5(a)의 (SiO₂)_{0.5}(ZnO)_{0.5} 보호막을 갖는 경우, Ca cell은 72시간 후, 거의 전 영역에서 수분 흡수가 일어난 반면, (SiO₂)_{0.3}(ZnO)_{0.7} 보호막의 경우, Ca cell은 14일이 경과한 후에도 거의 원형 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x 무기 혼합 박막은 특정 조성비와 적절한 공정 방법을 선택함으로써 투습 방지 특성을 획기적으로 개선할 수 있다.

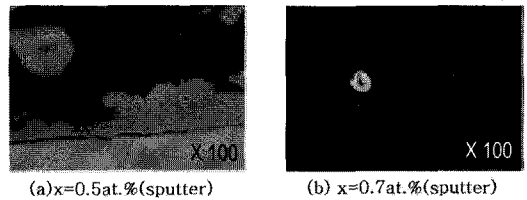


그림 5. rf-마그네트론 스퍼터링에 의해 제작된 (a) x=0.5 at.%와 (b) x=0.7 at.%의 무기 혼합 박막을 갖는 Ca cell에서 포화시간 후에 측정된 광학적 이미지들.

Fig. 5. Optical microscope images measured after the saturation time in Ca cells with a inorganic thin composite film of (a) x=0.5 at.% and (b) x=0.7 at.% prepared by rf magnetron sputtering.

그림 6은 유리 기판 위에 전자-선 증발법에 의해 증착된 (a) SiO₂, (b) (SiO_x)_{0.5}(ZnO)_{0.5} 박막과 rf-마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 (c) SiO₂, (d) (SiO₂)_{0.5}(ZnO)_{0.5} 박막의 표면 형상들을 각각 나타낸 것이다. 일반적으로 박막을 성장하는 동안 증발되는 원자들 또는 분자들은 응축하고, 열 증발법, 스퍼터링법, 이온 빔 증착법, 화학기상증착법 등의 증착 방법들과 증착 압력, 파워, 온도 등의 변수들에 의해 결정되는 증착종의 이동도에 따라 그들의 평형 위치에 도달하고, 박막표면에 확산된다. 따라서 열 증착과 전자-선 증발과 같이 낮은 증착종의 이동도를 갖는 증착법은 증착종들이 기

판에 충돌하는 순간 그들을 동결(freeze)시켜 증착 종들이 평형 위치로 찾아 가거나 확산하는 것을 막는다. 그 결과 그림 6(a)의 SiO₂ 박막과 같이 구형의 grain과 grain들 사이의 기공으로 구성된 열린(open) 구조가 초래된다[7]. 기공들은 수분과 산소투과의 주요한 통로로서 역할을 하게 될 것이다. 따라서 보호막 층의 수분 또는 산소 투과 방지 효과를 향상시키기 위해서는 박막 공정에서 쉽게 나타날 수 있는 빈공간이나 구멍 또는 핀 홀과 같은 결점들을 최소화할 수 있는 방법이 적용되어야 하는 것이 우선적이라 할 수 있다. 따라서 앞의 그림 4에서 확인되듯이 전자선 증발법에 의해 성막된 무기 박막들(그림 6(a), (b))에 비해 스퍼터링 방법에 의해 성막된 무기 박막들(그림 6(c), (d))이 훨씬 치밀한 구조를 갖는 것을 볼 수 있다. 이러한 구조의 치밀함은 수분투과 방지 효과의 측면에서도 확연하게 나타나며, 그 결과는 그림 2에서 이미 확인하였다. 한편 본 실험에서는 Ca 테스트에서 나타난 보호막들의 투습 방지 특성을 확인하기 위하여 보호막으로 사용된 무기 박막들을 PET 기판의 가스 베리어층(gas barrier layer)으로 증착하여 직접 수분 투과율을 측정하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

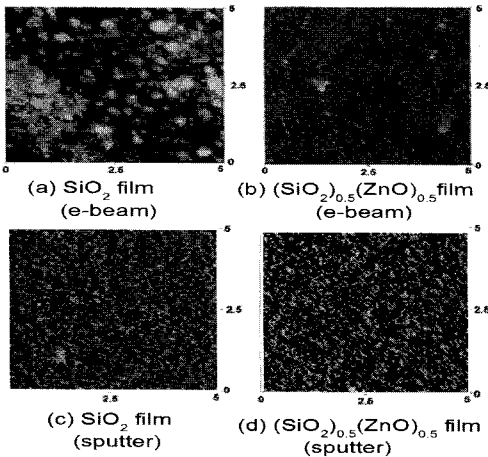


그림 6. (a)와 (b) 전자선 증발법과 (c)와 (d) rf-마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 다양한 무기 박막들의 원자 힘 현미경 이미지들.
Fig. 6. AFM images of various inorganic films prepared by (a) and (b) an electron-beam evaporation or (c) and (d) a rf-magnetron sputtering.

그림 7은 스퍼터링 방법을 사용하여 PET 위에 가스 베리어 층으로 증착한 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x 무기 혼합박막을 400 nm의 두께로 증착하여 Mocon 장비에 의해 측정된 수분 투습율의 그래프를 나타낸 것이며, 비교를 위해 SiO₂와 ZnO 그리고 PET 자체에 대한 수분 투습율의 그래프도 그림 7(a)에 나타내었다. PET의 경우, 약 60 g/m²/day의 투습율을 보이며, 앞선 Ca 테스트의 결과에서 확인했듯이 SiO₂와 ZnO와 같은 이원자 무기 박막들은 0-50 g/m²/day 사이의 비교적 큰 투습율을 나타냄으로써 OLED의 보호막이나 폴리머 기판의 가스 베리어 층으로 사용하기는 어려운 것으로 평가된다. 반면, 그림 7(b), (c), 그리고 (d)에 나타낸 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x, x= 0.5, 0.7, 0.9 at.%의 가스 베리어 층에 대해서는 수분 투습율의 값이 거의 음의 값으로 나타난다. 이는 Mocon 장비의 측정한계가 10⁻³ g/m²/day 인 점을 감안하면, 그림 6에 나타낸 무기혼합박막들은 모두 수분 투습율이 10⁻³ g/m²/day 또는 더 낮은 값을 갖는 매우 우수한 투습 방지 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

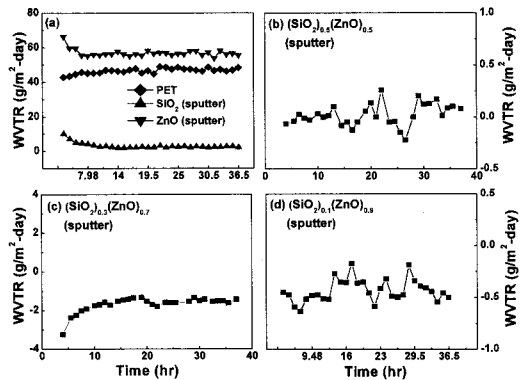


그림 7. (a) bare PET, SiO₂, ZnO 박막과 rf-마그네트론 스퍼터링을 사용하여 PET 위에 가스 베리어 층으로 증착된 (b) (SiO₂)_{0.5}(ZnO)_{0.5}, (c) (SiO₂)_{0.3}(ZnO)_{0.7}, (d) (SiO₂)_{0.1}(ZnO)_{0.9} 무기 혼합 박막들의 수분 투습율 그래프들.
Fig. 7. WVTR graphs of (a) bare PET, SiO₂, ZnO thin films and inorganic composite thin films with (b) (SiO₂)_{0.5}(ZnO)_{0.5}, (c) (SiO₂)_{0.3}(ZnO)_{0.7}, and (d) (SiO₂)_{0.1}(ZnO)_{0.9} deposited as a gas barrier layer on PET using rf-magnetron sputtering.

4. 결 론

본 실험에서는 SiO₂와 ZnO와 같은 이원자 무기 박막과 이들을 혼합한 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x의 조성비를 갖는 무기 혼합 박막들을 Ca cell의 보호층으로 증착하여, 그들의 수분 투과 특성을 조사한 결과, 이들의 따라 투습 방지 특성은 공정방법에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 스퍼터링과 같이 증착층의 높은 에너지에 의해 성막된 대부분의 무기혼합 박막들은 그들의 치밀하게 압축된 마이크로구조(densely packed microstructure)로 인해 전자-선 증발법에 의해 제작된 무기 혼합 박막들에 비해서 투습 방지 특성이 획기적으로 개선될 수 있음이 확인되었다. 특히 rf-마그네트론 스퍼터링에 의해 PET 위에 가스 차단막으로 증착된 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x 박막의 경우, x=0.5 at.% 이상에서 투습률이 10⁻³ g/m²/day 이하의 매우 우수한 투습 방지 특성을 갖는 것이 확인되었다.

따라서 본 실험에서는 스퍼터링 방법에 의해 제작된 (SiO₂)_{1-x}(ZnO)_x (특히 x=0.7 at.%) 무기 혼합물을 OLED의 보호층뿐만 아니라 폴리머 기판의 가스 베리어 층으로 충분히 적용할 수 있는 낮은 투습율과 투산소율을 갖는 물질임을 제시한다. 이는 미세 먼지의 영향을 배제하기 위한 유기 물질의 평탄화 층이 도입될 때, OLED 또는 플렉서블 디스플레이에서 요구하는 수분 및 산소 투과도를 더욱 만족시킬 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, p. 2922, 1994.
- [2] M. Fujihira, L. M. Do, A. Koike, and E. M. Han, "Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 1787, 1996.
- [3] M. Vogt and R. Hauptman, "Plasma-deposited passivation layers for moisture and water protection", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 74-75, p. 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, "Characterization of aluminium oxynitride gas barrier films", *Thin Solid Films*, Vol. 388, p. 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, "Mechanism of water vapor transport through PET/AlO_xN_y gas barrier films", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 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, "Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays", *Displays*, Vol. 22, p. 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, "Gas permeation in silicon-oxide/polymer(SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects", *J. Membrane Sci.*, Vol. 208, p. 75, 2002.
- [8] V. E. Henrich and P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides", Cambridge University Press, New York, 1996.
- [9] W. H. Koo, S. M. Jeong, S. H. Choi, H. K. Baik, S. M. Lee, and S. J. Lee, "Water vapor barrier properties of transparent SnO₂-SiO_x composite films on polymer substrate", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 18884, 2004.
- [10] V. Dimitrov and T. Komatsu, "Classification of simple oxides: A polarizability approach", *J. Solid State Chem.*, Vol. 163, p. 100, 2003.
- [11] S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, and K. Matsumoto, "Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films", *Thin Solid Films*, Vol. 339, p. 220, 1999.
- [12] J.-Y. Yang, S.-T. Kim, J.-S. Hong, W.-P. Hong, J.-J. Kim, S.-H. Park, H.-M. Kim, and J.-Y. Moon, "Passivation properties of inorganic composite films packed around Ca cells by electron-beam evaporation technique", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 50, p. 910, 2007.
- [13] K. H. Sun, "Fundamental condition of glass formation", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 30, p. 277, 1947.