



## RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 $\text{AlO}_x$ 봉지 박막을 갖는 OLED 소자의 수명 특성

안오진, 주성후, 양재웅\*  
 대전대학교 신소재공학과

### Life Time Characteristics of OLED Device with $\text{AlO}_x$ Passivation Film Deposited by RF Magnetron Sputtering

O Jin An, Sung Hoo Ju, Jae Woong Yang\*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Daejin University,  
 Pocheon 487-711, Korea

(Received December 20, 2010 ; revised December 28, 2010 ; accepted December 30, 2010)

#### Abstract

We investigated the life time characteristics of OLED device with aluminium oxide ( $\text{AlO}_x$ ) passivation film on glass substrate and polyethylene terephthalate (PET) substrate by RF magnetron sputtering for the transparent barrier film applied to flexible OLED device. Basic buffer layer was determined as  $\text{Alq}_3$ (500 nm)-LiF(300 nm)-Al(1200 nm), and the most suitable aluminium oxide ( $\text{AlO}_x$ ) film have been formed when the partial volume ratio of oxygen was 20% and the sputtering power was 100 watt and the minimum thickness of buffer was 2  $\mu\text{m}$ .  $\text{AlO}_x$ /epoxy hybrid film was also used as a effective passivation layer for the purpose of improving life time characteristics of OLED devices with the glass substrate and the plastic substrate. Besides, the simultaneous deposition of  $\text{AlO}_x$ /epoxy film on back side of PET could result in better improvement of life time.

*Keywords: OLED, Passivation,  $\text{AlO}_x$ , Epoxy, Hybrid, PET, Sputtering*

## 1. 서 론

지난 60여 년 동안 디스플레이의 주력으로 자리 잡아 왔던 브라운관은 평판 디스플레이의 등장으로 그 위치를 위협받고 있으며 휴대용 기기뿐만 아니라 디스플레이의 가장 큰 시장인 TV와 모니터까지도 평판 디스플레이로 대체되고 있다. 평판 디스플레이 중에서도 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) 및 OLED(Organic Light Emitting Diode)가 시장 진입이 이루어진 상태이다<sup>1-3)</sup>.

OLED는 LCD와 비교하면 소비전력은 약 1/3, 명암 비는 1000:1 이상, 두께는 1/5 정도의 초박형,

자발광으로 응답속도는 1000배 정도이며 플렉시블 디스플레이가 가능하다는 특징을 가지고 있지만 상용화 범위를 확대하기 위해서는 발광 효율과 수명에 관한 문제를 극복해야 한다<sup>2)</sup>. 현재 소자 수명 문제가 완전히 해결되었다고는 볼 수 없지만 점점 가능성을 보이고 있으며 실제로 수분 및 산소의 침투를 방지하기 위해서 금속 캡을 이용한 OLED가 상용화되어 휴대폰에 적용되고 있다. 그러나 금속 캡을 이용한 현재의 방법은 공정이 복잡하고, 플렉시블 디스플레이에 적용을 할 수 없다는 단점을 지니고 있기 때문에 박막을 이용한 봉지(passivation)에 관한 연구가 필요하다<sup>4)</sup>. OLED의 박막 보호막 형성 방법으로 가장 효과적인 것은 유기/무기 하이브리드 구조로 적층하는 것으로 알려져 있다<sup>5,6)</sup>.

\*Corresponding author. E-mail : jwyang@daejin.ac.kr

본 연구에서는 플렉시블 OLED의 투명한 봉지 박막으로 적용하기 위해서 봉지층으로 메탈이나 유리 캡을 대신해 스퍼터링을 이용한  $\text{AlO}_x$ 와 스크린 프린팅을 이용한 에폭시를 무기/유기 하이브리드 구조로 적층하였으며 이를 유리 기판 및 플라스틱 기판에 적용하여 OLED 소자의 수명 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 OLED 소자의 제작

ITO 유리 기판은 ITO 두께 180 nm, 면 저항  $10 \Omega/\square$ 인 것을 사용하였고, 플라스틱 기판은 ITO 두께 180 nm, 면 저항  $300 \Omega/\square$ 인 것을 사용하였다. 전극 표면 특성을 향상시키기 위해 산소 가스를 공급하면서 챔버 내 진공을  $1.0 \times 10^{-1}$  Torr로 유지하여 RF 발생기에 의해 40 watt에서 3분간 플라즈마 처리하였다. 소자 구조는 그림 1과 같으며 정공주입층(HIL: Hole Injection Layer)은 2-TNATA를  $1.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착률로 45 nm 성막하였으며, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)은  $\alpha$ -NPB를  $1.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착률로 20 nm 성막하였으며 또한, 발광층(EML: Emitting Layer) 및 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)은  $\text{Alq}_3$ 를  $1.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착률로 55 nm 성막하였다. 발광 효율을 향상시키고 금속전극과 유기층간의 계면특성을 개선하기 위해 추가로 무기 절연물질인 LiF를  $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착률로 0.7 nm 성막하였으며, 음극으로는 알루미늄을  $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착률로 100 nm 성막하였다<sup>7,8)</sup>.

### 2.2 봉지 박막의 형성

$\text{AlO}_x$ 는 RF 마그네틱 스퍼터링으로 직경 3inch의 Al(99.999%) 타겟을 사용하였고 초기진공  $9 \times 10^{-7}$  Torr, 공정 압력은 20 mTorr, 상온에서 Ar:O<sub>2</sub>의 체적비, 버퍼층의 두께, 스퍼터링 파워를 변수로 실험하였다. 기판과 타겟의 거리는 6 cm로 고정하였으며, 타

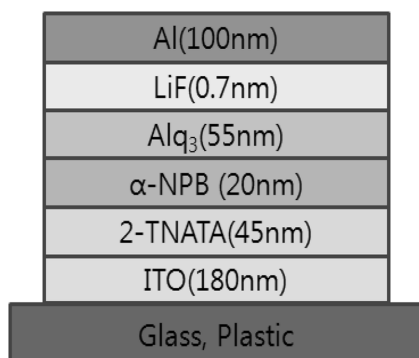


Fig. 1. Schematic structure of fabricated OLED device.

겟 표면에 존재할 수 있는 오염물질을 제거하기 위해서 5분간 예비 스퍼터링 후 성막 두께가 30 nm 가 되게 성막 하였다. 에폭시의 경우, 스크린 프린터를 이용하여 소자위에 성막하였으며, 두께의 정확한 제어를 위해 스크린 프린터의 마스크 크기 (500 mesh)를 고정하여 동일한 두께 및 성막 조건을 만들었다. 성막한 에폭시의 용매를 제거하고 막을 견고하게 유지하기 위해 UV 장치의 365 nm 파장에서 5분간 경화하여 막을 완성하였으며 여기서 사용하는 UV 램프는 365 nm 파장에서  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 세기를 갖는 것을 사용하였다.

### 2.3 소자의 특성 분석

OLED 소자의 발광 특성은 Keithley의 2400 source meter를 사용하여 전압과 전류를 인가하였고, 소자에서 발광된 휘도 및 스펙트럼은 Light Measurement Solution사의 PR-650 Spectra Scan Colorimeter를 사용하여 측정하였다. 산소 가스 함량에 따른  $\text{AlO}_x$  박막의 투습 특성을 알아보기 위해서 Ca test를 도입하였다. Ca는 유리 기판 위에 열 증착 방식(thermal evaporation system)으로 증착하였다. 일반적으로 고진공( $10^{-6}$  Torr)에서 증착속도  $1.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 를 유지하였으며, 총 200 nm를 증착하였다. 하지만, 스퍼터링 장비로의 이동 간에 약 40% 이상의 Ca이 반응을 하여 추가적으로 투명한 LiF를 고진공( $10^{-6}$  Torr)에서 증착속도  $1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 10 nm 증착하여 Ca의 반응을 저지했다.  $\text{AlO}_x$  박막의 투습 특성을 알아보기 위해서 대기에 노출되는 시간의 함수로써 박막이 점진적으로 투명해지는 단계를 각 시간 마다 투과율을 8번씩 측정하여 그 평균값으로 평가하였다. 소자의 수명은 JYS Co. Ltd의 OLED 수명측정기를 사용하여 전원을 인가하고 변화하는 휘도를 측정하였다. 이때 OLED 수명측정기는 장착되는 소자의 초기 휘도를 상대적인 값으로 인식하고 시간에 따라 변화하는 휘도를 %로 측정하기 때문에 30, 60%RH의 항온항습기에서 기준이 되는 초기휘도의 경우  $1,000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 을 미놀타의 CS-100을 사용하여 측정하여 50%가 되는 시간을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산소 가스 함량에 따른 $\text{AlO}_x$ 투습 특성

본 연구에서는 무기막 봉지층으로 스퍼터(Sputter)를 사용하여  $\text{AlO}_x$ 를 성막하였으며 소자에 적용하기 전에 최적의  $\text{AlO}_x$ 의 봉지 조건을 찾기 위한 실험을 하였다. 우선 스퍼터링 공정 시 투입되는 산

소의 가스 함량이 변화하였을 때의  $AlO_x$ 의 투습 특성을 살펴보았다. 스퍼터링한  $AlO_x$ 의 두께는 30 nm로 고정을 하였으며  $O_2 \text{ vol}\% / (Ar \text{ vol}\% + O_2 \text{ vol}\%)$  체적비가 10~50%일 때의 Ca test 결과를 그림 2에 나타내었다.

시간이 흐를수록 Ca과 산소 및 수분의 반응으로 인하여 투명해지게 되고 그 결과 투과율 값이 증가하였으며 반응은 다음과 같다.

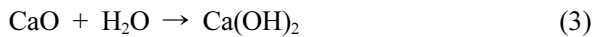
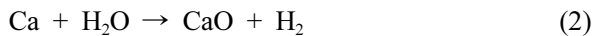


그림 2에서 알 수 있듯이 산소가스의 체적비가 20%일 때 외부에서 침투하는 산소 및 수분을 매우 잘 차단하여 Ca의 화학반응이 가장 적게 일어나 광투과도의 변화가 작은 것을 알 수 있었다. 이는 그림 3에 표시한 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)

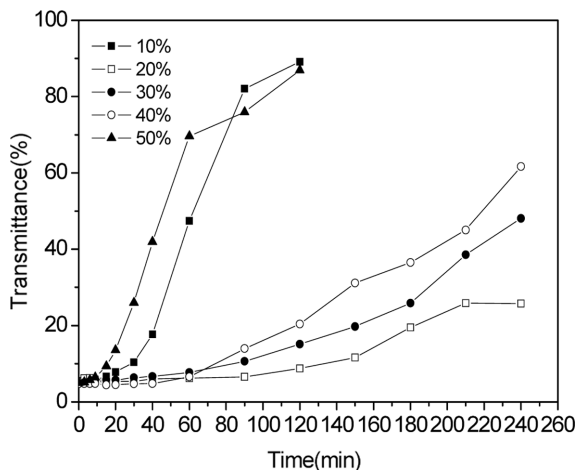


Fig. 2. Transmittance variation of  $AlO_x$  film deposited in each  $O_2$  partial volume.

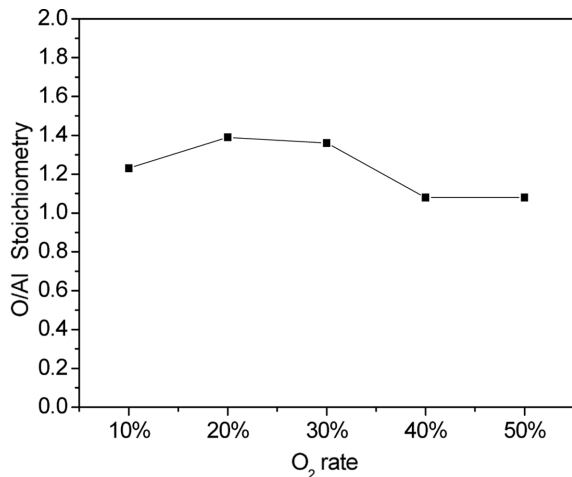


Fig. 3. O/Al stoichiometry variation of  $AlO_x$  film deposited in each  $O_2$  partial volume.

분석 결과, 산소가스의 체적비가 20%일 때  $AlO_x$ 의 안정한 화학양론비인 1.5에 근접하여 가장 치밀한 막질의  $Al_2O_3$ 가 형성되어 나타난 결과로 판단된다. 10%인 경우는 산소의 함량이 부족하고, 그리고 40%, 50%인 경우는 산소의 함량이 과다하여 스퍼터링된 Al 이온의 산소 반응 과정에서 화학양론비가 1에 가까워지면서 AlO 형태의 불안정한 박막이 형성되어 20%에 비하여 좋지 않은 Ca test 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

### 3.2 버퍼층에 따른 소자의 발광 특성

그림 4는 버퍼층에 따른 소자의 발광특성을 살펴 보기 위해서 각각의 소자를 제조한 후 일정 전류를 인가하여 작동 결과를 표시하였다. (a)는 버퍼층을 형성하지 않고 OLED 소자 위에  $AlO_x$ 를 성막한 소자의 결과이고, (b)는 버퍼층을 형성한 후  $AlO_x$ 를 성막한 소자의 결과이다. (a)의 경우 유기물 증착의 윗부분이 심하게 들뜬 것을 볼 수 있으며 이는 스퍼터링 과정에서 높은 에너지를 갖는 스퍼터링된 입자들에 의하여 유기물이 손상을 입은 것으로, 이 소자의 경우 전류를 인가하였을 때 발광을 하지 않은 반면 (b)의 경우는 소자가 잘 작동되었다. 이런 결과를 통해서 봉지층을 성막하기 전에 보호막인 버퍼층을 형성해 주어야 한다는 것을 알 수 있었다.

스퍼터링에 의해 소자가 직접적인 손상을 받는 것을 막기 위한 버퍼층으로써  $Alq_3/LiF/Al$  층을 사용하였으며 버퍼층 두께가 소자에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 그림 5는 각각 두께가 다른 버퍼층을 진공증착한 후 그 위에 상온에서 스퍼터링 파워 100 watt로  $AlO_x$ 를 성막하여 봉지공정을 완성한 OLED 소자의 휘도 변화를 살펴본 것이다.  $Alq_3(500 \text{ nm})-LiF(300 \text{ nm})$ ,  $Alq_3(500 \text{ nm})-LiF(300 \text{ nm})-Al(300 \text{ nm})$ ,  $Alq_3(500 \text{ nm})-LiF(300 \text{ nm})-Al(700 \text{ nm})$ 을 적용한 소자 모두 스퍼터링 입자에 의해 손상을 받

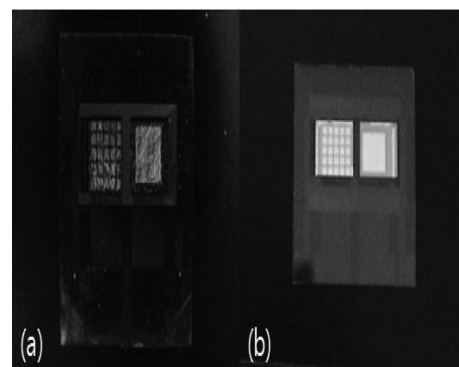


Fig. 4. Operation photographs of OLED device (a) without buffer layer, (b) with buffer layer.

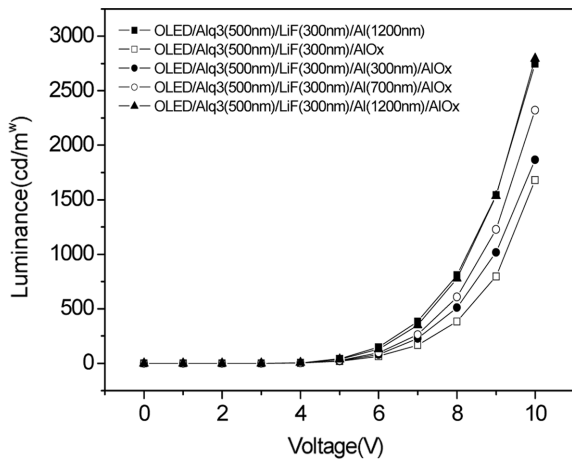


Fig. 5. Brightness variation of OLED devices with each buffer layers as a function of applied voltage.

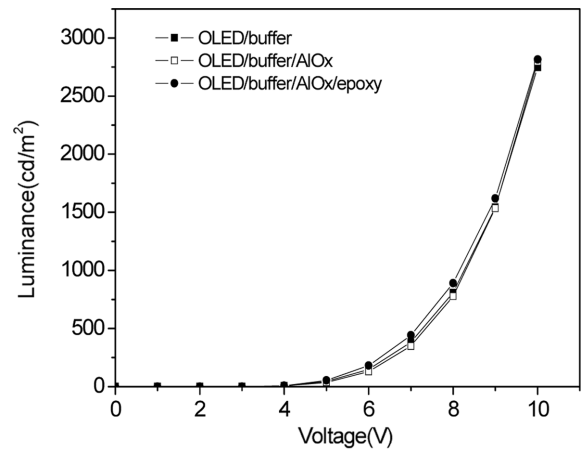


Fig. 6. Brightness variation of OLED devices with each passivation layers as a function of applied voltage.

은 것을 확인할 수 있는 반면에, Alq<sub>3</sub>(500 nm)-LiF(300 nm)-Al(1200 nm) 버퍼층의 경우 AlO<sub>x</sub> 스퍼터링 공정에 영향을 받지 않고 동일한 발광특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 OLED 봉지를 위한 기본적인 버퍼층을 Alq<sub>3</sub>(500 nm)-LiF(300 nm)-Al(1200 nm)으로 결정하였으며 스퍼터링 파워 100 watt의 경우, 최소 2 μm 두께의 버퍼층을 형성함으로써 무기막 봉지층으로 스퍼터링을 이용한 AlO<sub>x</sub>를 적용할 수 있음을 보여준다.

### 3.3 유기/무기 Hybrid 층의 수명 특성

Hybrid 봉지 방법으로 유기/무기 봉지층을 적용하기 위해서 1차 봉지로 스퍼터링을 이용한 AlO<sub>x</sub>를 사용하였고, 2차 봉지층은 스크린 프린터를 이용한 에폭시를 사용하였다. AlO<sub>x</sub>는 위의 실험에 근거하여 산소 체적비 20%, 2 μm 두께의 기본 버퍼층 그리고 100 watt의 스퍼터링 파워에서 실험을 하였고 에폭시는 상온에서 스크린 프린터로 성막 하였다.

그림 6은 버퍼층을 적용한 소자에 Hybrid 봉지를 함에 따른 휘도 특성을 나타낸 것으로 봉지를 하는 과정에서 소자에 미친 손상이 없었다는 것을 나타내며, 그림 7은 수명 결과로서 1,000 cd/m<sup>2</sup>에서 휘도 값이 50%가 될 때까지 측정된 것이다. 기본 버퍼층을 적용하였을 경우 1,000 cd/m<sup>2</sup>에서 50%가 되는데 걸리는 시간은 5시간, 에폭시 봉지층의 경우 9시간, AlO<sub>x</sub> 봉지층의 경우 32시간, 그리고 AlO<sub>x</sub>/Epoxy Hybrid 봉지층인 경우 90시간의 값을 나타냈다. AlO<sub>x</sub>의 봉지층이 에폭시에 의한 봉지층보다 OLED의 수명 개선에 더 크게 기여한다는 것을 알 수 있었으며 Hybrid 방식의 봉지를 함으로써 단일의 AlO<sub>x</sub> 봉지층이나 에폭시 봉지층을 적용한 경우

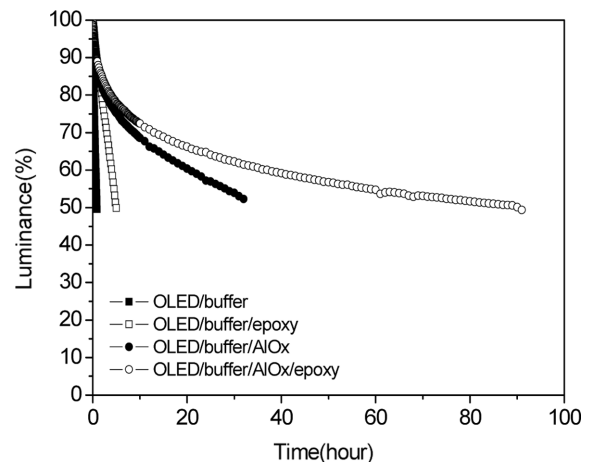


Fig. 7. Life time characteristics of OLED devices with each passivation layers.

와 비교하였을 때 매우 향상된 수명특성을 얻을 수 있었으며 봉지공정을 적용하지 않은 소자에 비해 18배의 수명을 개선하였다.

### 3.4 플라스틱 기판에 적용한 봉지 특성

플라스틱 기판은 열안정성이 우수한 PET (polyethylene terephthalate)를 사용하였으며 유리 기판과는 달리 높은 투습률을 갖고 있기 때문에 배면에 별도의 봉지층이 필요하며<sup>9,10)</sup> 이 또한 스퍼터링을 이용하여 AlO<sub>x</sub>를 성막한 후 그 특성을 조사하였다.

그림 8의 (a)는 플라스틱 배면에 AlO<sub>x</sub> 성막 시 나타나는 백탁현상으로 이를 개선하기 위해 UV 처리나 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 한 경우에도 백탁현상이 나타났으나 (b)에서 보는 바와 같이 버퍼층으로서 LiF를 300 nm을 진공증착 후 AlO<sub>x</sub>를 성막한 결과, 백탁현상이 나타나지 않았다. 백탁현상은 PET 분자

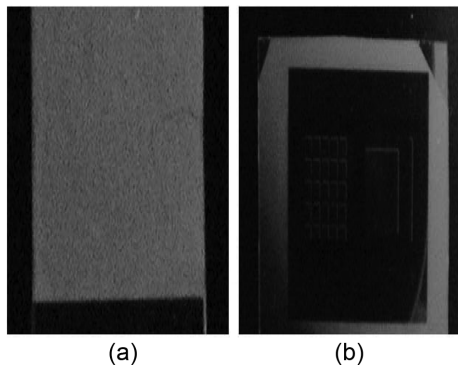


Fig. 8. White phenomena on plastic substrate (a) without buffer layer, (b) with LiF buffer layer.

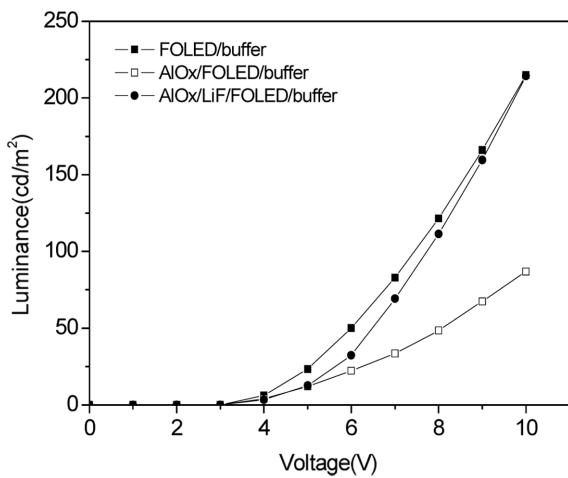


Fig. 9. Brightness variation of flexible OLED devices with each passivation layers as a function of applied voltage.

사슬의 재결정화가 일어나 기판이 뿌옇게 되는 현상으로 스퍼터링 에너지가 PET 기판의 재결정화를 일으킨 결과이며 LiF가 PET 기판에 도달하는 스퍼터링된 입자의 에너지를 막아 주는 보호막 역할을 하기 때문에 백탁현상이 없어진 것으로 판단된다. 이는 그림 (b)에서 LiF를 적용하지 않은 테두리 부분은 여전히 백탁현상이 나타난 것으로도 확인할 수 있었다. 또한, 기판 배면에 적용한 봉지층의 투과율은 AlO<sub>x</sub>/LiF/FOLED(flexible OLED)를 적용함으로써 투과율이 다소 감소하지만 80%의 우수한 투과율을 보여주었다.

그림 9는 플라스틱 기판에 적용한 OLED 소자의 휘도 및 봉지층을 적용했을 때의 휘도 특성을 나타낸 것이다. 그림 6의 유리 기판을 갖는 OLED 소자의 휘도값과 비교해 볼 때 플라스틱 기판을 갖는 FOLED 소자의 휘도가 크게 감소한 것은 ITO의 면저항 차이 때문이다. 유리 기판의 ITO 면저항은 10 Ω/□인 반면, 플라스틱의 ITO 면저항 300 Ω/□

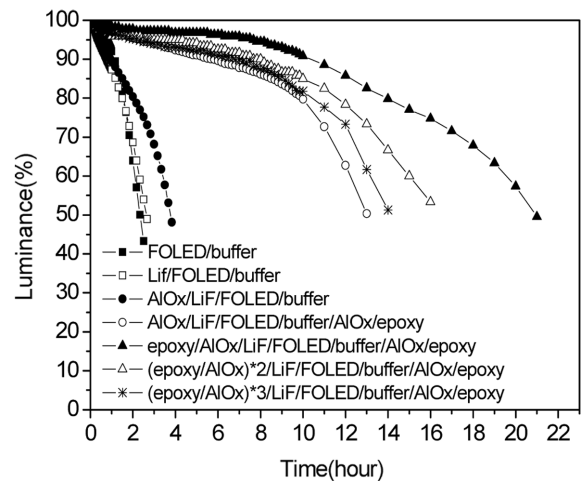


Fig. 10. Life time characteristics of flexible OLED devices with each passivation layers.

으로 30배의 차이로 인하여 소자에 흐르는 전류밀도가 감소해 휘도가 감소하였다.

OLED 소자는 FOLED/Buffer;Alq<sub>3</sub>(500 nm)-LiF(300 nm)-Al(1200 nm)를 기본 소자로 하였으며 LiF 배면 보호층 없이 AlO<sub>x</sub>을 성막한 경우 휘도가 떨어졌는데, 이는 스퍼터링에 의한 손상보다는 백탁 현상으로 인해 기판의 투과율이 감소하여 나타난 결과다. LiF의 보호층을 적용한 후 AlO<sub>x</sub>을 성막한 결과 백탁 현상이 사라지고 AlO<sub>x</sub>을 적용하지 않은 기본 소자와 비슷한 휘도의 결과를 얻었으며 이를 통해서 스퍼터링 시, FOLED 소자에 손상을 주지 않았음을 확인할 수 있었다.

그림 10은 수명 그래프로 1,000 cd/m<sup>2</sup>에서 휘도 값이 50%가 될 때까지 측정한 것이다. 상부와 배면에 AlO<sub>x</sub>/에폭시의 hybrid 방식의 봉지를 실행하였다. 기본 소자인 FOLED/Buffer;Alq<sub>3</sub>(500 nm)-LiF(300 nm)-Al(1200 nm)의 수명은 2.3시간, 배면에 백탁현상을 없애기 위해 성막시킨 LiF를 적용시 2.6시간, 그 위에 AlO<sub>x</sub>을 성막시켰을 때 3.6시간 그리고 상부 면에 AlO<sub>x</sub>/에폭시의 hybrid 봉지층을 적용시 13시간을 보였으면, 상부와 배면에 AlO<sub>x</sub>/에폭시의 hybrid 봉지층을 적용시 21시간을 보였다.

수명을 개선하기 위해서 배면 쪽에 AlO<sub>x</sub>/에폭시의 hybrid 봉지층을 반복적으로 적용하였으나 오히려 수명이 감소하는 현상을 보였는데 이는 AlO<sub>x</sub>/에폭시 층을 쌓을수록 투과율이 감소하고 에폭시 성막 시 발생하는 기포 내의 수분과 산소의 침투로 인하여 수명이 감소하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 플렉시블 OLED의 투명한 봉지 박

막으로 적용하기 위해서 봉지층으로 메탈이나 유리 캡을 대신해 스퍼터링을 이용한  $\text{AlO}_x$ 와 스크린 프린팅을 이용한 에폭시로 무기/유기 하이브리드 구조로 적층하였으며 이를 유리 기판 및 플라스틱 기판에 적용해 OLED 소자의 수명 특성을 조사하였다.

무기 봉지층은 RF 마그네트론 스퍼터링으로  $\text{AlO}_x$ 를 성막 하였으며 기본적인 버퍼층으로  $\text{Alq}_3$ (500 nm)- $\text{LiF}$ (300 nm)- $\text{Al}$ (1200 nm)을 결정하였으며 산소 체적비 20%, 스퍼터링 파워 100 watt, 그리고 최소 2  $\mu\text{m}$  두께의 버퍼층을 형성함으로써 최적의 봉지층을 얻을 수 있음을 확인하였다. 수명 측정 결과 기본 소자(OLED/buffer)의 수명과 비교해 무기 봉지층의 경우 6배, 유기 봉지층은 2배의 수명을 개선 효과를 얻었으며 또한 무기/유기 하이브리드 구조로 적층함으로써, 적용하지 않은 소자에 비해 16배의 수명 개선의 결과를 얻었다.

플라스틱 기판은 유리 기판과는 달리 높은 투습률을 갖고 있어 배면에 별도의 봉지층이 필요하며 이를 위해 RF 마그네트론 스퍼터링으로  $\text{AlO}_x$ 를 배면에 성막하였으며 백탁현상을 방지하기 위해서 버퍼층으로서  $\text{LiF}$ 를 300 nm 진공증착하였다.

플라스틱 기판(PET)의 상부와 배면에  $\text{AlO}_x$ /에폭시의 hybrid 봉지층을 적용하여 수명을 측정한 결과, 적용하지 않은 경우에 비해 10배 향상된 수명을 얻을 수 있었다. 플라스틱 기판의 수명을 개선하기 위해서 배면 쪽에  $\text{AlO}_x$ /에폭시의 hybrid 봉지층을 반복적으로 적층하였으나 오히려 1회 적층한 소자에 비해서 수명이 감소하는 현상을 보였으며 이는  $\text{AlO}_x$ /에폭시 층을 쌓을수록 감소하는 투과율

과 에폭시 성막시 발생하는 기포 내의 수분과 산소의 침투로 인하여 수명이 감소하는 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 2010년도 대전대학교 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 이선희, "Flexible OLED용 플라스틱 기판의 기체 차폐성 향상에 관한 연구", 경희대학교 대학원 석사학위논문 (2010).
2. 주성후, 양재웅, 정보디스플레이공학개론, 대전대학교 출판부 (2008) 191.
3. S. H. Ju, J. of Kor. IEEME., 19(8) (2006) 758.
4. K. M. Kim, B. J. Jang, W. S. Cho, S. H. Ju, Current Appl. Phys., 5(1) (2005) 64.
5. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel, K. Noller, Thin Solid Films, 502(1) (2006) 99.
6. J. Jang, "Displays Develop a New Flexibility", Materialstoday, 9 (2006) 46.
7. J. A. Lim, S. H. Ju, J. W. Yang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 42(6) (2009) 287.
8. B. S. Lee, S. H. Ju, J. W. Yang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41(3) (2008) 102.
9. Jay Lewis, "Materials Challenge for Flexible Organic Devices," Materialstoday, 9 (2006) 38.
10. C.-J. Chiang, S. Bull, C. Winscom, A. Monkman, Organic Electronics, 11(3) (2010) 450.