

원자층 증착법을 이용한 Al₂O₃/TiO₂ 보호막의 수분 보호 특성

권태석^a · 문연건^b · 김웅선^b · 문대용^a · 김경택^b · 신새영^b · 한동석^a · 박재근^c · 박종원^{b*}

^a한양대학교 나노반도체공학과, 서울 133-791

^b한양대학교 신소재공학과, 서울 133-791

^c한양대학교 전자컴퓨터통신공학과, 서울 133-791

(2010년 8월 31일 받음, 2010년 10월 9일 수정, 2010년 10월 28일 확정)

원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition)을 이용하여 PES (poly (ether sulfon)) 기판위에 증착 온도, 플라즈마 파워에 따라 Al₂O₃와 TiO₂ 박막을 증착했다. 공정 조건에 따라 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 밀도, 탄소의 함유량이 달라지는 것을 알 수 있었으며, 공정 조건을 변화시켜 고밀도의 박막을 얻을 수 있었다. 플라즈마에 의한 PES 기판 손상을 막기 위해 buffer layer를 도입했으며, 또한 박막 내부 결함에 의한 수분 투과를 지연 또는 막기 위해 다층 구조를 증착했다. 이를 분석하기 위해 MOCON test를 이용해 투습률을 조사하였다. 플라스틱 기판에 다층 구조의 무기물 보호막을 적용했을 시 플라스틱 기판의 투습률 특성이 개선되었으며, 수분 투과에 대한 activation energy 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 보호막, 투습률, 원자층 증착법, MOCON test

I. 서 론

현재 디스플레이 시장은 소비자들의 기대치가 높아짐에 따라 차세대 디스플레이에 대한 다양한 요구가 증가하고 있다. 이에 따라 기존 디스플레이와는 달리 높은 투과성과 잘 휘어지는 유기물 기반의 플렉시블 디스플레이가 개발되고 있는 상황이다. 이러한 유기물 기반의 플렉시블 디스플레이는 잘 휘어지고 높은 투과성을 가지는 장점이 있지만 열에 약한 단점이 있다. 또한 유기물과 플라스틱 기판은 매우 낮은 산소, 수분 차단 특성으로 인해서 OLED (organic light emitting diode)의 경우 버블 또는 흑점을 발생시켜 비발광 영역을 형성 시킨다. 이러한 산소나 수분에 의한 디스플레이 특성 저하를 방지하기 위해서 가스 방지 특성이 우수한 보호막의 개발이 선행되어야 한다 [1,2].

현재 보호막 개발은 SiO₂, SiN, Al₂O₃ 등의 무기물을 이용한 단일막, 무기물을 교대로 증착한 다층막 [3], 무기물과 유기물을 교대로 증착한 다층막 [4] 다양한 형태가 있다. 이러한 보호막은 현재 CVD (chemical vapor deposition) [3], sputtering [5], 전자-선 증착법 [6] 등을 이용하여 연구 개발되고 있는 상황이며 대부분 높은 투습률 (WVTR:

water vapor transmission rate)과 투산소율 (OTR: oxygen transmission rate)을 나타낸다. 이는 10⁻⁵ g/m² · day 이하의 낮은 수분 투과율이 요구되는 OLED 보호막으로 적용하기 어렵기 때문에 이 조건을 만족시킬 수 있는 새로운 보호막이 필요하다 [7].

본 연구에서는 원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition)을 이용해 Al₂O₃와 TiO₂ 박막을 증착했고, 증착 조건에 따른 물성 변화를 토대로 다양한 구조의 보호막의 투습률 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

Al₂O₃와 TiO₂ 박막을 원자층 증착법을 사용하여 200 μm 두께의 PES (poly (ether sulfon)) 플라스틱 기판 위에 증착하였다. 박막 증착 전 PES 플라스틱 기판은 isopropyl alcohol로 10분간 초음파 세척 후 질소 분위기에서 건조 시켰다. Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 전구체로는 각각 TMA, TDMATi를 사용했으며 상온에서 높은 증기압을 가지므로 추가적인 carrier 가스는 사용하지 않았다. 반응 가스로는 O₂ 플라즈

* [전자우편] jwpark@hanyang.ac.kr

마를, purge 가스는 순도 99.999%의 Ar 가스를 사용하였다. TMA, TDMATi 전구체가 담겨있는 canister의 온도는 각각 20°C와 45°C로 delivery line의 온도는 각각 30°C와 60°C로 유지하였다. Al₂O₃ 박막을 얻기 위한 1cycle의 ALD 공정은 TMA를 0.2초간 주입하고, Ar 가스를 500 sccm으로 20초간 purge 한다. 그 후 반응 가스로 O₂ 플라즈마를 10초간 방전시키고, Ar 가스를 500 sccm으로 20초간 purge하여 1 cycle이 완성된다. TiO₂ 박막을 얻기 위한 1 cycle의 ALD 공정은 TDMATi를 1초간 주입하고 Ar gas를 500 sccm으로 20초간 purge한다. 그 후 반응 가스로 O₂ plasma를 10초간 방전시키고, Ar 가스를 500 sccm으로 20초간 purge 하여 1cycle이 완성된다.

증착된 보호막의 물리적 화학적 특성을 분석하기 위해 ellipsometer (Rudolph Auto EL-II), X-ray reflectometry (XRR; PANalytical X'Pert PRO), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; ThermoVG SIGMA PROBE), atomic force microscopy (AFM; Seiko Instruments SPA-400)가 사용되었다. 박막의 두께는 ellipsometer, 공정 변수를 달리한 보호막의 불순물 함유량은 XPS, 밀도는 XRR로 분석되었다. PES 기관의 플라즈마 damage 영향을 보기 위해서 AFM를 사용하여 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 RMS (root mean square) 값을 분석하였다.

한편, 보호막들의 투습 방지 효과를 조사하기 위한 시편으로는 5×5 mm²의 PES 기관 위에 Al₂O₃와 TiO₂ 박막을 증착하고, MOCON사의 PERMATRAN-W 3/33으로 투습률을 측정하였다. 투습률 측정은 37.8°C, 100% 상대습도 (RH) 조건에서 실시되며, N₂ 가스를 purge 가스로 사용하였다. PES 플라스틱 기관은 전도성 고분자 기관으로 보호되지 않은 PES 기관의 경우 약 56.1 g/m² · day의 투습률을 보였다.

III. 실험결과 및 고찰

보호막의 수분 투과 특성은 결합의 수 또는 크기나 박막의 밀도 등에 의해 결정된다 [8]. 수분 투과를 막기 위해서는 보호막의 밀도가 중요한 변수가 될 수 있기 때문에 증착 온도에 따른 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 밀도를 XRR로 분석하였다. Fig. 1은 증착 온도에 따른 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 밀도 경향을 나타낸 것이다. 증착 온도가 높아짐에 따라 박막의

밀도는 높아지며, 낮은 증착 온도에서는 전구체가 충분히 분해하지 못하여 반응에 참여하기 않기 때문에 밀도가 낮아진다. 이와는 반대로 높은 온도에서는 충분한 에너지를 얻어 전구체가 분해되어 높은 밀도를 가지게 된다.

Fig. 2는 플라즈마 파워에 따른 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 탄소 함량을 나타낸 것이다. 플라즈마 파워가 증가함에 따라 불순물로 작용하는 탄소의 함량이 줄어들었음을 확인할 수 있다. 이는 플라즈마 파워가 높을수록 전구체 분해에 도움이 된다는 것을 알 수 있으며, 더 높은 플라즈마 파워에서는 전구체들이 충분히 분해, 반응함으로써 박막 내에 탄소와 같은 불순물의 함량을 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 플라즈마 파워

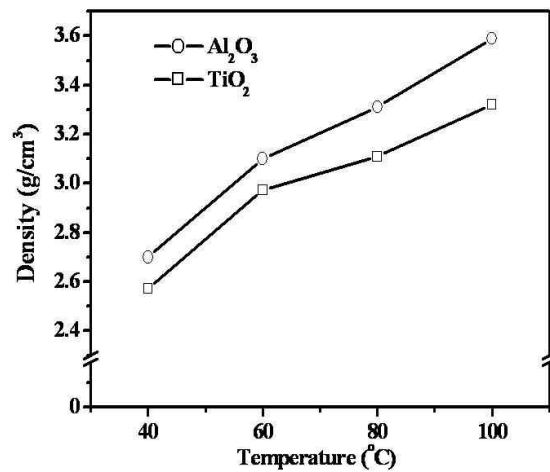


Figure 1. Density of Al₂O₃ and TiO₂ films as a function of deposition temperature.

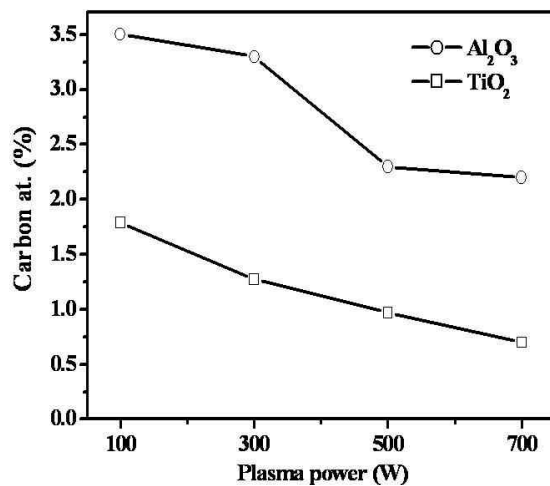


Figure 2. Carbon contents of Al₂O₃ and TiO₂ films as a function of plasma power.

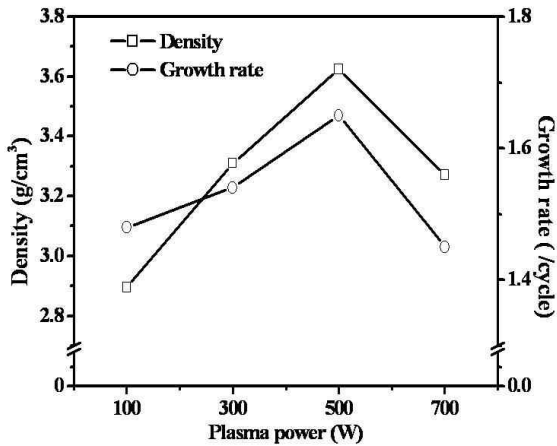


Figure 3. Density and growth rate of Al_2O_3 films as a function of plasma power.

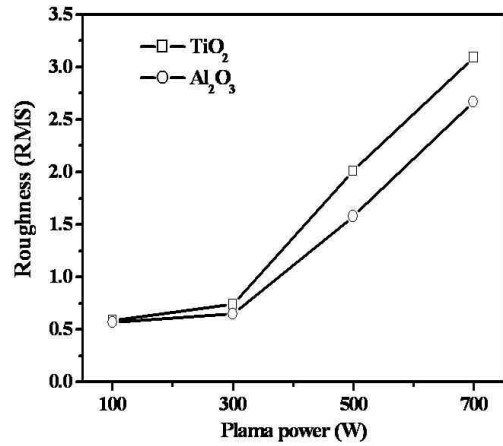


Figure 5. Roughness of Al_2O_3 and TiO_2 films as a function of plasma power.

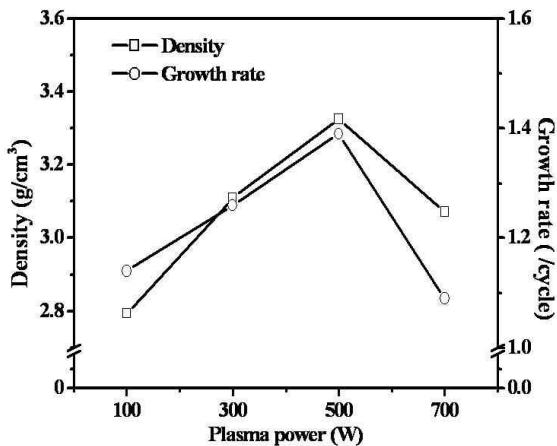


Figure 4. Density and growth rate of TiO_2 films as a function of plasma power.

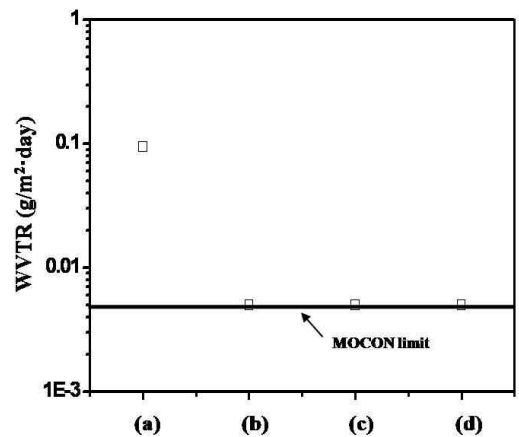


Figure 6. WVTR values of (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(40 \text{ nm})$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3(30 \text{ nm})/\text{TiO}_2(10 \text{ nm})$, (c) $\text{TiO}_2(15 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(15 \text{ nm})/\text{TiO}_2(10 \text{ nm})$, (d) $2\text{Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})/\text{TiO}_2(10 \text{ nm})$.

에 따른 박막의 밀도와 증착률을 나타낸 것이다. 플라즈마 파워가 높아질수록 증착률과 밀도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 플라즈마 파워가 증가함에 따라 충분한 에너지를 얻은 전구체가 반응에 참여하기 때문이다. 플라즈마 파워 500 W 이상에서는 박막의 밀도와 증착률은 감소하며 이는 산화막 형성 시 높은 플라즈마 파워에 의한 산화막의 식각작용 때문으로 판단된다.

플라스틱 기판은 플라즈마 영향으로 기판과 보호막 사이 계면이나 근접 기판 표면 부분에서 약한 계면층이 형성되어 이온 damage를 받는다 [9]. 이러한 이온 damage에 의해 기판에 기공이 존재 한다면 기판과 박막의 접착력, 기판의 표면 거칠기, 결함 등으로 인해 투습률에 심각한 영향을 받을 수 있다. Fig. 5는 플라즈마에 의한 PES 기판의 damage 영향을 보기 위해 플라즈마 파워에 따른 Al_2O_3 와 TiO_2 박막

의 표면 거칠기를 나타낸 것이다. 플라즈마 파워 300 W까지는 낮은 RMS 값을 나타내지만 300 W 이상에서는 RMS 값이 점차 증가하여 700 W에서는 Al_2O_3 와 TiO_2 박막의 RMS 값은 각각 2.67 nm, 3.09 nm의 값을 나타냈다.

플라즈마 파워 500 W에서는 높은 증착률과 밀도를 보이지만, PES 기판의 손상을 줄 수 있기 때문에 저밀도와 고밀도 플라즈마 파워를 조합한 다층막을 증착했다. 무기물을 교대로 다층으로 증착할 경우 defect decoupling 현상에 의해 수분 투과를 지연 시키거나 막아주는 효과를 기대할 수 있다 [10]. 이러한 영향을 고려하여 초기에 증착되는 박막은 플라즈마에 의한 플라스틱 기판 손상을 막기 위해서 플라즈마 파워 100 W에서 TiO_2 buffer layer를 10 nm 증착하였다. 10 nm 두께의 TiO_2 buffer layer는 Al_2O_3 박

Table 1. Activation energy of various passivation films

Sample	Activation energy (kJ/mol)
(a) Al ₂ O ₃ (40 nm)	58.6
(b) Al ₂ O ₃ (30 nm)/TiO ₂ (10 nm)	87.2
(c) TiO ₂ (15 nm)/Al ₂ O ₃ (15 nm)/TiO ₂ (10 nm)	98.4
(d) 2Al ₂ O ₃ (10 nm)/TiO ₂ (10 nm)	109.7

막 증착시 사용하는 플라즈마 파워 500 W에 의한 기관 손상을 막아 주는 역할을 할 것으로 예상된다. Fig. 6은 다층으로 증착한 보호막의 40 nm 두께에서 층수에 따른 투습률 경향을 나타낸 것이다. Al₂O₃ 단일막을 증착하였을 경우 0.095 g/m² · day 값을 나타낸 반면 10 nm 두께의 TiO₂ buffer layer를 도입하여 다층으로 증착하였을 경우 WVTR 값은 전 시간에 걸쳐 측정 한계인 0.005 g/m² · day 이하의 투습률을 나타내었다.

Table 1은 보호막의 구조에 따른 수분 투과에 대한 activation energy 값을 나타낸다. MOCON test 측정 한계치로 인해 층수에 따른 수분 투과 특성은 activation energy 측정을 통하여 알 수 있다. 수분의 투과는 보호막 물질에 대하여 수분의 용해도와 확산과 관련이 있으며 다음과 같은 식으로 이끌어 낼 수 있다.

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{KT}\right) \quad (1)$$

여기서 p는 투습도, p₀는 투습도 상수, E_A는 투습 활성화 에너지, k는 볼츠만 상수이다 [11,12]. 이때의 activation energy는 수분 투과에 대한 장벽을 나타내고, activation energy 측정을 통해 수분 투과 방지 특성을 알 수 있다. 같은 두께에서 다층으로 증착 될수록 activation energy는 증가하였으며, 이를 통해 다층 구조에 의한 수분 보호 특성이 개선되는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Al₂O₃와 TiO₂ 박막을 원자층 증착법을 이용하여 증착 조건에 따른 박막의 밀도와 탄소 함량을 조사하였다. 조사한 결과, 플라즈마 파워와 증착 온도가 증가

할수록 박막의 밀도는 증가하였으며 플라즈마 파워 증가에 따라 탄소 함량도 줄어드는 것을 알 수 있었다. 플라즈마에 의한 PES기관 손상을 막기 위해 초기 공정은 100 W의 플라즈마 파워로 증착한 TiO₂ 박막을 상부막은 높은 밀도를 갖는 500 W의 플라즈마 파워를 사용하였다. 또한 내부 결합에 의한 수분 통과를 지연 또는 막아주기 위해 Al₂O₃와 TiO₂ 박막의 다층 구조를 이용하여 MOCON test에 의한 투습률 특성 평가를 하였다. 100 W의 플라즈마 파워로 증착한 10 nm 두께의 TiO₂ buffer layer를 도입하였을 경우 Al₂O₃ 단일막보다 투습률은 감소하여 측정 장비 한계치에 도달하였음을 알 수 있었다. 이렇게 플라스틱 기관에 다층 구조의 보호막을 적용했을 시 플라스틱 기관의 투습률 특성이 개선됨을 알 수 있었고, activation energy 측정을 통해 층수가 증가할수록 수분 보호 특성은 증가하는 것을 알 수 있었다. 이런 특성 향상을 통해 유기물 기반의 플렉시블 디스플레이 소자의 수분 보호막으로 적용하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2010년 지식 경제부 차세대 메모리 개발 사업 연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latreche, G. Czeremuszkin, and M. R. Wertheimer, *Thin Solid Films* **511**, 349 (2006).
- [2] I. H. Park, G. W. Hyung, H. B. Choi, S. W. Hwang, and Y. K. Kim, *J. Korean Vacuum Soc.* **17**, 195 (2008).
- [3] T.N. Chen, D.S. Wu, C.C. Wu, C.C. Chiang, Y.P. Chen, and R.H. Horng, *J. Electrochem. Soc.* **153**, F244 (2006).
- [4] S.M. Park, D.J. Kim, S.I. Kim, and N.-E. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 949 (2008).
- [5] A. G. Erlat, B. M. Henry, C. R. M. Grovenor, A.

- G. D. Briggs, R. J. Chater, and Y. Tsukahara, J. Phys. Chem. B **108**, 883 (2004).
- [6] S. W. Ryu, B. R. Rhee, and H. M. Kim, J. Korean Vacuum Soc. **17**, 9 (2008).
- [7] 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).
- [8] B. M. Henry, A. G. Erlat, A. McGuigan, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, and T. Nijima, Thin Solid Films **382**, 194 (2001).
- [9] F. D. Egitto, V. Vukanovic, and G. N. Taylor: in *Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*, ed. R. d'Agostino (Academic Press, Boston, MA, 1990) Chap. 5.
- [10] M. Scheapkens, T. W. Kim, A. G. Erlet, M. Yan, K. W. Flanagan, C. M. Heller, and P. A. McConnelee, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1716 (2004).
- [11] A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latreche, and M. R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 149 (2000).
- [12] Y. G. Tropsha and N. G. Harvey, J. Phys. Chem. B **101**, 2259 (1997).

Water Vapor Permeation Properties of Al₂O₃/TiO₂ Passivation Layer Deposited by Atomic Layer Deposition

Tae-Suk Kwon^a, Yeon-Keon Moon^b, Woong-Sun Kim^b, Dae-Yong Moon^a, Kyung-Taek Kim^b,
Sae-Young Shin^b, Dong-Suk Han^a, Jae-Gun Park^c, and Jong-Wan Park^{b*}

^a*Department of Nanoscale Semiconductor Engineering, Hanyang University, 133-791*

^b*Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, 133-791*

^c*Department of Electrical and Computer Engineering, Hanyang University, 133-791*

(Received August 31, 2010, Revised October 9, 2010, Accepted October 28, 2010)

In this study, Al₂O₃ and TiO₂ films was deposited on to PES (poly(ethersulfon) substrate by using atomic layer deposition as functions of deposition temperature and plasma power. The density and carbon contents of Al₂O₃ and TiO₂ films was changed by varying process conditions. High density thin films was achieved through optimizing the process conditions. Buffer layer was deposited prior to the processing of upper thin films to avoid PES surface destruction during the high power plasma process and to enhances the tortuous path for water vapor permeation for the defect decoupling effect. The water vapor transmission rate by using MOCON test was investigated to analyze the effect. Water vapor permeation properties was improved by using the inorganic multi-layer passivation layer and activation energy of the water vapor permeation was increased.

Keywords : Passivation layer, Water vapor permeation, Atomic layer deposition, MOCON test

* [E-mail] jwpark@hanyang.ac.kr