



OLED소자의 수명에 미치는 다층 보호막의 영향

주성후, 양재웅*

대전대학교 신소재공학과

The Effect of Multilayer Passivation Film on Life Time Characteristics of OLED Device

Sung Hoo Ju, Jae Woong Yang*

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

(Received February 14, 2012 ; revised February 27, 2012 ; accepted February 28, 2012)

Abstract

Multilayer passivation film on OLED with organic/inorganic hybrid structure as to diminish the thermal stress and expansion was researched to protect device from the direct damage of O₂ and H₂O and improve life time characteristics. Red OLED doped with 1 vol.% Rubrene in Alq₃ was used as a basic device. The films consist of ITO(150 nm)/ELM200_HIL(50 nm)/ELM002_HTL(30 nm)/ Alq₃: 1 vol.% Rubrene(30 nm)/ Alq₃(30 nm) and LiF(0.7 nm)/Al(100 nm) which were formed in that order. Using LiF/SiN_x as a buffer layer was determined because it significantly improved life time characteristics without suffering damage in the process of forming passivation film. Multilayer passivation film on buffer layer didn't produce much change in current efficiency, while the half life time at 1,000 cd/m² of OLED/LiF/SiN_x/E1/SiN_x was 710 hours which showed about 1.5 times longer than OLED/LiF/SiN_x/E1 with 498 hours. futhermore, OLED/LiF/SiN_x/E1/SiN_x/E1/SiN_x with 1301 hours showed about twice than OLED/LiF/SiN_x/E1/SiN_x which demonstrated that superior characteristics of life time was obtained in multilayer passivation film. Through the above result, it was suggested using LiF/SiN_x as a buffer layer could reduce the damage from the difference of thermal expansion coefficient in OLED with protective films, and epoxy layer in multilayer passivation film could function like a buffer between SiN_x inorganic layers with relatively large thermal stress.

Keywords: OLED, Life time, Encapsulation, Multilayer passivation film, Epoxy, SiN_x

1. 서 론

최근 경쟁적으로 연구 개발되고 있는 OLED (Organic Light Emitting Device)는 소비자의 수요 성향 및 사회적 요구에 따라 박막화, 대형 평면화, 실감화, 고화질화, 간편 휴대의 방향으로 발전되고 있다^{1,2)}. 그중에서도 특히 극복되어야 할 과제로서 OLED 소자의 전극은 다양한 금속 재질이므로 경우에 따라 대기 중의 산소 및 수분에 의해 부식되기 쉽고, 유기층은 산소와 수분에 반응을 일으켜 소

자에 치명적인 결함을 발생시키기도 한다. 현재 소자 수명 문제가 완전히 해결되었다고는 볼 수 없지만 점점 가능성을 보이고 있으며 실제로 수분 및 산소의 침투를 방지하기 위해서 메탈 캡을 이용한 OLED의 보호 피막형성(encapsulation)이 상용화가 되어서 휴대폰에 적용되고 있다. 그러나 메탈 캡을 이용한 현재의 방법은 공정이 복잡하고 플렉서블 디스플레이로의 적용을 할 수 없다는 단점을 지니고 있기 때문에 박막을 이용한 보호막 형성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

보호막(passivation layer)은 OLED 유기질 소자의 특성상 외부로부터의 물리적 또는 화학적 요인이나

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

소자 표면에 이미 내재하는 불안정한 요인에 의해 손상되기 쉬우므로 소자 위에 층을 입혀 그 표면을 보호하는 것이 보통이다^{5,6)}. 본 연구에서는 소자를 보호하는 보호막으로 메탈이나 유리 캡을 대신해 음극 위에 다양한 박막(LiF, SiN_x, LiF/SiN_x, epoxy)을 형성하여 최적의 버퍼층을 결정하고 유기/무기 하이브리드 보호막을 다층으로 적층하여 소자에 대한 신뢰성이 확보되고 소자를 효과적으로 보호함으로써 수명을 향상시키는 최적의 보호막을 찾는 데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

기본 OLED 소자로써 Rubrene을 Alq₃에 1 vol.% 도핑한 적색 OLED를 제작하였으며 그 방법은 다음과 같다. ITO 기판은 두께 150 nm, 면 저항 12 Ω/□ 표면 평탄도 10 Å인 것을 사용하였으며 기판을 세정한 후 ITO 패터닝을 형성하고, 패터닝이 완성되면 감광제를 사용하여 크기는 3 mm×3 mm와 2 mm×4 mm의 절연층을 형성하였다.

증착 전 전극의 표면 특성을 향상시키기 위해 전처리 공정을 실시하였다. ITO 패터닝 된 시편을 플라즈마 챔버 내에 장착하고 10⁻⁶ Torr 고진공을 형성한 후, 산소를 인가하여 작업압력을 1.5 × 10⁻¹ Torr로 유지하였다. 그 후 RF 발생기에 의해 40 W의 전원을 인가하여 3분간 산소 플라즈마 처리를 하였다. 기판의 표면 처리가 끝난 후 정공주입층(HIL: Hole Injection Layer)으로 ELM200을 1 Å/sec의 증착률로 50 nm 성막하였다. 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)은 ELM002를 1 Å/sec의 증착률로 30 nm 성막하였으며, 발광층(EML: Emitting Layer)은 호스트로 Alq₃를, 도펀트로 Rubrene(1 vol.%)를 사용하여 1 Å/sec의 증착률로 30 nm 성막하였다. 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)은 Alq₃를 1 Å/sec의 증착률로 30 nm 성막하였다. 발광 효율을 향상시키고 금속전극과 유기층간의 계면특성을 개선하기 위해 추가로 무기 절연물질인 LiF를 0.5 Å/sec의 증착률로 0.7 nm 성막하고 음극으로 알루미늄을 1 Å/sec의 증착 속도로 100 nm 성막하였다⁷⁾. 그림 1은 OLED 소자의 개략적인 구조이다.

소자를 증착한 다음 보호막으로 LiF, SiN_x, LiF/SiN_x, 에폭시를 조합하여 다양한 박막을 형성하였다. 무기 층들의 경우 LiF는 소자를 증착한 챔버에서 1 Å/sec의 증착률로 150 nm 증착하고, SiN_x는 PECVD에서 기판 온도를 80°C로 고정한 다음 가스 조성비를 SiH₄:N₂=1:2로 공급하여 200 nm 증착하였다⁸⁻¹⁰⁾. 에폭시의 경우 스크린 프린터를 이용하여 소

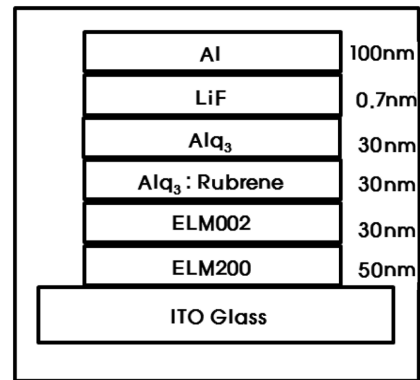


Fig. 1. Structure of fabricated OLED.

자 위에 성막함으로써 최종 보호막으로 사용하였다. 이는 진공증착이나 화학적 증착 등에 의한 성막이 아니므로 두께의 정확한 제어를 위해 스크린 프린터 마스크의 크기(500 mesh)를 고정하여 동일한 두께 및 성막 조건을 만족시켰다. 성막한 에폭시 자체의 용매를 제거하고 박막을 견고하게 유지하기 위해 UV 장치의 365 nm 파장에서 5분간 경화하여 박막을 완성하였으며 여기서 사용하는 UV 램프는 365 nm 파장에서 50 mW/cm²의 세기를 갖는 것을 사용하였다.

보호막에 따른 소자의 발광 특성은 Keithley의 2400 SourceMeter[®]을 사용하여 전압과 전류를 인가하였고 소자에서 발광된 휘도 및 스펙트럼은 Light Measurement Solution사의 PR-650을 사용하여 측정하였으며 소자의 수명은 JYS Co. Ltd.의 OLED Life Time Tester를 사용하여 전원을 인가하고 변화하는 휘도를 측정하였다. 이때 OLED 내구성 시험기는 장착되는 소자의 초기 휘도를 상대적인 값으로 인식하고 시간에 따라 변화하는 휘도를 %로 측정하기 때문에 초기휘도 1000 cd/m²를 Minolta CS-100을 사용하여 측정하여 50%(500 cd/m²)가 되는 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소자 위에 보호막을 형성하기 전에 소자가 직접적인 손상을 받는 것을 막기 위한 버퍼층으로써 LiF 층, SiN_x층, LiF/SiN_x층 3가지를 사용하여 소자에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 여기서 버퍼층이란 보호막으로 쓰인 유/무기 박막으로부터 소자에 직접적으로 전해지는 물리적, 화학적 충격을 막기 위한 작용을 하는 것으로서 그림 2를 보면 (a)는 버퍼층을 형성하지 않고 적색 OLED 위에 에폭시를 성막한 다음 전류를 인가한 후의 소자 사진이고 (b)는 버퍼층을 성막하고 전류를 인가한 후의 소자 사

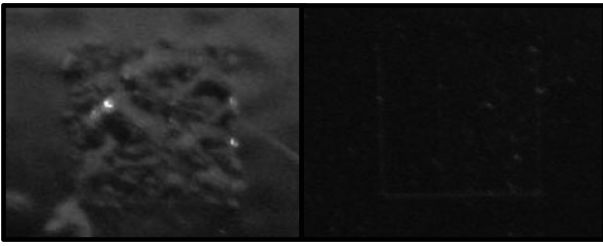


Fig. 2. Device pictures of (a) without buffer layer and (b) with buffer layer.

진에서 확인할 수 있듯이 버퍼층이 없는 (a) 소자의 경우, 구동시킨 후 알루미늄 소자의 박막이 심하게 들뜬 것을 볼 수 있다.

이 소자의 경우 전류를 인가하였을 때 흑점이 급속도로 확장하던 소자가 곧 꺼져버린 결과를 보였으며 따라서 보호막을 성막하기 전에 꼭 버퍼층을 형성해 주어야 한다는 것을 알 수 있었다. 버퍼층으로 사용된 무기막은 열증착과 전자선 증착과 같이 증착종이 낮은 이동도를 갖는 증착 방법의 경우, 저온 공정이 필수적인 OLED 보호박막 형성 과정에서 증착종들이 기판에 충돌하는 순간 평형 위치로 찾아 가거나 확산하기 위한 충분한 에너지를 갖지 못하기 때문에 고정(Immobilize)되거나 동결(Freeze)되는 현상이 발생하게 된다. 그 결과 입자와 입자들 사이에 기공으로 구성된 열린 구조가 초래되고 기공(Pores)들은 수분과 산소 투과의 주요한 통로로서 역할을 하게 된다. 이에 반해 스퍼터링 또는 CVD 방법은 높은 이동도를 갖는 증착종에 의해 박막 내에 형성되는 기공의 크기를 줄이고, 그 결과 박막의 밀도를 증가시켜 수분과 산소의 투과를 효과적으로 차단할 수 있는 치밀한 미세구조의 박막을 형성할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 위의 두 가지 방법 중에서 OLED 소자에 미치는 플라즈마 충격이 단점으로 대두되는 스퍼터링은 제외하고 PECVD법으로 SiN_x 박막을 형성하였으며 LiF 박막은 박막의 치밀도는 떨어지지만 진공상태에서 연속 공정이 가능하므로 소자를 증착한 챔버에서 저항가열 진공 증착법을 이용하여 박막을 형성하였다.

그림 3은 버퍼층을 형성한 후 전류효율 값을 비교한 것으로 기본이 되는 적색 OLED가 4 volt 전압에서 8.8 cd/A의 값을 보일 때 버퍼층으로 LiF를 증착한 경우 9.8 cd/A 값을 보이고, 버퍼층으로 SiN_x 를 증착한 경우 9.4 cd/A 값을 보이며, 버퍼층으로 LiF/ SiN_x 를 증착하였을 때는 9.6 cd/A로 버퍼층 3가지가 큰 차이없이 기본 적색 OLED와 비교하여 전류효율이 올라갔음을 알 수 있으며 이 결과, 버퍼층 3가지를 적용하였을 때 큰 차이 없이 기본 적

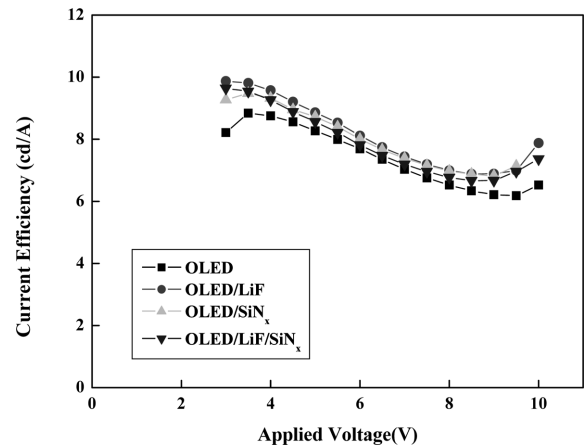


Fig. 3. Current efficiency of OLED with protective buffer layers.

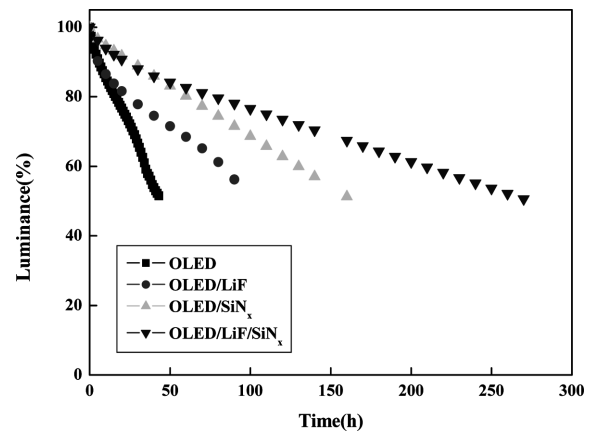


Fig. 4. Life time characteristics of OLED with protective buffer layers.

색 OLED보다 발광 특성이 좋아졌다. 그림 4는 버퍼층을 적용한 소자의 수명 특성을 비교하였는데 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 를 기준으로 휘도값이 50%가 될 때까지를 측정하였다. 버퍼층을 형성한 경우에 기본 적색 OLED보다 수명이 개선되는 것을 알 수 있는데 그 중에서도 LiF/ SiN_x 를 증착한 경우 휘도가 50%가 되는 시간이 274시간으로 가장 좋은 특성을 보였고 다음으로 SiN_x 를 증착한 경우에 164시간으로 이 또한 수명이 매우 향상된 것을 볼 수 있었다. 이는 PECVD로 증착한 치밀하고 높은 박막 밀도를 갖는 SiN_x 가 투습 방지 특성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 또한, 기본 적색 OLED의 경우의 44시간 수명과 비교해 볼 때 LiF만을 열 증착 방식에 의해 증착한 경우에는 98시간으로 PECVD로 증착된 SiN_x 를 갖는 다른 두 보호막 보다는 소자 수명 특성이 떨어지지만 기본 OLED와 비교하였을 때는 2배 이상 좋은 특성을 보여 LiF 박막을 형성함에 따라 어느 정도 보호막의 역할을 한 것으로 보인다.

그림 5에는 각각의 버퍼층 위에 최적의 에폭시

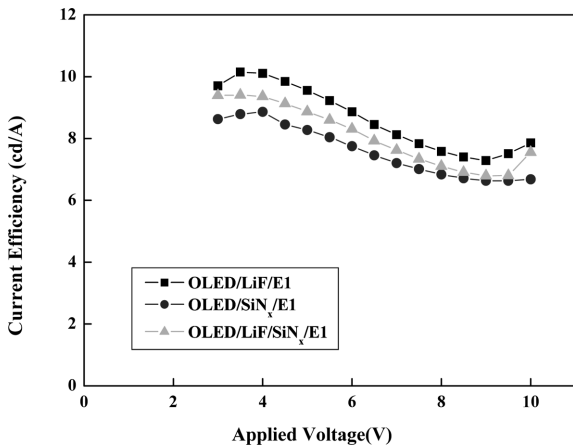


Fig. 5. Current efficiency of OLED with hybrid passivation films.

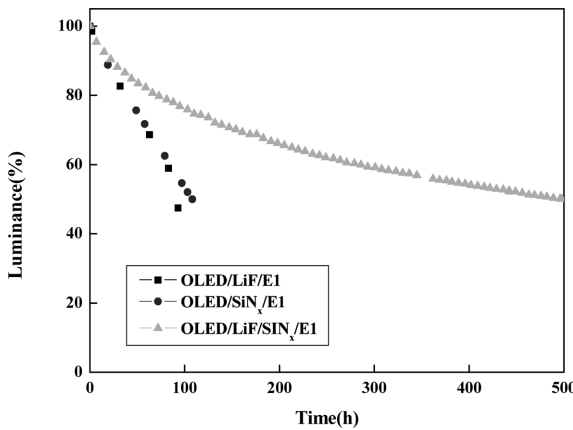


Fig. 6. Life time characteristics of OLED with hybrid passivation films.

(E1) 보호막을 형성한¹¹⁾ 경우의 전류효율 결과를 나타내었다. 버퍼층으로 LiF를 증착하고 그 위에 E1을 적용한 경우에는 10.1 cd/A의 값을 보이고, 버퍼층으로 SiNx를 증착하고 E1을 적용한 경우 8.9 cd/A 값을 보이며, 버퍼층으로 LiF/SiNx를 증착하고 E1을 적용한 경우에는 9.4 cd/A 값을 보여 LiF에 E1을 적용한 경우에 가장 좋은 값을 갖지만 전체적으로 큰 차이가 없었다. 한편, 그림 6은 수명특성 그래프로 1,000 cd/m²에서 휘도값이 50%가 되는 시간을 버퍼층이 LiF일 때 E1을 적용한 경우 50%가 되는데 94시간이 걸렸고, SiNx를 버퍼층으로 사용하고 E1을 적용한 경우는 107.5시간이 걸렸으며, LiF/SiNx를 버퍼층으로 사용하고 E1을 적용한 경우에는 498시간으로 다른 박막들과 비교하였을 때 월등한 수명 향상 특성을 보였으며 에폭시 보호막이 없는 경우(274시간)와 비교해도 약 2배로 증가하였다. 또한, LiF와 SiNx를 사용하고 에폭시를 적용한 경우 에폭시 보호막을 형성하지 않았을 때보다 수명 특성이 비슷하거나 오히려 나빠졌는데 이는 SiNx

Table 1. Thermal expansion coefficient of each thin film

Al	LiF	SiNx	E1
8.6×10^{-8}	13.6×10^{-8}	4.0×10^{-6}	6.9×10^{-7}

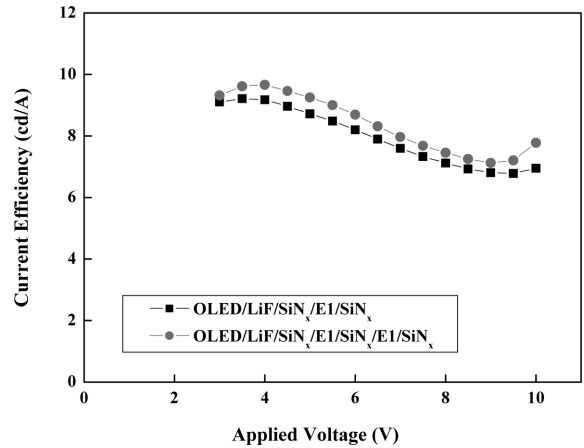


Fig. 7. Current efficiency of OLED with multilayer passivation films.

가 성막됨에 따라 형성되는 응력에 영향을 받은 것으로 생각된다. 표 1를 보면 OLED 소자에 적용되는 박막들의 열팽창 계수를 나타내었는데 음극으로 사용되는 Al과 SiNx가 가장 큰 차이를 보이고 있는데 이 같은 수명 특성 결과는 다른 버퍼층과 비교하였을 때 SiNx 단독의 버퍼층의 경우 상대적으로 큰 잔류 응력으로 인해 에폭시 경화와 같은 후속 공정 및 신뢰성 실험의 과정에서 열충격 및 열적 응력¹²⁾을 받았기 때문이라 생각된다.

따라서 발광특성에 손상을 주지 않으면서 월등한 수명 향상 능력을 보인 LiF/SiNx를 최적의 버퍼층으로 결정하였으며 그 위에 하이브리드 다층 보호막을 적층하였다. 유기층으로는 에폭시를 성막하고 무기층으로는 passivation 특성이 우수한 SiNx를 성막하였다. 그림 7은 전류효율 결과로서 버퍼층으로 LiF/SiNx를 증착하고 보호막으로 E1/SiNx를 한번 적층한 소자의 전류효율 값은 9.2 cd/A를 보이고 있으며 E1/SiNx를 두 번 적층한 소자의 경우에는 9.7 cd/A로써 보호막을 다층 적층함에 따라 전류효율 값에서는 큰 변화를 보이지 않는다. 그림 8의 수명 특성 결과를 보면 버퍼층으로 LiF/SiNx를 증착하고 E1/SiNx를 한번 적층한 경우 1,000 cd/m²에서 50%가 되는데 까지 걸리는 시간은 710시간이 걸렸는데 이는 LiF/SiNx 버퍼층에 E1 만을 적층한 보호막의 경우(498시간)에 비해 약 1.5배의 향상을 보였으며, 두 번 적층한 경우는 한번 적층한 경우보다 약 2배에 이르는 훨씬 더 좋은 1301시간의 수명 결과를 얻었는데 하이브리드 보호막을 다층 적층함에 따라 매우 월등한 특성을 보임을 확인할 수

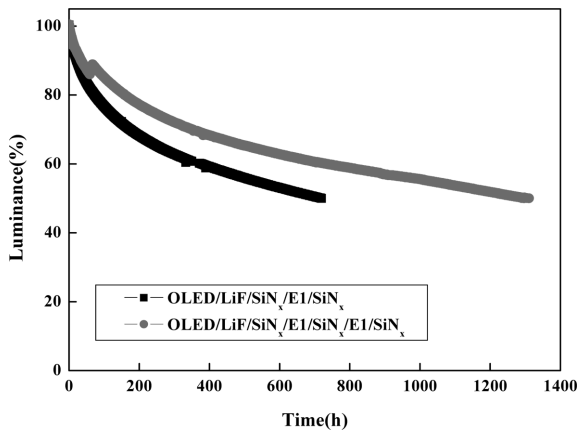


Fig. 8. Life time characteristics of of OLED with multilayer passivation films.

있었다. 이와 같은 결과는 버퍼층으로 LiF/SiN_x를 사용한 경우, LiF나 SiN_x을 쓴 경우와는 다르게 성막함에 따라 발광 및 수명 특성에 손상을 입지 않으며 열팽창 계수의 영향을 완화하는 구조로 되어 있으며 그 위에 에폭시/SiN_x 다층 보호막을 적층했을 때, 응력이 큰 SiN_x 무기 박막 사이에서 에폭시 박막이 적절한 완충 기능을 하여 후속 공정을 통해 선형적으로 수명 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

발광특성에 손상을 주지 않으면서 월등한 수명 향상 능력을 보인 LiF/SiN_x를 최적의 버퍼층으로 결정하였으며 그 위에 하이브리드 다층 보호막을 적층하였다. 버퍼층으로 LiF/SiN_x를 증착하고 보호막으로 E1/SiN_x를 한번 적층하거나 E1/SiN_x를 다층 적층함에 따라 전류효율 값에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 반면에 수명 특성 결과를 보면, 버퍼층으로 LiF/SiN_x를 증착하고 E1/SiN_x를 한번 적층한 경우 1,000 cd/m²에서 50%가 되는데 까지 걸리는 시간은 710시간이 걸렸는데 이는 LiF/SiN_x 버퍼층에 E1 만을 적층한 보호막의 경우(498시간)에 비해 약 1.5배의 향상을 보였으며, 두 번 적층한 경우는 한번 적층한 경우보다 약 2배에 이르는 훨씬 더 좋은 1301시간의 수명 결과를 얻었는데 하이브리드

보호막을 다층 적층함에 따라 매우 월등한 특성을 보임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 버퍼층으로 LiF/SiN_x를 사용한 경우, LiF나 SiN_x을 단독으로 사용한 경우와는 다르게 성막함에 따라 발광 및 수명 특성에 손상을 입지 않으며 열팽창 계수의 영향을 완화하는 구조로 되어 있으며 그 위에 에폭시/SiN_x 다층 보호막을 적층했을 때, 응력이 큰 SiN_x 무기 박막 사이에서 에폭시 박막이 적절한 완충 기능을 하여 후속 공정을 통해 선형적으로 수명 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 따라서 소자의 본질적인 수명개선을 위한 보호막의 도입은 박막 자체의 투습방지 특성도 중요하지만 적층함에 따라 형성될 수박에 없는 응력으로부터 소자를 효과적으로 보호하는 능력도 매우 중요함을 알 수 있다.

참고문헌

1. P. E. Burrow, V. Balovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thomson, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 2922.
2. J. H. Kim, J. W. Han, Y. H. Kim, D. S. Seo, *J. of IEEME*, 19 (2006) 255.
3. S. H. Ju, *J. of IEEME*, 19 (2006) 758.
4. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
5. C. N. Li, A. B. Djurišić, C. Y. Kwong, P. T. Lai, W. K. Chan, S. Y. Liu, *Thin Solid Films*, 477 (2005) 57.
6. J. S. Hong, Ph. D. Thesis, Catholic University, Daegu, (2008).
7. H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N. Hu, A. Hor, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2642.
8. B. H. Cumpston, I. D. Parker, K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 3716.
9. V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klarnar, R. D. Miler, D. C. Miller, *Macromolecules*, 32 (1999) 361.
10. B. C. An, M. S. Thesis, Catholic University, Daegu, (2007).
11. J. A. Lim, S. H. Ju, J. W. Yang, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 42 (2009) 287.
12. J. M. Ha, H. J. Shin, S. W. Lee, Y. W. Kim, J. K. Lee, *J. Mater. Res.*, 3 (1993) 166.