

유기반도체용 고성능 박막 봉지재의 제조 및 평가[§]

김남수^{*,**†} · Samuel Graham^{**}

* 전자부품연구원 부품소재물리연구센터,

** Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology

Fabrication and Characterization of High-Performance Thin-Film Encapsulation for Organic Electronics

Namsu Kim^{*,**†} and Samuel Graham^{**}

* Components and Materials Physics Research Center, Korea Electronics Technology Institute,

** Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology

(Received May 30, 2012 ; Revised August 1, 2012 ; Accepted August 13, 2012)

Key Words: Thin-Film Encapsulation(박막 봉지재), Organic Electronics(유기전자), Organic Photovoltaics(유기태양전지), Flexible Electronics(유연전자)

초록: 유기전자재료의 발전으로 박막화, 유연화, 경량화가 가능하면서, 저가의 생산비용으로 제조 될 수 있는 유기반도체의 개발 및 상용화에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 하지만, 유기반도체를 구성하는 유기재료 및 전극재료가 미량의 수분과 반응으로 성능이 저하되는 문제로 상용화의 큰 걸림돌이 되고 있다. 따라서 유기재료 및 전극을 동작환경의 수분으로부터 보호할 수 있는 고성능 투습 방지막 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 SiO_x/parylene 및 SiN_x/parylene 구조를 이용한 다중 구조의 고성능 박막 봉지막을 개발하고, 개발된 박막을 Ca-corrosion test 를 이용하여 수분투과율을 측정하였다. 또한 박막 봉지재를 유기태양전지에 적용하여 유기태양전지의 수명과 투습특성과의 관계를 확인하였다.

Abstract: Continued advancements in organic materials have led to the development of organic devices that are thin, flexible, and lightweight and that can potentially be used as low-cost energy-conversion devices. While these devices have many advantages, the environmentally induced degradation of the active materials and the low-work-function electrodes remain a valid concern. Hence, many vacuum deposition processes have been applied to develop low-permeation barrier coatings. In this work, we present the results pertaining to the developed thin-film encapsulation. Multilayer encapsulation involves the use of SiO_x or SiN_x with parylene. The effective water vapor transmission rates were investigated using a Ca-corrosion test. The integration of the developed barrier layers was demonstrated by encapsulating pentacene/C₆₀ solar cells, and the results are presented.

1. 서 론

최근 들어, 새로운 유기반도체 물질의 합성 및 새로운 공정 개발을 통해 유기발광다이오드(OLED, Organic light-emitting diode), 유기태양전지(OPV, Organic photovoltaic), 및 유기트랜지스터(OTFT, Organic thin-film transistor) 등 다양한 분야

에서 많은 발전이 이루어 지고 있다.^(1,2) (Fig. 1 참고) 이런 다양한 분야의 발전은 무엇보다도 유기반도체의 유연전자 분야의 적용 가능성 및 새로운 인쇄 방식을 이용한 저가의 소자 생산이 가능하기 때문이다.^(2,3) Fig. 2 는 대표적인 유기반도체인 유기태양전지와 유기발광다이오드 전형적이 소자구조를 보여주고 있다. 그림에서 보여지듯이 두 소자의 경우 모두 기판 위에(유리 혹은 고분자 재료) 투명전극(ITO), 유기재료층, 전극(Ca 혹은 Al)으로 이루어져 있다. 이런 구조에서 유기재료층과 전극층이 수분과 산소에 노출될 때 수 시간 내에 성능이 저하되는 특성을 가지고 있다.⁽⁴⁻⁶⁾ 따라서, 유기반도체의 상용화를 위해서는 수분과 산소의

§ 이 논문은 2011 년도 대한기계학회 마이크로/나노공학 부문 춘계학술대회(2011. 5. 26.-27., BEXCO) 발표논문임

† Corresponding Author, nkim@keti.re.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

침투를 막을 수 있는 고성능 봉지재의 개발이 매우 중요하다.

이러한 유기재료 및 전극층의 수분과 산소에 의한 열화특성 때문에, 기존 봉지재의 경우 Fig. 3 (a)에서 보여지듯이, 유리와 유리 사이에 유기반도체를 구성하는 박막을 증착하고, 특수 밀폐재를 이용하여 측면을 통한 산소와 수분의 침투를 막아 주었다. 하지만, 이러한 구조는 유연전자 분야의 적용이 불가하므로, Fig 3(b)에서 보여지듯이, 고

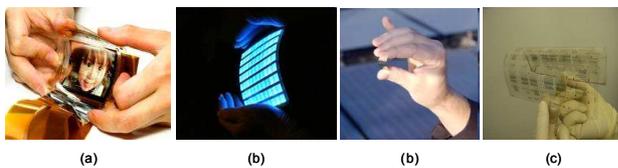


Fig. 1 (a) A full color flexible OLED prototype from Sony lab (http://www.digitaltechnews.com/news/2007/05/sonys_flexible.html). (b) OLED as a solid stating light application developed by General Electric and Konica Minolta (www.science.edu/TechoftheYear/EnterNominees.htm). (c) Pentacene/C₆₀-based OPV fabricated on plastic substrate by Bernard Kippelen's group at Georgia Institute of Technology). (d) OTFTs array fabricated entirely by printing process on a plastic film (www.aist.go.jp/2008/20080728.html)

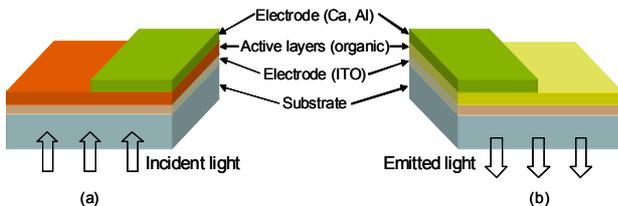


Fig. 2 Schematic diagrams showing the basic structure of organic diodes: (a) OPV (b) OLED

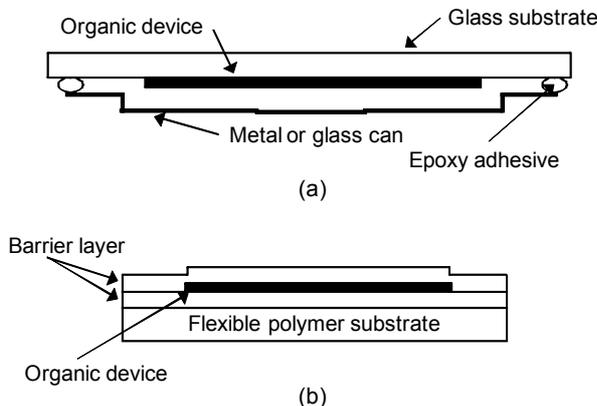


Fig. 3 Schematic diagrams of encapsulation for organic electronics: typical rigid lid (a), and thin-film (b)

분자재료의 유연성 기관 및 박막을 이용한 새로운 봉지재 개발 및 연구가 필요하다. 특히, 유기재료 층 및 전극의 수분과의 민감한 반응 때문에 매우 높은 수준의 투습방지막이 필요하다. 따라서 이를 만족하기 위한 다양한 박막재료 및 구조를 이용한 봉지재의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로, 개발된 봉지재의 성능은 수분 투과율 (WVTR, Water vapor transmission rate) 측정으로 평가된다. 일반적인 고분자 재료 필름의 수분 투과율은 1 -40 g/m²day 로 측정된다.^(7,8) 이는 유기반도체에서 요구하는 투습 특성인 10⁻⁵ - 10⁻⁶ g/m²day 수준에 많이 미치지 못하는 수준이다.⁽⁷⁾ 따라서 투습에 대한 방습성능을 향상시키기 위해 다양한 재료 및 공정에 대한 연구가 이루어 지고 있다. 진공에서 증착되는 단일 무기막의 경우 이런 고분자 재료의 투습 방지특성을 10 -100 배 정도의 향상시킨다는 연구보고가 있지만, 유기반도체용 투습 방지막 요구사항에는 여전히 미치지 못하고 있다.⁽⁸⁾

이러한 단일막의 한계를 극복하기 위해, 유기와 무기막을 교차 증착한 다중 박막 봉지재의 개발과 서로 다른 종류의 무기막을 교차하여 증착한 투습 방지막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽⁹⁻¹²⁾ 또한, 개발된 투습 방지막의 성능과 유기반도체에 적용하였을 경우 이에 따르는 수명 향상 관계에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 따라서, 본 논문에서는 다중층을 구성하는 단일 무기막 층의 특성과 이를 기본으로 증착된 다중층의 설계 및 특성 평가 결과를 제시한다. 또한, 개발된 투습 방지막을 유기반도체에 적용했을 경우 소자의 연장된 수명과 투습 특성의 상관관계에 대한 결과도 제시된다.

2. 실험

2.1 박막의 증착

본 실험에서 이용된 무기 박막은 플라즈마화학 증착법(PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 장비를 이용하여 증착 하였으며, SiO_x 와 SiN_x 기반의 두 무기막을 증착하여 그 특성을 비교하였다. 플라즈마화학증착법을 이용한 박막 증착에 대한 자세한 조건은 Table 1 에 정리되어 있다. 특히 증착 조건 중 증착기밀실 내의 온도는 유기반도체의 적용을 위하여 플라즈마화학증착법의 일반적인 증착 온도인 250 °C 보다 낮은 110 °C 에서 증착하였다. 다중층 구조에 이용된 유기 박막인 페럴린(parelene)의 경우에는 상온에

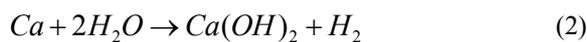
Table 1 Summary of film deposition conditions.

Parameter	Unit	Film	
		SiO _x	SiN _x
RF power	W	30	30
Chamber temp.	°C	110	110
Chamber press.	mTorr	900	900
SiH ₄ flow rate	Sccm	400	200
N ₂ O flow rate	Sccm	300	NA
He flow rate	Sccm	NA	560
N ₂ flow rate	Sccm	NA	720
NH ₃ flow rate	Sccm	NA	14

서 막이 증착될 수 있는 parylene 전용 화학방식의 (CVD, Chemical Vapor Deposition) 장비를(Lab Cater PDS2) 이용하여 증착 하였다. 공정을 간단히 설명하며, 페럴린 박막의 원재료인 페럴린 C 이중체(dimer)를 고온기밀실에서(chamber) 650 °C 로 가열하면 단량체(monomer) 상태로 변하게 되고, 단량체를 상온으로 유지되는 기밀실에 보내어지면 기밀실 내의 모든 표면에 응결되면서 박막을 형성하게 된다. 증착된 박막의 두께는 고온기밀실에 들어가는 페럴린 C 이중체의 양에 따라 결정된다.

2.2 박막의 성능평가

증착된 박막의 투습도에 대한 성능은 여러 가지 방법으로 평가될 수 있다. 기존에 많이 사용되고 있는 상용화된 장비를(MOCON 장비) 활용한 테스트는 (ASTM F1249) 측정범위의 한계로(~10⁻⁴ g/m²day) 인해 본 실험에서는 활용되지 못하였다. 이러한 고성능 박막의 특성 평가를 위해 Ca corrosion test 가 많이 활용되고 있다.⁽¹³⁾ Ca 의 경우 공기 중의 수분과 산소를 만나면 아래 식 (1)과 (2)와 같은 반응을 하는 것으로 알려져 있다.⁽¹³⁾



위의 두 가지 반응 중 Ca 이 산소와 반응하는 비율을 전체 반응의 5 % 미만으로 알려져 있으므로, 대부분 Ca 이 수분과 반응하는 것으로 간주된다.⁽¹³⁾ 위의 반응식을 기준으로 아래 식 (3)을 이용하여, Ca 과 반응하는 수분의 양을 계산할 수 있으며, 반응하는 수분의 양이 박막을 투과하는 수분의 양이 된다.

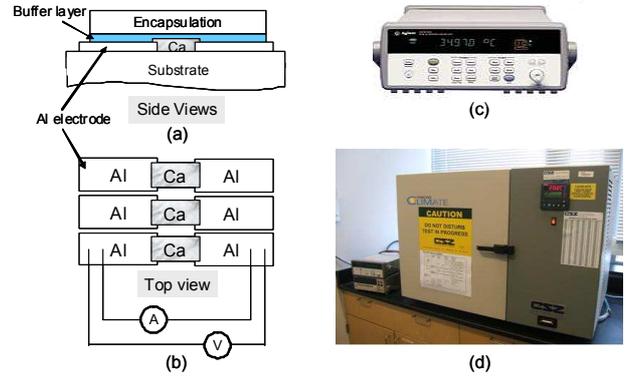


Fig. 4 (a) Side view of a Ca test cell and encapsulation layer on both Ca and the glass substrate. (b) Top view of three Ca test (4.5 × 7 mm²) cells with 310 nm-thick Ca and 100 nm-thick Al electric contacts. (c) Electrical conductance was measured by data acquisition system. (Agilent 34970A) (d) Ca corrosion tests were performed in the shown controlled humidity chamber (Cincinnati subzero micro-climate system) at 20 °C and 50 % RH

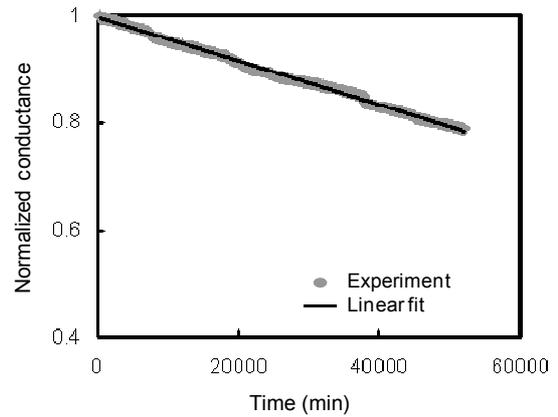


Fig. 5 Examples of normalized conductance change as a function of time with linear fit. Symbols are experimental data and solid lines are linear fits corresponding to the value of $d(G)/dt$ in equation (3)

$$WVTR[g^{-1} m^{-2} day^{-1}] = -n \delta_{Ca} \rho_{Ca} \frac{d(G) l M(H_2O)}{dt w M(Ca)} \frac{Area(Ca)}{Area(Window)} \tag{3}$$

식 (3)에서 n 은 주반응이 수분과의 반응이므로 n=2 가 되며, δ_{Ca} 와 ρ_{Ca} 은 각각 Ca 의 비저항과 (3.4 × 10⁻⁸ Ω m) 밀도 (1.55 g/cm³)가 된다. G 는 Ca 의 전기전도도이며, 시간에 따른 변화량을 넣으면 수분투과도를 계산할 수 있다.⁽¹³⁾

본 연구에서는 위의 실험을 위해 Fig. 4 와 같은 실험장치를 구성하였다. Ca 의 전기전도도는 데이터 측정 장치 (Agilent 34970A)를 이용하여 자동으로 측정

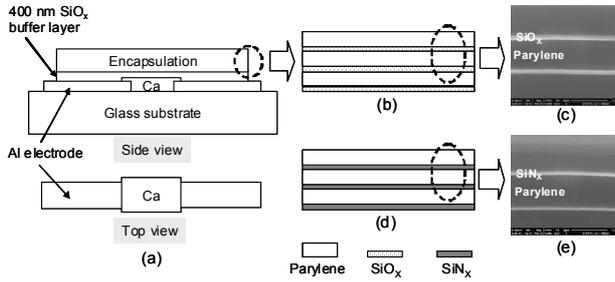


Fig. 6 (a) Side and top views of a Ca test cell, Al electric contact, buffer layer, and multilayer encapsulation. (b, d) and (c, e) are schematics and cross-section views by Focused ion beam of multilayer films consisting of 3 dyads of SiO_x/parylene and SiN_x/parylene, respectively. The dark region is parylene, and the relatively bright lines are either SiO_x or SiN_x layers.

되고, 실험은 그림에서 보여지듯이 항온항습 기밀실에서 진행되었다. Fig. 5는 본 실험 장치를 이용하여 시간변화에 따른 Ca의 전기전도도 변화 예를 보여준다. 그래프에서 보여지는 기울기를 식 (3)에 입력하면, 수분투과도를 계산할 수 있다.

3. 실험결과

플라즈마 화학증착법 및 펄스된 화학증착법을 이용하여 교차 증착시킨 다중층의 투습 특성은 Ca corrosion test를 이용하여 측정되었다. 다중층의 경우 경우, Fig. 6에서 보여지듯이 SiO_x와 parylene, SiN_x와 parylene을 교차하여 증착하였다. 무기막 증착에서 생기는 결함으로 침투되는 수분의 투습을 최대한 줄이기 위해서 무기막 사이에 유기막을 증착한 구조를 사용한다.

증착된 다중층 구조의 봉지재의 성능은 증착된 박막층의 개수에 따라 다르게 나타났으며, 결과는 Fig. 7에 제시되어있다. 예상되듯이 박막층의 개수를 증가시킴에 따라 봉지막의 방습에 대한 성능이 증가함을 확인할 수 있다. 하지만, 막층의 개수가 증가함에 따른 방습 특성의 향상은 네개의 유, 무기층 증착 이후에 다소 감소되는 현상을 보였다. 이를 통해 층의 개수를 늘려 방습 특성을 향상시키는 방법의 한계를 보여주며, 개별 박막에 대한 특성을 향상시켜야 한다는 점을 알 수 있다.

또한 SiO_x와 SiN_x로 구성된 층을 비교하면, SiN_x로 구성된 다중층의 봉지막이 좋은 성능을 보여주었다. 이는 Fig. 8의 원자현미경을(Atomic force microscope) 이용한 표면 관찰 결과로 설명되어 진다.

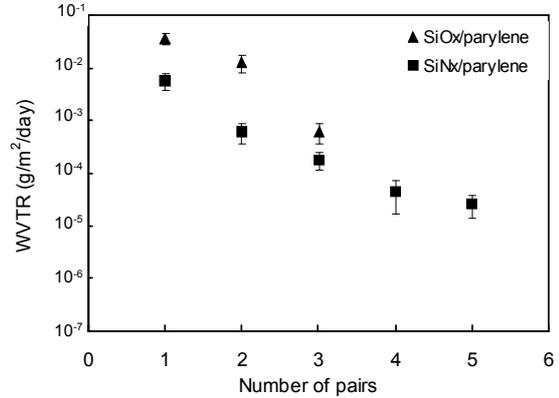


Fig. 7 WVTR as a function of the number of dyads for SiO_x/parylene and SiN_x/parylene. Clear trends between the number of encapsulation layers and the barrier performance are observed

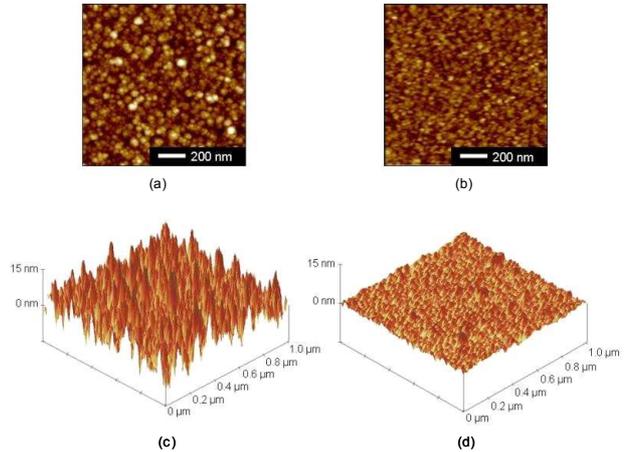


Fig. 8 AFM images show the surface morphologies of SiO_x and SiN_x coatings deposited by PECVD on glass substrates from an orthogonal perspective (a) and (b), respectively, and 45° angle (c) and (d), respectively

그림에서 보여지 듯이 SiN_x의 표면이 SiO_x와 비교해 표면거칠기가 (Roughness) 작고, 훨씬 작은 입자들이 박막을 구성함을 확인할 수 있다. 이러한 세밀한 구조로 이루어진 SiN_x로 이루어진 다중층이 수분의 침투를 효과적으로 막아 주는 것을 확인할 수 있다.

증착된 다중층의 투습특성을 평가한 후, 유기반도체의 적용 가능성 확인 및 적용 시 성능 확인을 위하여, 개발된 다중 봉지막을 유기태양전지에 적용하여, 그 성능을 평가해 보았다. 실험에 사용된 유기태양전지는 기존에 발표된 소자를 동일하게 제작하여 사용하였다.⁽¹⁴⁾ 본 실험에 사용된 유기태양전지의 구조는 ITO/pentacene (45 nm)/C₆₀ (50 nm)/BCP (8 nm)/Al로 이루어졌다. 유리기관 위

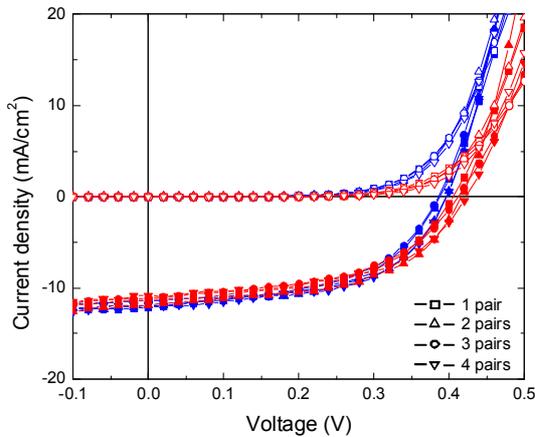


Fig. 9 Electrical characteristics measured in the dark (empty shapes) and under illumination (filled shapes) for the same pentacene/C₆₀-based solar cells before (blue shapes) and after (red shapes) deposition of multilayer of SiN_x/parylene

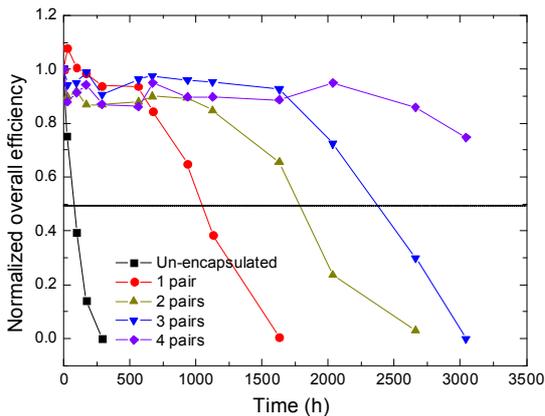


Fig. 10 Normalized efficiency as a function of exposure time for pentacene/C₆₀-based organic solar cells encapsulated with SiN_x/parylene as a protecting layer

에 증착된 유기태양전지를 대상으로 SiO_x/parylene 구조보다 좋은 성능을 보인 SiN_x/parylene 구조의 봉지막을 적용하였다. 다중층의 증착 과정이 유기 반도체에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 증착 전후의 유기태양전지의 전기적 특성을 측정하였고, 결과는 Fig. 9 에 나와 있다. 그래프에 제시되어진 결과에서 확인되듯이 SiN_x/parylene 구조의 다중층 증착 전 후 유기태양전지의 전기적 특성은 크게 변하지 않았으므로, 박막 증착 공정이 유기태양전지 미치는 영향은 미미하다는 결론을 내렸다.

SiN_x/parylene 구조의 다중박막층이 증착된 유기 태양전지는 항온항습 기밀실에서 20 °C/ 50 % RH 조건으로 보관 되었으며, 전기적 소자 특성은 규칙적으로 측정되었다. 시간변화에 따른 특성 변화

는 Fig 10 을 통해 확인할 수 있다. 그래프에서 보여지듯이 봉지막이 없는 유기태양전지의 경우 공기 중에 노출된 후 200 시간 내에 특성이 열화되는 것을 확인할 수 있는 반면, 다중층의 봉지막이 적용된 유기태양전지의 경우, 해당 다중층의 투습 특성에 따라 성능을 유지하는 시간이 다를 수 있었다. 봉지막으로써 투습 특성이 낮은 한 층의 SiN_x/parylene 박막을 적용한 경우, 1000 시간 이후에 특성이 열화 됨을 확인할 수 있으며, 네 개의 층으로 이루어진 SiN_x/parylene 박막을 적용한 경우, 3000 시간 이상 성능을 유지함을 확인할 수 있었다. 본 논문은 다중 박막층의 수분투습도에 따른 유기반도체의 수명과의 상화관계를 목적으로 연구되었으며, 상용화를 위한 봉지막 구조는 저자의 다른 연구논문에 제시되어 있다.⁽¹¹⁾ 또한, 본 논문에서 제시된 결과를 토대로 어닐링 (annealing)을 통해 성능을 향상시킨 SiN_x/parylene 구조의 봉지막 개발에 대한 결과도 다른 논문에 제시되어 있다.⁽¹²⁾

4. 결 론

유기반도체의 상용화를 위해서 박막 봉지재의 개발은 매우 중요한 부분이다. 이를 위해 본 연구에서는 SiO_x/parylene 및 SiN_x/parylene 구조의 다중층 봉지막을 증착하여 그 성능을 평가하였다. 무기 박막층을 이루는 구조가 작고, 표면 거칠기가 상대적으로 작은 SiN_x 가 SiO_x 와 비교해 좋은 성능을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 다중층 막을 이루는 막층이 증가할수록 방습에 대한 봉지 성능이 증가함을 보여줬으나, 일정 개수가 증가하면 향상되는 경향이 감소됨을 확인할 수 있었다. 또한 다중층의 봉지 성능이 향상될수록 유기태양전지의 수명도 연장됨을 확인할 수 있었다.

후 기

본 논문에 게재된 Focused Ion beam (FIB)를 이용한 다중층의 단면 사진은 Sarah Wagner (Air Force Research Laboratories)의 도움을 받았다.

참고문헌

- (1) Tang, C. W. and Van Slyke, S. A., 1987, "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, pp. 183~185.
- (2) Horowitz, G., 1998, "Organic Field-Effect Transistors," *Adv. Mater.*, Vol. 10, pp. 365~377.

- (3) Bartzsch, M., Kempa, H., Otto, M. and Otto, M., 2007, Device and Circuit Simulation of Printed Polymer Electronics, Vol. 8, pp. 431~438.
- (4) Luo, Y. C., Aziz, H., Popovic, Z. D. and Xu, G., 2007, "Degradation Mechanism in Organic Light Emitting Devices: Metal Migration Model Versus Unstable Tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum Cathode Model," *Journal of Applied Physics*, Vol 101, Issue 3, pp. 34510~34513.
- (5) Aziz, H. and Popovic, Z. D., 2004, "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, Vol.16, pp. 4522~4532.
- (6) Aziz, H., Popovic, Z. D., Hu, N. X., Hor, A. M. and Xu, G., 1999, "Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices," *Science*, Vol. 283, Issue 5409, pp.1900~1902.
- (7) Lewi, J. S. and Weaver, M. S., 2004, "Thin-Film Permeation Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 10, Issue 1, pp. 45~57.
- (8) Henry, B. M., Dinelli, F., Zhao, K. Y., Grovenor, C. R., Kolosov, M. O. V., Briggs, G. A. D., Roberts, A. P., Kumar, R. S. and Howson, R. P., 1999, "A Microstructural Study of Transparent Metal Oxide Gas Barrier Films," *Thin Solid Films*, Vol. 356, pp. 500~505.
- (9) Weaver, M. S., Michalski, L. A., Rajan, K., Rothman, M. A., Silvernail, J. A., Brown, J. J., Burrows, P. E., Graff, G. L., Gross, M. E., Martin, P. M., Hall, M., Mast, E., Bonham, C., Bennett, W. and Zumhoff, M., 2002, "Organic Light Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, Issue 16, pp. 2929~2931.
- (10) Dameron, A. A., Davidson, S. D., Burton, B. B., Carcia, P. F., McLean, R. S. and George, S. M., 2008, "Gas Diffusion Barrier on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al₂O₃ and SiO_x Atomic Layer Deposition," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, Issue 12, pp. 4573~4580.
- (11) Kim, N., Potscavage, W. J. Jr., Domercq, B., Kippelen, B. and Graham, S., 2009, A Hybrid Encapsulation Method for Organic Electronics, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, pp. 163308-01~03.
- (12) Kim, N., Potscavage, W. J. Jr., Sundaramoorthi, A., Henderson, M. C., Kippelen, B. and Graham, S., 2012, A Correlation Study Between Barrier Layer Film Performance and Shelf Lifetime of Encapsulated Organic Solar Cells, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, Vol. 101, pp. 140~146.
- (13) Paetzold, R., Winnacker, A., Henseler, D., Cesari, V. and Heuser, K., 2003, "Permeation Rate Measurements by Electrical Analysis of Calcium Corrosion," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, pp. 5147~5150.
- (14) Yoo, S., Domercq, B. and Kippelen, B., 2004, "Efficient Thin-Film Organic Solar Cells Based on Pentacene/C-60 Heterojunctions," *Applied Physics Letters*, Vol. 85, Issue 22, pp. 5427~5429.