

# 유기 전자 소자의 봉지막 투습도 분석을 위한 Ytterbium Test

임영지 · 이재현<sup>†</sup>

국립한밭대학교 창의융합학과  
(2018년 3월 20일 접수, 2018년 4월 4일 심사, 2018년 4월 10일 채택)

## Ytterbium Test for Water Vapor Transmission Rate Measurement of Passivation Film for Organic Electronics

Young-Ji Lim and Jae-Hyun Lee<sup>†</sup>

Department of Creative Convergence Engineering, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Korea  
(Received March 20, 2018; Revised April 4, 2018; Accepted April 10, 2018)

### 초 록

본 논문에서는 유기전자소자에서 사용되는 수분 차단막의 투습도 분석을 위하여 ytterbium의 광학적 전기적 특성을 연구하였다. Ytterbium 박막은 다양한 성막 두께(20-100 nm)에 따라 넓은 범위의 광투과도(70-10%)와 비저항(6.0-0.16 mΩ · cm) 값을 나타내었다. 25 nm의 ytterbium 박막은 수분과 반응하여 산화되며 투과도와 저항이 실시간으로 변화하였고 이를 통해 parylene 고분자와 aluminum nitride 적층형 박막 봉지 필름을 분석한 결과  $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투습도를 측정할 수 있었다.

### Abstract

In this paper, the optical and electrical properties of ytterbium films were studied for water vapor transmission rate (WVTR) analysis of encapsulation films used in organic electronic devices. Ytterbium thin films show a wide range of light transmittance (70-10%) and resistivity (6.0-0.16 mΩ · cm) depending on various film thicknesses (20-100 nm). The Yb thin films were oxidized with moisture and its transmittance and resistance changed in real time. As a result, the WVTR of parylene and aluminum nitride (AlN) laminated thin encapsulation film was measured to be  $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  with the 25 nm thick ytterbium thin film.

**Keywords:** water vapor transmission rate, organic light emitting diodes (OLEDs), ytterbium, transmittance, resistivity

## 1. 서 론

유기물 반도체는 기존의 무기물 반도체와는 다르게 가볍고 부드러우며 다양한 공정들의 적용이 가능하여 organic light emitting diodes (OLED), organic photovoltaic devices (OPV) 등의 다양한 전자소자의 제작에 사용되고 있다[1]. OLED의 경우는 스마트폰 등에서 사용되는 소형 디스플레이 시장의 많은 부분을 차지하고 있고 최근에는 대형 TV 시장에서 점차 점유율을 높이고 있다. 이러한 유기전자 소자는 늘어나고 투명하며, 신축 부착형 전자 소자들을 제작할 수 있는 물성을 가지고 있어서 차세대 전자소자 제작을 위한 연구들에게도 많은 노력들을 기울이고 있다. 하지만 유기물 반도체는 수분이나 산소와 반응하면 전기 광학적인 물성이 변화하는 문제를 가지고 있다. 소자의 작동 중에 전하의 이동 및 발광을 위하여 산화 및 환원을 반복하는 사이에

라디칼 분자들은 수분과 반응하여 화학적으로 분해되거나 발광 특성들이 감소하는 문제들이 제기되었다[2,3]. 따라서 유기물 반도체를 사용하는 소자들의 제작에서 외부의 산소와 수분으로부터 소자를 보호하는 봉지 기술은 중요한 공정이다[4]. 따라서 이러한 봉지층의 방습성을 평가하기 위한 투습도(water vapor transmission rate) 평가는 필수적이다. 투습도란 일정한 온도와 습도의 조건에서 1 m<sup>2</sup>의 면적당 하루 동안 투과되는 수분의 양으로 정의된다. 유연기판으로 널리 사용되는 고분자 필름의 투습도는 polyethylene terephthalate (PET)의 경우 21.3 g/m<sup>2</sup> · day, polyethylene naphthalate (PEN)의 경우 6.7 g/m<sup>2</sup> · day로 전자소자의 제작을 위해서는 매우 큰 값을 가진다[5]. 일반적인 산업분야의 봉지 기술과는 다르게 전자소자용 기판의 투습도는 OLED의 경우 10<sup>-5</sup> g/m<sup>2</sup> · day 이하의 매우 낮은 투습도를 가져야 하기 때문에 유기전자 소자용 기판의 투습도를 측정하기 위한 다양한 분석 방법들이 사용되었다[6,7].

투습도를 측정하는 방법으로는 크게 투과한 수증기의 양을 직접 측정하는 방법과 다른 물질을 이용하여 물질의 반응으로 추정하여 계산하는 방법 두 가지로 나뉜다. 수증기의 양을 직접 측정하는 가장 대중적인 방법은 Mocon사 Aquatron 장비를 이용하는 방법이다[8]. 두 챔버의 사이에 필름을 고정시킨 후 한 챔버에 수분을 유입시킨 뒤 필름

<sup>†</sup> Corresponding Author: Hanbat National University,  
Department of Creative Convergence Engineering, 125, Dongseo-daero,  
Yuseong-gu, Daejeon 34158, Korea  
Tel: +82-42-821-1970 e-mail: jhyunlee@hanbat.ac.kr

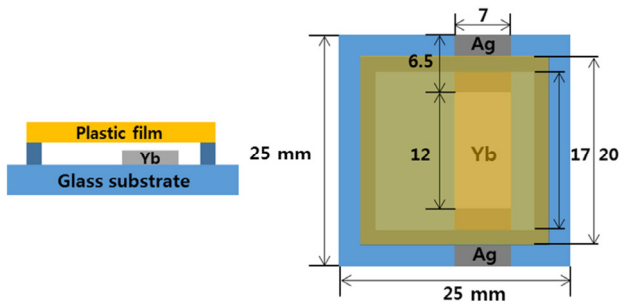
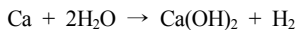


Figure 1. Device structure and patterns for Yb test.

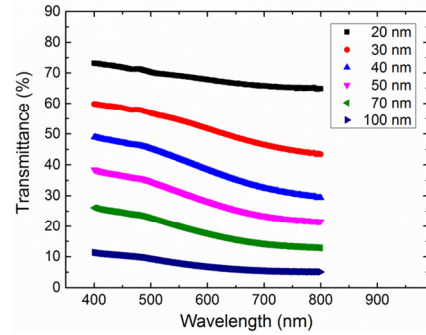
반대쪽 챔버에 질소를 흘려주어 필름을 투과한 수분의 질소 속 농도를 측정하는 원리이다. 그러나 이 방법은 아직  $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 까지만 측정할 수 있어 OLED 소자용 기판 및 봉지층의 측정에는 한계가 있다는 것과 고가의 장비를 구축해야 하는 단점이 있다. 또 다른 방법은 방사성 동위원소인 tritium을 필름에 투과시켜 그 투과된 양을 센서로 검출하여 투습도를 정량적으로 측정하는 방법이다[9]. 이 방법의 이론 상 검출한계는  $2.4 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 매우 낮은 투습도를 측정할 수 있는 장점이 있지만 상대습도가 100%에 도달해야만 측정이 가능하고 방사성 물질을 사용한다는 단점이 있다.

이에 반해 수분의 양을 직접 측정하지 않고 특정 물질과 수분의 반응 정도를 측정해 투습도를 분석하는 방법들이 있다. 가장 대표적인 방법은 calcium test이다[10,11]. Ca은 수분과의 반응성이 좋아 투습도 측정에 용이한 물질로 수분과 다음과 같은 산화반응이 일어난다.

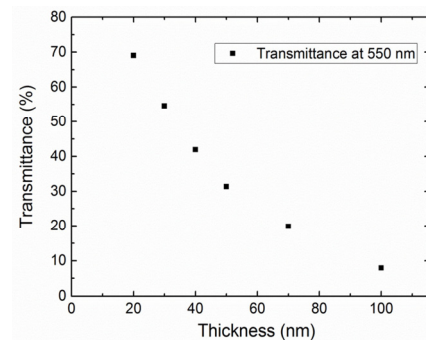


Ca(OH)<sub>2</sub>는 Ca과 다르게 투명하고 부도체의 특성을 가지고 있어 광학적인 측정과 전기적인 측정을 통하여 Ca의 산화 반응 정도를 측정할 수 있다. Ca이 수분과 반응하면 금속 박막의 두께가 얇아지고 반응이 진행될수록 투과도 측정 면적 안에서 투명한 면적이 넓어지면서 측정되는 광투과도가 시간에 따라 증가하게 된다. 산화가 완전히 끝날 때까지의 광투과도를 시간별로 측정하면 측정된 광투과도의 변화 속도로부터 측정하는 고분자 필름의 투습도를 상대적으로 분석할 수 있다[12,13]. 하지만 광학적인 측정 방법으로는 정량적인 투습도를 측정할 수 없고 투과도 측정 영역 안에서 투명해지는 위치가 불규칙적으로 발생하기 때문에 투습도 측정의 편차가 많이 발생할 수 있는 단점이 있다. 이에 반하여 전기적 측정법은 수분과 반응하는 Ca 박막의 저항을 실시간으로 측정하는 방법이다. 산화가 진행될수록 Ca 박막의 두께가 감소하기 때문에 두 전극 사이에서 기판방향으로 전류가 흐를 수 있는 박막의 단면적이 감소하게 되고 박막의 저항이 증가하는 속도를 측정하여 투습도를 정량적으로 측정하는 방법이다[10]. Ca 박막은 열증착기로 성막이 가능하고 박막의 저항 측정을 위한 전극 패턴도 간단해서 소규모 연구 그룹에서 낮은 투습도를 측정하기에 유용한 방법이다. 하지만 일반적인 유기 전자 소자의 제작에 사용되는 Ag나 Al 증착 챔버에서 Ca를 증착하는 경우 챔버 내벽에 증착된 Ca가 챔버 사용 간에 산화되면서 그 위에 증착된 Ag 및 Al 필름의 박리가 심하게 발생한다. 이런 공정상의 문제는 Ca test를 사용하여 기판의 투습도를 측정하는 연구 그룹에서 현실적으로 당면하는 문제이고 필름의 낮은 투습도를 손쉽게 측정할 수 있는 Ca test가 널리 사용되지 못하는 이유이기도 하다.

본 연구에서는 Yb 박막의 광학적, 전기적인 분석을 진행하였고 박



(a)



(b)

Figure 2. (a) Transmittance spectra of Yb films with various thicknesses, (b) thickness dependence of transmittance at wavelength of 550 nm.

막의 산화속도를 실시간으로 측정하여 봉지막의 투습도를 분석하였다. Yb는 수분과 반응하면 광투과도 및 저항이 증가하는 특성을 보이면서도 Ca와 다르게 광투과도 측정 영역 내에서 균일한 광투과도 변화를 보였고, 저항의 변화도 실시간으로 측정되어 parylene과 aluminum nitride (AlN)로 이루어진 봉지막의 투습도를 성공적으로 분석하는데 사용되었다.

## 2. 실험

광투과도 및 저항 측정을 위한 소자는 acetone과 isopropyl alcohol로 세척된  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  크기의 유리 기판에 제작되었다. Ag와 Yb 박막은 텅스텐 보트를 사용하여 열증착기로 4~5 Å/s의 속도로 증착되었다. Ag 보조전극 및 Yb 박막은 웨도우 마스크를 사용하여  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ ,  $7 \times 12 \text{ mm}^2$ 의 면적으로 Figure 1과 같이 패턴 되어  $7 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 의 면적에서 접촉되었다. 투습도를 분석을 위한 고분자 필름은  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작되어 UV 경화성 레진(Nagase, XNR5570)과 내부에  $17 \times 17 \text{ mm}^2$  면적의 구멍을 가지는  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  크기의 관통형 유리기판을 통해 Yb 박막 위에 고정되었다. 제작된 소자의 광투과도 변화는 Perkin Elmer사의 Lambda 950 UV-vis-NIR spectrophotometer로 측정되었고 실시간 저항은 항온항습기 내부에서 McScience사의 OLED lifetime tester (M6000 PMX)로 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Yb는 OLED 소자의 전자주입용 음극 소재로 사용되는 란타넘족의 금속으로 박막에서 광투과 특성을 가지고 있어 20 nm 이하 두께의

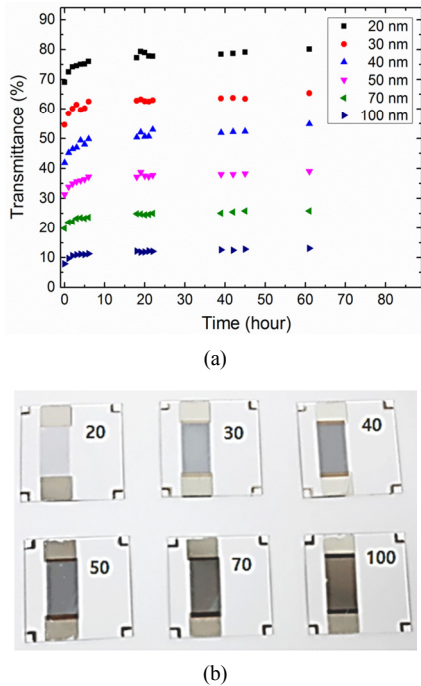


Figure 3. (a) Transmittance-Time characteristics for Yb films with various thicknesses (b) images of Yb films.

Ag와 적층하여 상부발광 OLED의 반투명 상부 금속 전극으로도 사용되고 있다[14]. Figure 2(a)는 다양한 Yb 필름의 두께에 따른 광투과도 스펙트럼이다. 모든 두께의 Yb 박막은 가시광선 영역에서 특정한 파장에서의 흡수가 없이 균일한 광투과도를 보였다. Figure 2(b)는 550 nm 파장에서의 광투과도를 두께별로 정리한 결과이다. Yb 박막의 두께에 따라 광투과도는 일정하게 감소하여 20 nm 두께의 70% 광투과도는 100 nm에서 10% 이하로 감소하였다.

Figure 3(a)는 온도 30 °C, 상대습도 90%의 항온항습 조건에서 보관된 다양한 두께의 Yb 박막의 광투과도가 보관시간에 따라 어떻게 변화하는지 보이고 있다. 소자들은 대기시간 동안 항온항습기 내부에서 보관되었고 광투과도 측정을 위해서 일반 대기 상태에 잠시 나와 UV-vis spectrophotometer로 분석되었다. 모든 두께의 Yb 박막은 최초 5 h 이내에 광투과도가 빠르게 증가하였고 일정 시간 이후에 완만히 증가하였다. 20 nm 두께의 Yb 박막의 경우 초기 투과도 70%에서 62 h 이후 80%까지 광투과도가 증가하였고 100 nm 두께의 경우는 같은 조건하에 9%에서 12%로 증가하였다. Figure 3(b)는 시간에 따른 광투과도 측정 이후의 소자 이미지이다. Ca 박막의 경우 산화가 진행되면 그 속도가 매우 빠르기 때문에 박막의 특정 영역부터 반응이 완료되어 투명한 영역이 불규칙하게 먼저 형성되고 그 영역이 확장되며 전체 필름이 투명해진다[15]. 하지만 Yb 박막의 경우는 산화의 속도가 느린 단점을 가지고 있었으나 전체 필름의 면적에서 균일하게 일어나 광투과도 측정을 위한 spectrophotometer의 광조사 영역이 Yb 박막의 어느 곳에 조사되었는지 상관없이 일정한 측정이 가능할 수 있었다.

금속 박막은 박막 표면 및 결정립계에서의 산란 때문에 전자들의 이동이 어려워져 벌크 상태 금속과는 달리 더 큰 비저항을 가진다. 이러한 Fuchs-Sondheimer (FS) 효과는 박막의 두께가 얇아질수록 더 크게 나타나므로 비저항은 박막의 두께가 두꺼워 질수록 점점 작아지는 특징을 보이게 되고 일정한 두께 이상이 되면 벌크 상태의 금속 비저항과 같아지게 된다[16]. 박막의 비저항 특성은 공정 간의 진공도, 성

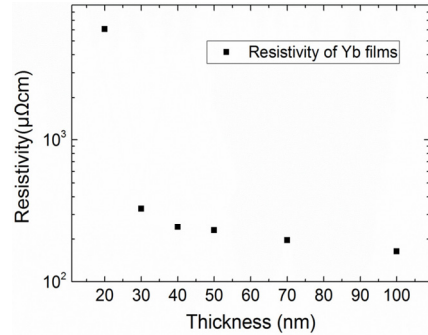
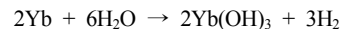


Figure 4. Thickness dependence of resistivity for Yb films.

막 속도, 기관 온도 등의 다양한 변수에 의해 좌우될 수 있다. M. A. Angadi의 연구결과에 따르면  $7.5 \times 10^{-7}$  및  $7.5 \times 10^{-6}$  Torr에서 성막된 Yb 박막의 경우 50 nm 이상의 두께에서 각각 55 및 90  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 최소값으로 비저항이 수렴하였다[17]. 또한 Yb의 성막 속도를 10.5 Å/s로 매우 빠르게 성막한 경우 20 nm의 최소 두께에서도 벌크 금속의 비저항을 가졌지만 3.5 Å/s의 일반적인 증착 속도로 공정을 진행한 박막의 경우는 FS 효과가 측정되었다. Figure 4는 Yb 박막의 두께에 따라 측정된 비저항 특성을 보여주고 있다. 본 실험에서는 Yb의 성막 공정이  $1.5 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도에서 5 Å/s의 속도로 진행되었다. 그 결과 성막된 Yb 박막의 비저항은 약 70 nm 이후의 두께에서 162  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값으로 수렴하였다.

이렇게 성막된 Yb 박막은 투습도 분석용 필름을 투과하여 침투한 수분과 반응하며 아래의 반응식과 같이 Yb(OH)<sub>3</sub>를 형성한다.



수분과의 반응은 Yb 박막의 상부 영역부터 진행되므로 Yb 필름이 산화되면 점차 두께가 얇아지게 되고 전류가 흐를 수 있는 채널의 단면적이 줄어들며 저항이 변하게 된다. 이를 통해 투습도를 측정하기 위해서는 아래의 식을 사용한다[10].

$$\text{WVTR}(\text{gm}^{-1}\text{day}^{-1}) = n\delta_{\text{Yb}}p \left( \frac{I_{\text{eff}}}{W} \right) \left( \frac{A_{\text{Yb}}}{A_{\text{sub}}} \right) \left( \frac{M_w}{M_{\text{Yb}}} \right) \left[ \frac{d(R^{-1})}{dT} \right]$$

- n : 반응계수(3)
- $\delta_{\text{Yb}}$  : Yb 비저항( $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )
- p : Yb 밀도( $6.9 \text{ g/cm}^3$ )
- $I_{\text{eff}}$  : Yb 패턴의 길이(12 mm)
- w : Yb 패턴의 폭(7 mm)
- $A_{\text{Yb}}$  : Yb 박막 면적( $84 \text{ mm}^2$ )
- $A_{\text{sub}}$  : 투습도 측정 샘플의 면적( $289 \text{ mm}^2$ )
- $M_w$  : 물 분자량(18 g/mol)
- $M_{\text{Yb}}$  : Yb 분자량(173 g/mol)
- $dR^{-1}/dt$  : 실시간 저항 변화율

Yb test를 통한 박막의 투습도 분석을 위하여 parylene-C와 AlN 박막을 적층한 박막 봉지 필름의 투습도 특성을 측정하였다. 내화학성과 방습성이 뛰어난 parylene은 기상 증착이 가능한 고분자로 용액공정으로 성막하는 고분자 필름에 비하여 편축이 적고 침투성이 좋아 유기 적층형 박막봉지 공정 및 기관 재료로 연구되는 물질이다[14,18].

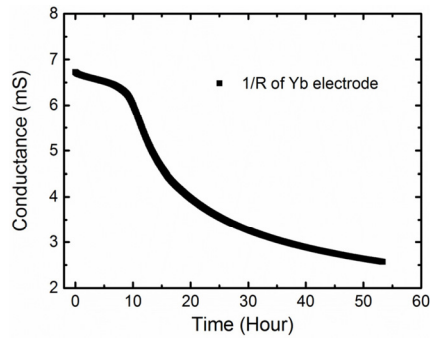


Figure 5. Conductance-Time characteristics of Yb film encapsulated with Parylene/AlN multi layers.

본 실험에서 사용된 parylene은 다이머 상태의 원재료를 240 °C의 온도로 기화시킨 후 700 °C의 온도에서 라디칼 형태의 모노머로 분리하고 성막 챔버로 이동시켜 상온의 기판 표면에서 경화시키는 W. F. Gorham 방식으로 성막 되었다[19]. AlN 박막은 parylene과 일체형 챔버로 구현된 reactive RF magnetron sputter를 사용하여 증착되었다. 공정 전 1.4 mTorr의 조건에서 15.6/4.6 sccm의 N<sub>2</sub>/Ar 유량을 공급하여 20 mTorr의 공정 진공도를 유지하였다. 99.999% 순도의 Al 타겟은 공급된 N<sub>2</sub>와 반응하여 AlN를 형성하였다. Yb를 이용한 투습도 분석을 위하여 PEN 기판 위에 parylene (6 μm)/AlN (80 nm)/parylene (300 nm)/AlN (80 nm)/parylene (300 nm)/AlN (80 nm) 구조의 박막 봉지 필름을 성막 하였다. Figure 5는 이 박막 봉지 필름의 투습도 분석을 위하여 Yb 전극의 시간에 따른 저항 변화 특성을 측정된 결과이다. 30 °C의 온도 및 90%의 상대습도 조건에서 측정된 Yb 박막(25 nm)의 저항은 측정 초기 149 Ω에서 시작하여 53 h 후 396 Ω까지 증가하였다. 위의 식으로 계산된 박막 봉지 필름의 투습도는 측정시간 동안 평균  $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 측정되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자 필름의 투습도 분석을 위한 Yb test를 제안하였다. Yb 박막은 기존에 투습도 측정을 위하여 사용되던 Ca 박막과 같이 수분과 반응하여 투과도 및 저항이 실시간으로 변화하는 특성을 보였다. 시간에 따른 저항 측정을 통하여 박막 봉지 필름의 투습도를 측정결과  $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투습도를 성공적으로 측정할 수 있었다. 이로써 그동안 Ca 성막 공정상의 어려움으로 제한되었던 소형 실험실 규모의 투습도 측정 연구를 보다 쉽게 할 수 있는 가능성을 제시하였다.

#### 감 사

본 연구는 2016년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원 및 연구재단에서 지원하는 2016년도 이공학 개인기초연구지원사업(NRF- 2016 RID1A1B03934879)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### References

1. J.-H. Lee and J.-J. Kim, Interfacial doping for efficient charge injection in organic semiconductors, *Physica Status Solidi A*, **209**, 1399-1413 (2012).

2. H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices, *Science*, **283**, 1900-1902 (1999).
3. R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.*, **104**, 014510 (2008).
4. J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: A review, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 034001 (2011).
5. N. Inagaki, V. Cech, K. Narushima, and Y. Takechi, Oxygen and water vapor gas barrier poly(ethylene naphthalate) films by deposition of SiOx plasma polymers from mixture of tetramethoxysilane and oxygen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 915-925 (2007).
6. M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Müller-Meskamp, K. Leo, and M. Riede, The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **97**, 102-108 (2012).
7. P. E. Burrows, Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays, *Displays*, **22**, 65-69 (2001).
8. Mocon, Inc., Aquatran Model 3, <http://www.mocon.com/>.
9. R. Dunkel, R. Bujas, A. Klein, and V. Horndt, Method of measuring ultralow water vapor permeation for OLED displays, *Proc. IEEE*, **93**, 1478-1482 (2005).
10. M. D. Kempe, M. O. Reese, and A. A. Dameron, Evaluation of the sensitivity limits of water vapor transmission rate measurements using electrical calcium test, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 025109 (2013).
11. S. Schubert, H. Klumbies, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Critical calcium test for moisture barrier evaluation for organic devices, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 094101 (2011).
12. T. W. Kim, M. Yan, A. G. Erlat, P. A. McConnelee, M. Pellow, J. Deluca, T. P. Feist, A. R. Duggal, and M. Schaeckens, Transparent hybrid inorganic/organic barrier coatings for plastic organic light-emitting diode substrates, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23**, 971-977 (2005).
13. R. S. Kumar, M. Auch, E. Ou, G. Ewald, and C. S. Jin, Low moisture permeation measurement through polymer substrates for organic light emitting devices, *Thin Solid Films*, **417**, 120-126 (2002).
14. J.-H. Lee and A. Kim, Structural and thermal characteristics of the fast-deposited parylene substrate for ultra-thin organic light emitting diodes, *Org. Electron.*, **47**, 147-151 (2017).
15. J. A. Bertrand and S. M. George, Evaluating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown directly on Ca films using atomic layer deposition techniques, *J. Vac. Sci. Technol.*, **31**, 01A122 (2013).
16. J.-W. Lim, K. Mimura, and M. Isshiki, Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition, *Appl. Surf. Sci.*, **217**, 95-99 (2003).
17. M. A. Angadi and P. V. Ashrit, The effect of deposition parameters on the electrical properties of thin ytterbium films, *Physica Status Solidi A*, **77**, 685-692 (1983).
18. A. Hogg, T. Aellen, S. Uhl, B. Graf, H. Keppner, Y. Tardy, and J. Burger, Ultra-thin layer packaging for implantable electronic devices, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 075001 (2013).
19. G.-R. Yang, S. Ganguli, J. Karcz, W. N. Gill, and T.-M. Lu, High deposition rate parylene films, *J. Cryst. Growth*, **183**, 385-390 (1998).