

OLED의 Encapsulation을 위한 CVC Reactor의 Characterization

이종승, 여석기, 송민철, 윤인수, 박진호*
 영남대학교 응용화학공학과
 (chpark@yumail.ac.kr*)

Characterization of CVC Reactor for OLED Encapsulation

Jongseung Lee, Seokki Yeo, Minchul Song, Insu Yoon, Chinho Park*
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University
 (chpark@yumail.ac.kr*)

서론

1987년 이후 C.W. Tang 과 S.A. VanSlyke 등에 의해 유기 박막을 이용한 다층 구조의 소자가 개발되면서부터 유기물을 이용한 발광소자는 빠른 속도로 발전하였다[1]. 현재 국내에서는 “삼성 SDI”가 유기발광소자를 양산하고 있으나 상업적으로 더욱 널리 이용되기 위해서는 발광효율의 향상과 수명(lifetime) 문제를 해결해야 한다. Doping을 이용하거나 [2], 정공수송층(hole injection layer)의 삽입[3], 소자의 전처리[4] 등을 통해서 소자의 성능을 향상시키기 위한 연구들이 계속해서 이루어졌다. 최근에는 삼중항 상태의 여기자가 인광을 통해 빛을 내는 원리를 이용하여 소자의 발광효율을 비약적으로 향상시킨 연구결과가 발표되었다.

유기발광소자의 수명은 수분, 산소 및 기타 오염물 등에 크게 영향을 받아 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 상용화가 가능한 소자를 제작하기 위해서 encapsulation 기술은 매우 중요하다. 여러 종류의 encapsulation 기술들이 발표되었으며 현재는 inert한 분위기에서 BaO나 CaO와 같은 흡습제를 부착한 금속판(metal can)을 이용한 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법을 이용할 경우, 소자의 두께가 두꺼워지고, flexible한 유기발광소자를 만들지 못하는 단점이 있다. 따라서 이런 문제점을 해결하기 위해서 다른 encapsulation 기술이 필요하게 되었다. 대표적인 기술로서 낮은 유전율, 수분 및 산소의 낮은 투과도 그리고 미세한 틈을 pinhole의 생성없이 코팅할 수 있는 등 여러 가지 장점이있는 Parylene-N 박막을 OLED의 encapsulation 기술로 사용하는 방법이 보고되었다[5].

이론

1966년 Gorham은 [2.2]paracyclophane을 전구체로 이용하여 실온 이하의 저온에서 투명한 Parylene 박막을 기상증착 하는 방법을 발표하였다[6]. 고체 상태인 dimer는 승화되어 600 °C 이상의 온도에서 monomer인 *p*-xylylene(II)으로 열분해가 일어나게 된다. 열분해된 monomer는 30 °C 이하인 deposition zone에 있는 substrate 위에서 poly-*p*-xylylene 고분자 박막을 형성한다.

Parylene은 치환기에 따라 몇 가지 유도체로 나뉘어 진다. Parylene-N은 전기적 특성이 매우 좋은 물질로 dielectric strength가 좋기 때문에 면 및 체적 저항이 매우 높고, 온

도에 따라 전기적인 특성이 잘 변화하지 않는 성질을 가진다. Parylene-C는 가장 일반적으로 사용되는 물질로 습기와 질소 및 산소와 같은 가스의 투과성이 매우 낮으며, 전기적 특성 역시 매우 좋다. Parylene-D는 150 °C 이상의 고온에서 온도 특성이 특히 좋으며, 두개의 Cl기가 benzene ring 양쪽에 붙어 있기 때문에 화학적 내식성이 좋은 성질을 가진다.

Chemical vapor condensation (CVC) 기술을 이용하여 행해진 예비실험에서 encapsulation 된 OLED가 non-encapsulation OLED에 비해 수명이 2-3배 증가함을 확인할 수 있었다[7]. 그러나 Parylene-N 박막이 증착되는 과정에서 dimer-cracking furnace의 outlet과 substrate 사이에서 예상치 못한 반응물 손실로 인하여 증착속도가 감소하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 이를 해결하기 위해서 기존의 CVC 반응기를 Modification하였다.

실험

본 연구에서 ITO(7.5 Ω /□)를 TCE, acetone, methanol 순으로 초음파세척을 각각 10분씩 상온에서 행하였다. 각 유기용매로 기관의 유기물 및 particle을 완전히 제거한 ITO glass는 세정한 후에 N₂ gas로 blowing하여 건조시킨 후 chemical vapor condensation(CVC) system으로 이동한다. Deposition chamber의 진공도는 10⁻² Torr이하로 유지한다. bubbler안에 담겨져 있는 전구체([2.2]paracyclophane)는 90 °C 이상에서 승화되어 carrier gas(He)에 의해서 dimer-cracking furnace로 이동한다. dimer-cracking furnace로 유입된 dimer는 furnace에서 p-xylylene monomer로 열분해되어 deposition chamber로 유입된다. 유입된 monomer는 substrate 표면에서 고분자박막을 형성한다.

Parylene-N 박막 증착을 위한 CVC system의 modification은 두 차례에 걸쳐서 행하였다. 1 차 modification은 dimer-cracking furnace의 outlet과 substrate 사이의 거리를 줄임으로서 기존의 장비에서 문제점으로 지적 된 반응물의 손실을 최소화하여 증착 속도를 증가시키는 방향으로 진행되었다. 그러나 modification후에 증착속도의 증가는 관찰할 수 있었지만 하나의 outlet을 가진 tube를 사용하여 증착된 Parylene-N 박막의 uniformity가 좋지 않았다. 따라서 2 차 modification에서는 Parylene-N 박막의 uniformity를 향상시키는 방향으로 진행하였다. 전구체의 승화에는 영향을 주지 않으면서 carrier gas의 유속을 변화시키기 위해서 dilution carrier gas line을 하나 더 추가 하였다. Tube는 기존의 tube 대신에 tube outlet에 cap을 씌우고 substrate을 향하는 많은 작은 구멍을 가진 tube로 만들었다. 즉 샤워기 형태의 tube를 제작하였다. parylene-N 박막 두께는 표면단차측정기인 α -step profilometer (VEECO, Dektak3)를 이용하여 측정하였으며 morphology의 경우는 SEM, AFM을 통하여 분석하였다.

결과 및 토론

본 연구는 기존의 Poly-p-xylylene 증착장비인 CVC system을 새로운 modification 한 후에 Parylene 박막증착속도를 측정 비교하였다. Parylene 박막증착의 기준 조건은 예비 실험 조건을 기본으로 하였으며 다음과 같다. 전구체가 담겨있는 bubbler로 향하는 carrier gas의 유량(F_{He})은 50 sccm, dimer 열분해 온도(T_p)는 660 °C, deposition chamber 압력(P)은 0.5 Torr로 하였다. Precursor 승화 온도(T_s), 증착온도(T_d)는 90 °C ≤ T_s ≤ 110 °C, -7 °C ≤ T_d ≤ 15 °C 범위에서 실험하였다. 위의 결과들은 Fig. 1, Fig. 2에서 볼 수 있다.

CVC system의 1차 modification 후에 deposition rate는 평균적으로 2배 이상 증가하였다. Dimer-cracking furnace outlet과 substrate 사이의 거리가 짧아지면서 반응물을

residence time 줄어들어 반응물의 손실을 줄였기 때문이라 짐작된다. 그러나 증착속도는 증가하였지만 Parlene 박막이 고르게 형성되지 않아 uniformity가 좋지 않음을 확인할 수 있었다.

2차 Modification을 한 이후 total gas flow rate(F_T)과 chamber 압력(P)을 최적의 증착 조건을 찾기 위해서 각각 $75 \text{ sccm} \leq F_T \leq 200 \text{ sccm}$, $0.5 \text{ Torr} \leq P \leq 2 \text{ Torr}$ 로 변화시켰다. Fig. 3, Fig. 4에서 그 결과를 볼 수 있다. Total flow rate는 고정된 F_{He} 의 값과 2차 modification때 첨가된 dilution carrier gas의 flow rate의 값을 합한 값이다. Fig. 3에서는 Total flow rate변화에 따른 증착속도와 uniformity의 변화를 보여주고 있다. F_T 가 증가함에 따라 증착속도와 uniformity가 감소함을 볼 수 있다. Monomer의 분압이 줄어들기 때문이라 생각된다. 또 한 우리는 Fig. 4를 통하여 deposition chamber의 압력이 2 Torr일때 증착속도는 $202 \text{ \AA}/\text{min}$, uniformity는 18.3%임을 확인할 수 있다. 증착속도는 deposition chamber 압력이 1.5 Torr에서 가장 좋았으나 표면의 막질이 너무 좋지 않았으며 반면 deposition chamber 압력이 2.0 Torr일때 증착속도 및 uniformity에서 최적의 결과를 얻었다.

Fig. 5의 Parylene-N 박막의 SEM 사진은 표면에 pinhole이 없는 밀집된 박막을 보여주고 있다.

두 차례에 걸친 CVC system의 Modification 결과 OLED의 encapsulation을 위한 Parylene-N 박막의 증착 속도와 uniformity가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 1차 Modification을 통해서 Dimer-Cracking furan과 substrate의 거리를 줄임으로서 반응물이 라인 외벽에 증착하여 발생하는 손실을 줄여 증착속도를 증가시켰다. 또 한 2차 Modification에서는 substrate를 향한 여러개의 작은 outlet을 가진 tube를 사용하여 uniformity 향상시켰다. 두 차례에 걸친 CVC system의 modification을 통하여 기존의 system보다 증착속도는 2-3배 증가함을 볼 수 있었으며 uniformity 역시 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 과학재단 특정연구과제 분야(과제번호: 1999-1-307-003-3)지원 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Tang, C.W. and VanSlyke, S.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
2. Tang, C.W., VanSlyke, S.A. and Chen, C.H.: *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
3. Shirota, Y., Kuwabara, Y., Inada, H., Wakimoto, T., Nakada, H., Yonemoto, Y., Kawami, S. and Imai K.: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807(1994)
4. Wu, C.C., Wu, C.I., Sturm, J.C. and Kahn, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348(1997)
5. Yamashita, K., Mori T. and Mizutani, T.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 740(2001)
6. W. F. Gorham,: *J. Polym. Eng. Sci.*, Part A-1, **4**, 3027(1966)
7. T. Lee, J. Lee and C. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 722(2002)

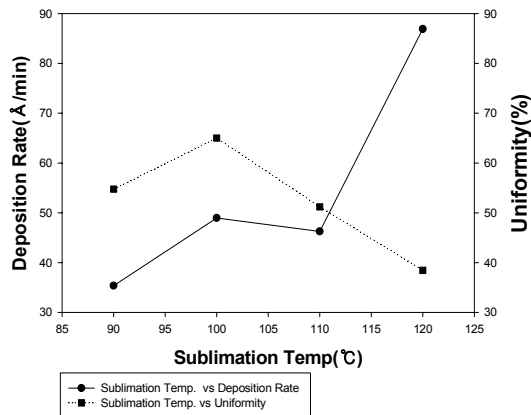


Fig. 1 Effect of precursor sublimation temperature on deposition rate (1st modification): $T_p = 660^\circ\text{C}$, $T_d = 1^\circ\text{C}$, $F_{\text{He}} = 50\text{ sccm}$, and $P = 0.5\text{ Torr}$

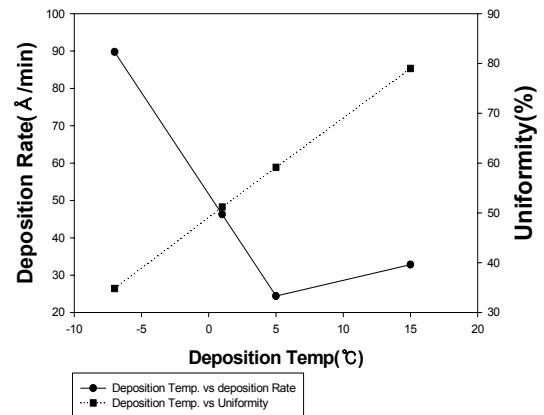


Fig. 2 Effect of deposition temperature on deposition rate (1st modification): $T_p = 660^\circ\text{C}$, $T_s = 110^\circ\text{C}$, $F_{\text{He}} = 50\text{ sccm}$, and $P = 0.5\text{ Torr}$

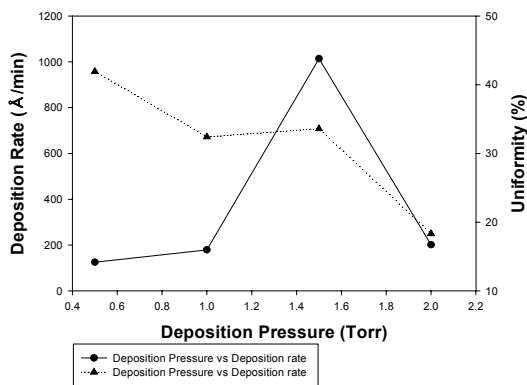


Fig. 3 Effect of deposition pressure on deposition rate (2nd modification): $T_p = 660^\circ\text{C}$, $T_s = 110^\circ\text{C}$, $T_d = 1^\circ\text{C}$, $F_{\text{He}} = 150\text{ sccm}$

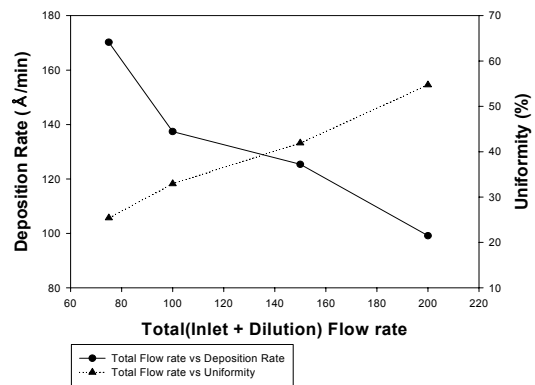


Fig. 4 Effect of total flow rate on deposition rate (2nd modification): $T_p = 660^\circ\text{C}$, $T_s = 110^\circ\text{C}$, $T_d = 1^\circ\text{C}$, $P = 0.5\text{ Torr}$

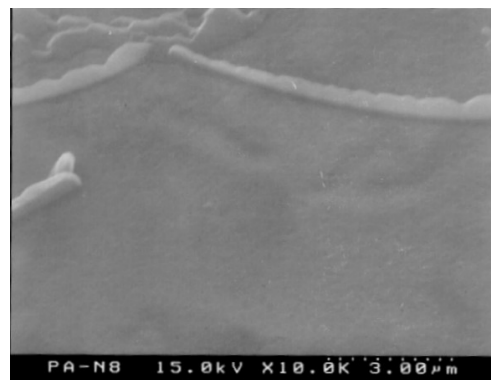


Fig 5 SEM photograph of the surface of deposition Praylene-N films