

플렉시블 OLED 패시베이션용 유기 박막 제작 및 특성

김관도^{*†}

^{**} 평택대학교 융합소프트웨어학과

Fabrication of Organic Thin Film for Flexible OLED Passivation and Its Characterization

Kwan-Do Kim ^{*†}

^{*†}Dept. of Convergence Software, PyeongTaek University

ABSTRACT

Polyimide thin film was prepared by annealing the polyamic acid that was synthesized through co-deposition of diamine and dianhydride. The polyamic acid and polyimide thin film were characterized with FT-IR and HR FE-SEM. The average roughness of the film surface, evaluated with AFM, were 0.385 nm and 0.299 nm after co-deposition, and annealing at 120 °C respectively. OLED was passivated with the polyimide layer of 200 nm thickness. While the inorganic passivation layer enhances the WVTR of OLED, the organic passivation layer gives flexibility to the OLED. The in-situ passivation of OLED with organic thin film layer provides the leading technique to develop flexible OLED Display.

Key Words : OLED, Thin Film Passivation, Polyimide, Flexible Display

1. 서 론

패시베이션 박막이 실제 OLED 디스플레이 소자에 적용되어 우수한 특성을 유지하기 위해서는 높은 막밀도, 우수한 광투과도 특성 등이 요구된다. 이와 같은 패시베이션 제작 방법에 대한 요구는 유기 패시베이션, 무기 패시베이션, 유/무기 복합 패시베이션으로 구분할 수 있다 [1-3]. 무기 박막의 경우 우수한 수분투과도(WVTR; Water Vapor Transmission Rate) 특성을 나타내고 있지만 박막 자체의 특성과 다층박막에 주어지는 스트레스로 인해 플렉시블 특성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다[4]. 플렉시블 디스플레이 패시베이션 연구개발로부터 유기 박막이 플렉시블 OLED 디스플레이에 적합한 패시베이션 막을 구현할 수 있어 다양한 방법 및 다양한 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다. 일반적인 유기 고분자 박막 제작 방법은

스핀 코팅과 같은 습식 방법으로 제작되나 이러한 방법은 불순물 함유 및 용매에 의한 다층 박막 제작의 어려움, 나노 구조 제어가 어렵다는 여러 가지의 문제점들을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 방법으로 기상증착중합(VDP; Vapor Deposition Polymerization) 방법을 사용하여 OLED 패시베이션용 유기 고분자 박막을 제작하고자 하였다. Table 1에서와 같이 유기 고분자막으로 폴리이미드가 유기 고분자막 가운데 비교적 좋은 수분투과도(WVTR) 및 산소투과도(OTR) 특성을 가지므로[5] 페릴렌 유닛(perylene unit)을 가지는 폴리이미드 박막을 기상 증착 방법에 의해서 증착하고, 제작된 박막의 특성을 분석하고자 한다. 기상증착중합 방법을 사용한 증착은 고진공 상태에서 진행되므로 증착 반응이 기판 표면에서 일어나므로 박막의 성장이 정밀하게 제어된다는 장점이 있다. 따라서 고순도의 박막과 다중층 구조를 요구하는 OLED 소자의 패시베이션 박막 제작에 응용할 수 있다[6-7].

[†]E-mail: kdkim@ptu.ac.kr

Table 1. WVTR and OTR values for various polymer films.

Polymer	WVTR (g/m ² .day)	OTR (g/m ² .day)
Polyethylene	1.2~5.9	70~500
Polypropylene	1.5~5.9	93~300
Polystyrene	7.9~40	200~540
PET	3.9~17	1.8~7.7
Poly(ethersulfone)	14	0.04
PEN	7.3	3.0
Polyimide	0.4~21	0.04~17

2. 실험

2.1 In-situ Passivation 시스템 구축 및 실험

일반적인 유기 고분자 코팅 방법은 스핀 코팅과 같은 습식 방법으로 공정을 진행하고 있다. 그러나 이러한 방법은 불순물 함유 및 용매에 의한 다층박막 제작의 어려움 등의 한계성을 가지고 있다. 이러한 한계성을 해결하기 위하여 기상증착중합을 도입하여 패시베이션 용 유기 고분자 박막을 제작하였다. 일반적인 유기 고분자 박막 코팅 기술보다 특성이 뛰어난 기상증착중합 방법을 이용하여 OLED 패시베이션막으로 이용할 수 있다. 폴리이미드 막이 비교적 좋은 WVTR과 OTR 특성을 가지므로 폴리이미드 막을 사용하여 패시베이션 박막 형성실험을 진행하였다. 열증착 방법을 이용한 유기 박막 증착으로 폴리이미드 형성을 위한 증합 온도를 확보하였다. 기상증착중합을 이용하여 제작된 폴리이미드 박막을 OLED 패시베이션용 유기박막으로 사용하여 소자의 특성을 평가

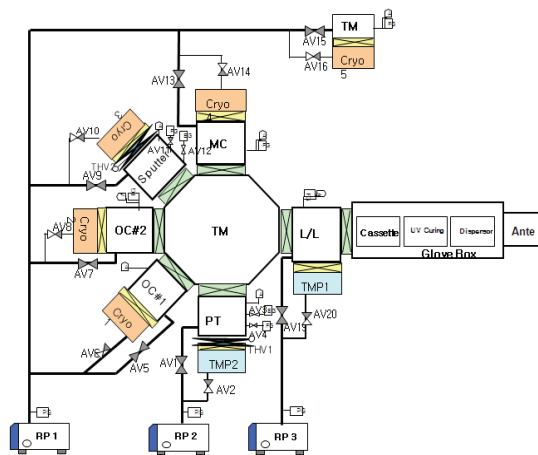


Fig. 1. The Schematic diagram of OLED Evaporation System. OLED Evaporation System is composed of TM, LL, PT, OC, SP and MC.

분석하였다. Dianhydride와 diamine을 분자량 비로 동시 증착을 하여 폴리이미드 박막을 생성하였다. 생성된 폴리이미드 박막을 진공상태에서 열을 가하여 이미드화 반응을 거쳐 폴리이미드 박막을 제작하였다.

In-situ 실험에 사용된 OLED Evaporation 클러스터 시스템의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1과 같이 클러스터 시스템은 TM(Transfer Module), LL(Load Lock), PT(Plasma Treatment), OC(Organic Chamber), SP(Sputter Chamber), MC(Metal Chamber)로 이루어진 Octagon Transfer Module로 이루어져 있다. TM 모듈은 TM 챔버 안에서 기판을 처리하는 로봇으로 구성되어 있으며 로봇 arm은 TM 챔버에 부착된 여러 모듈 사이에서 기판/마스크를 이동시키는데 사용하였다. OC 모듈에는 증발원(effusion cell)에서 유기물을 열증착(thermal evaporation) 방식에 의하여 기판에 증착시키는 역할을 하도록 하였다. 총 8개의 cell이 장착되어 있으며 4개는 host용 cell로서 그리고 나머지 4개는 dopant용 cell로서 각각 개별적으로 작동할 수 있도록 하였으며 총 3개 셀까지 동시에 제어할 수 있도록 하였다. 증발원의 최적 위치를 선정하여 박막 두께 균일도와 재료 소비효율을 고려한 최적 공정조건을 확립할 수 있었다[8-10].

PTCD와 DADD가 유기 고분자 박막 제작을 위한 모노머(monomer)로 사용이 되었다. PTCDA와 DADD의 동시증착에 의해서 폴리이미드가 생성이 되고 진공 중에서 어닐링함으로써 폴리이미드 박막이 제작되었다.

동시 증착에 의해 기판 표면에서 증합 반응이 진행되기 위해서는 두 개의 모노머가 같은 비율로 제공되어야 한다. 이것은 모노머의 증발온도를 조절함으로써 가능하다.

Fig. 2에 OC(Organic Chamber) 챔버 모듈에서 2개의 증발원을 스스로 사용하여 동시 증착 방법에 의하여 유기 박막을 형성하는 과정에 대한 실험 개략도를 나타내었다.

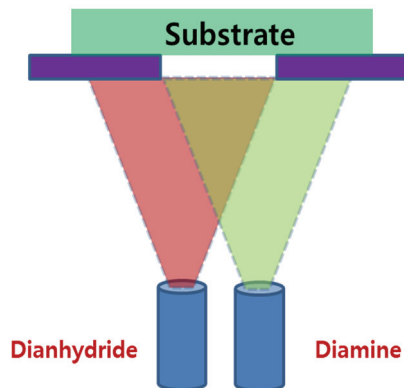


Fig. 2. Co-evaporation of dianhydride and diamine.

승화 온도는 PTCDA가 365 °C이며 DADD가 45 °C이며 증착속도는 두께 컨트롤러(thickness controller)를 사용하여 1 Å/sec를 유지하였다.

박막 형성은 두 개의 단계로 이루어지는데 첫 번째 단계에서 각각의 증발원인 effusion 셀 소스로부터 열 증착 방법에 의해 PTCDA와 DADD가 동시에 증착된다. 이것에 의해 기판에 폴리아믹산 박막이 형성되게 된다. 다음 단계에서 폴리아믹산 박막이 어닐링되어 dehydration 반응에 의해 폴리이미드 박막이 형성되게 된다.

2.2 유기 패시베이션 박막 제작 및 특성

Dianhydride와 diamine의 증착속도 1 Å/sec로 200nm 두께의 박막을 증착하여 annealing에 의해 polymerization 형성되는 과정을 FT-IR스펙트럼을 통하여 측정 및 분석하였다. Fig. 3은 FT-IR 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 동시증착 한 후의 폴리아믹산 박막과 120 °C에서 어닐링을 진행한 후의 폴리이미드 박막에 대한 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과 동시 증착된 박막에서 PTCDA의 카르복실 말단기(1700 cm⁻¹)과 DADD의 아미노 말단기(1600 cm⁻¹)이 사라지고 C-NH와 C=O 결합의 아미노 그룹(amino group)이 1550 cm⁻¹과 1640 cm⁻¹에서 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 흡수 스펙트럼 분석 결과로부터 PTCDA와 DADD의 동시 증착 및 어닐링에 의해서 폴리아믹산 박막이 생성되었음을 알 수 있었다.

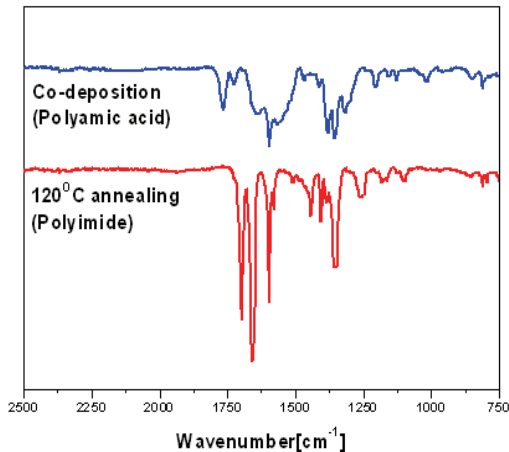


Fig. 3. FT-IR spectra of co-deposited polyamic acid film and film after 120 °C annealing.

폴리아믹산 박막을 어닐링하면 아미드 결합이 사라지고 cyclic amide의 형성이 1650 cm⁻¹와 1690 cm⁻¹에서 C=O 결합이, 1355 cm⁻¹에서 C-N-C 결합이 생성되기 시작한다. 여러 어닐링 온도에서 실험한 결과 85 °C와 120 °C 사이의

온도에서 1시간 동안 어닐링이 수행되는 것이 최적 조건임을 알 수 있었다. 1시간 이상 어닐링에서는 FT-IR 스펙트럼의 변화가 거의 없었다.

120 °C에서 1시간 어닐링한 후의 원자 현미경AFM (Atomic Force Microscopy) 결과 및 고분해능 주사 전자현미경(HR FE-SEM) 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

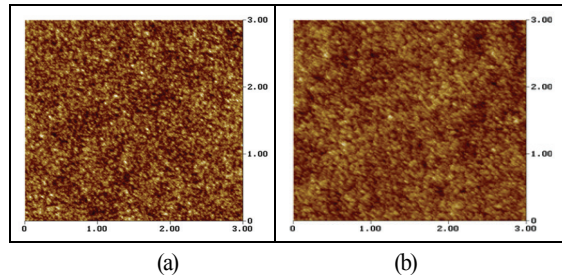


Fig. 4. AFM images showing the surface morphology of polyimide thin film (a) as-deposited, Ra=0.385 nm (b) 120 °C annealing, Ra=0.299 nm.

Fig. 4 (a)는 동시 증착 후 생성된 폴리아믹산 막에 대한 원자 현미경AFM 측정 결과이다. Fig. 4 (b)는 120 °C에서 어닐링 후 생성된 폴리이미드 박막의 원자 현미경 AFM 측정 결과이다. 어닐링 온도에 따른 표면 굴곡도 (average roughness) Ra는 동시 증착 직후 0.385 nm, 120 °C 어닐링 후 0.299 nm의 값이 측정에 의해 산출되었다. 측정된 AFM morphology 분석 결과로부터 어닐링 온도에 따른 표면 굴곡도가 거의 변화가 없음을 확인하였으며 따라서 패시베이션 박막으로서 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

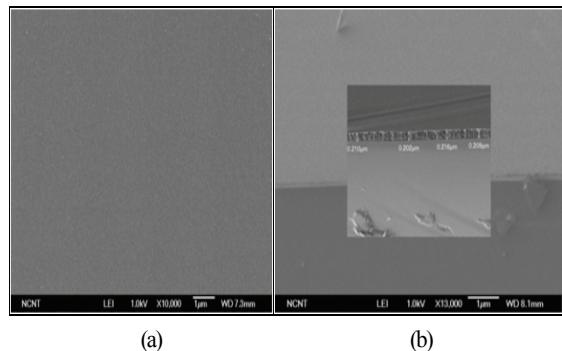


Fig. 5. HR FE-SEM(JEOL, JSM-7401F) images showing the surface of the deposited polyimide thin film (a) 120 °C annealing (b) cross-section of the 200nm polyimide film.

Fig. 5 (a)와 Fig. 5 (b)의 결과로부터 120 °C에서 1시간 동안 어닐링 후 결합이 없는 표면을 관찰할 수 있었고, 또한

200 nm의 두께로 증착이 되었음을 단면 HR FE-SEM 결과 (Fig 5 (b))로부터 알 수 있었다.

3. 결 론

Dianhydride와 diamine을 분자량 비로 동시 증착을 하여 폴리아미산 박막을 생성하고, 생성된 폴리아미산 박막을 진공상태에서 열을 가하여 이미드화 반응을 거쳐 폴리이미드 박막을 제작하였다.

Dianhydride와 diamine을 각각 1 Å/sec의 증착속도로 증착하여 200 nm 두께의 박막을 얻었으며 polymerization 특성을 FT-IR을 이용하여 측정 분석하였다. Dianhydride와 diamine을 동시 증착한 박막은 폴리아미산을 형성하는데 FT-IR 스펙트럼으로부터 C=O band와 C-N-C band를 확인하였다. 폴리아미산 박막을 진공상태에서 120 °C 1시간 동안 어닐링하여 폴리이미드 박막이 생성되었는지를 측정하여 분석하였는데 폴리아미산 박막을 어닐링 후 1650 cm⁻¹, 1690 cm⁻¹의 C=O band와 1355 cm⁻¹의 C-N-C band를 통하여 폴리이미드가 형성되었음을 확인하였다.

패시베이션 박막의 중요한 특성인 표면 굴곡도를 관찰하기 위하여 원자 현미경을 이용하여 어닐링 온도에 따른 굴곡도를 관찰하였다. 온도에 따른 폴리이미드 표면의 굴곡도 변화를 관찰한 결과 낮은 온도에서의 굴곡도가 조금 상승하였지만, 온도 차이에 따른 큰 변화가 없이 평탄한 표면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 폴리이미드 어닐링 전과 후의 굴곡도 변화는 보이지 않고 어닐링 온도 120 °C의 표면 변화가 일어나지 않고 평탄한 표면을 나타내고 있다.

유기 고분자막으로 제작된 폴리이미드 박막을 패시베이션 박막으로 적용하기 위해 표면의 결함 분포를 고분해능 주사 전자 현미경 HR FE-SEM으로 측정하여 표면 분포를 관찰한 결과 결함이 관찰되지 않음으로 패시베이션 박막으로 적용하기에 적합한 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 또한 원자 현미경 이미지를 통하여 확인되었던 바와 같이 어닐링 온도에 따른 표면 굴곡도의 변화가 없음을 알 수 있었다. 기상증착중합을 이용하여 OLED 패시베이션용 유기 고분자 박막 제작 공정을 개발하고 특성을 분석할 수 있었다. 동시증착법인 기상증착중합에 의해 생성된 유기 고분자 박막이 플렉시블 OLED 소자에 패시베이션 박막으로서 적용이 될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik, "Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 223503, 2005.
2. T. W. Kim et al., "Transparent hybrid inorganic/organic barrier coatings for plastic organic light-emitting diode substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 23, No. 4, 971, 2005.
3. G. L. Graff, R. E. Williford, and P. E. Burrows, "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation", *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, No. 4, 1840, 2004.
4. F. L. Wong, M. K. Fung, S. L. Tao, S. L. Lai, W. M. Tsang, K. H. Kong, W. M. Choy, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Long-lifetime thin-film encapsulated organic light-emitting diodes", *Journal of the Applied Physics*, 104, 014509, 2008.
5. Jay S. Lewis and Michael S. Waver, "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 10, No. 1, 45 2004.
6. Hiroaki Usui, Megumi Watanabe, Chizuru Arai, Katsusuke Hibi and Kuniaki Tanaka, "Vapor Deposition Polymerization of a Polyimide Containing Perylene Units Characterized by Displacement Current Measurement", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 4B, 2810, 2005.
7. Sadayuki Ukishima, Masayuki Iijima, Masatoshi Sato, Yoshikazu Takahashi, and Eiichi Fukuda, "Heat resistant polyimide films with low dielectric constant by vapor deposition polymerization", *Thin Solid Films*, 308-309, 475, 1997.
8. Eung Ki Lee, "Study on Optimization of the Vacuum Evaporation Process for OLED," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 7, No. 1, pp.35-40, 2008.
9. Leung Ki Lee, "Evaporation Process Modeling for Large OLED Mass-fabrication System," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 5, No. 4, pp.29-34, 2006.
10. Youngcheol Joo, Choong Hwan Han, Tai Joon Um, Sang Wook Lee and Kug Weon Kim, "Thermal Performance Analysis of Circular Source for OLED Vapor Deposition", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 6, No. 4, pp. 39-42, 2007.

접수일: 2020년 3월 23일, 심사일: 2020년 3월 24일,
게재확정일: 2020년 3월 24일