

Si₃N₄ 박막의 유기발광소자 수분침투 방지막으로의 응용

김창조^{1,2}, 신백균^{1,a}

¹ 인하대학교 전기공학부

² 아텍시스템 부설연구소

Application of Si₃N₄ Thin Film as a Humidity Protection Layer for Organic Light Emitting Diode

Chang Jo Kim^{1,2} and Paik-Kyun Shin^{1,a}

¹ School of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

² R&D Center, A-Tech System, Incheon 403-032, Korea

(Received March 25, 2010; Revised April 13, 2010; Accepted April 20, 2010)

Abstract: In this paper, we studied WVTR(water vapor transmission rate) properties of Si₃N₄ thin film that was deposited using TCP-CVD (transformer coupled plasma chemical vapor deposition) method for the possibility of OLED(organic light emitting diode) encapsulation. Considering the conventional OLED processing temperature limit of below 80°C, the Si₃N₄ thin films were deposited at room temperature. The Si₃N₄ thin films were prepared with the process conditions: SiH₄ and N₂, as reactive gases; working pressure below 15 mTorr; RF power for TCP below 500 W. Through MOCON test for WVTR, we analyzed water vapor permeation per day. We obtained that WVTR property below 6~0.05 gm/m²/day at process conditions. The best preparation condition for Si₃N₄ thin film to get the best WVTR property of 0.05 gm/m²/day were SiH₄:N₂ gas flow rate of 10:200 sccm, working pressure of 10 mTorr, working distance of 70 mm, TCP power of 500 W and film thickness of 200 nm, respectively. The proposed results indicates that the Si₃N₄ thin film could replace metal or glass as encapsulation for flexible OLED.

Keywords: TCP-CVD, Si₃N₄, OLED, WVTR, MOCON

1. 서 론

플렉시블 기판의 경우 기판의 두께가 0.3 mm이하의 경박형이 가능하며, 유리 기판에 비해 경량화가 가능하다. 또한 휘어지기 쉬운 특성을 가지고 있다. 플렉시블 기판이 디스플레이 기판으로서 요구되어지는 특성중 해결되어야 할 것은 디스플레이 제품의 구현후의 안정성 확보이다. 플렉시블 기판은 유리 기판에 비하여 기체투과방지 특성이 떨어지는데, 특히 수분 투과는 제품의 안정성에 매우 좋지 않은 영향을 미치기 때문에 제품 수명 증가를 위해서는 투습방지막이

매우 필수적이다.

플렉시블 디스플레이 구현을 위한 대표적인 소자인 OLED (organic light emitting diode)의 많은 연구가 이루어진 가운데, 응답속도 및 휘도 등에서 기존의 디스플레이보다 월등한 특성을 보유하고 있는 것으로 밝혀졌지만, 가장 취약한 단점은 수분에 의한 특성 저하로, 수분에 노출시에 dark spot등 품질이 악화된다는 것이다. 따라서 이러한 수분의 영향을 배제하기 위해 종래에는 금속 캔이나 글래스 캔을 사용하고, 캔 내부에 수분흡착포를 설치하였다. 하지만 이러한 금속이나 글래스 캔을 사용할 때의 단점은 OLED의 최대 장점중 하나인 휨 특성을 실현할 수 없다는 것

a. Corresponding author; shinsensor@inha.ac.kr

이다. 따라서 수분 침투를 차단하는 필름을 붙이는 방식이나, 박막 증착을 통해 해결하려는 실험들이 시도되었다 [1].

본 연구에서는 PPT 필름을 기판으로 사용함으로써 향후, 휨 특성이 있는 OLED의 실현 가능성을 확인하기 위해 박막 증착을 통해 수분 침투를 차단하고자 하였다. 사용된 박막은 Si_3N_4 로, Si_3N_4 는 플라즈마 내에서 SiH_4 와 N_2 가스 또는 NH_3 가스를 분해해서 화학반응을 통해 Si_3N_4 로 기판위에 증착시킬 수 있는데, 이러한 플라즈마를 발생시키는 방법에는 CVD 방식이 유리하며, CVD는 일반적으로 사용하는 PE(plasma enhanced)CVD 방식과 고밀도 이온을 형성하는 TCP(transformer coupled plasma)-CVD 또는 ICP(inductively coupled plasma)-CVD 두가지로 크게 나눌 수 있다. 일반적인 PECVD의 경우 이온화율이 낮아 ($\sim 10^9/\text{cm}^3$) 치밀한 막을 성장시키기 위해 350°C 이상의 기판 온도가 필요하다. 반면, TCP-CVD의 경우, 높은 이온밀도($\sim 10^{12}/\text{cm}^3$)로 인해 저온에서도 치밀한 막을 증착시킬 수 있어 OLED처럼 온도의 제한이 있는 경우 매우 적합한 프로세스로 생각할 수 있다 [2-5].

앞서 기술한 바와 같이 OLED의 경우 고온의 공정을 겪을 수 없고, 또한 필름을 기판으로 사용하는 경우 일반적으로 사용하는 PPT 재질의 경우 필름의 열변형으로 인해 공정 중 온도가 150°C 이상이 되면 온도의 영향 때문에 기판의 역할이 불가능하여 사용할 수 없다. 더욱이 Si_3N_4 박막의 경우 OLED가 증착된 기판을 사용하게 되므로, 온도에 대한 제약조건은 더욱 까다로운 편이다. 따라서 기판의 하부에 냉각수를 유입시킬 수 있도록 하였고, 공정 중 온도를 상온으로 일정하게 유지하도록 하여 박막을 제작하였다.

본 논문의 목적은 유기발광소자의 신뢰성 향상과 유기물로의 수분침투를 방지하는 투습방지막을 개발하는 것이다. 이를 위해 TCP-CVD 장비를 사용하여 제작된 Si_3N_4 박막의 최적의 공정조건을 도출하였고, PPT 필름 위에 최적의 공정조건에서 제작된 Si_3N_4 박막을 증착한 후, MOCON 테스트를 실시하여 투습량을 측정하였다.

2. 실험

2.1 TCP-CVD

그림 1에 Si_3N_4 박막 제작에 사용한 TCP-CVD 장비의 모식도를 나타내었고, 표 1에 전반적인 공정 조건

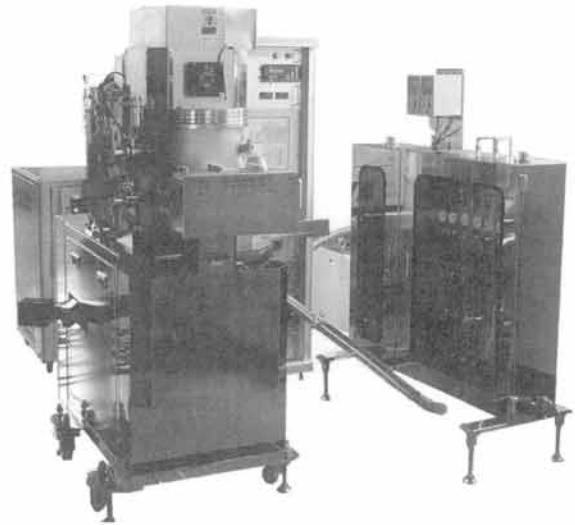


Fig. 1. EL-PECVD Lab-100 made in A-Tech System.

을 나타내었다. 본 실험에 사용된 TCP-CVD 장비는 아텍시스템(EL-PECVD Lab-100)에서 제작된 장비로, $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 사이즈의 기판을 사용할 수 있으며, 핀 얼라인 타입의 로드락 챔버가 장착되어 있어 진공을 파괴하지 않고 시편의 교체를 쉽게 할 수 있도록 제작되었다.

이를 활용하여 Si_3N_4 박막을 증착하였다. Si_3N_4 박막의 특성은 공정 조건을 달리하여, 공정 조건에 따라 증착된 막의 투과도와 굴절률을 측정하여 특성화하였으며, 이후 가장 적합한 특성을 보인 증착조건의 막을 통해 수분침투량(water vapor transmission rate, WVTR)과 응력을 측정하였다. 반응에 참여하는 가스의 종류 중, 질소의 유량에 대한 증착율 및 투과도 등의 영향을 확인하기 위하여 SiH_4 은 10 sccm으로 고정하고, N_2 는 100~400 sccm으로 변화시켰다. TCP 용 파워는 500 W로 고정하고, 기판에 인가되는 바이어스를 RF 0~100 W 까지 인가하여 바이어스 파워가 Si_3N_4 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 플라즈마의 가장 효율적인 고밀도 영역을 확인하기 위해 TCP 소스와 기판사이의 거리를 70~250 mm로 변화시켜 막의 특성 분석을 통해 가장 적정한 공정 거리를 설정하였다. 공정이 진행되는 동안의 반응챔버 내부의 공정압력은 10~15 mTorr 범위 내에서 유지하도록 하였다. SiH_4 및 N_2 는 작은 홀이 있는 원형의 gas showerhead를 통하여 TCP 소스 근처에 유입되며, 높은 에너지를 지닌 플라즈마에 의해 분해되어 증착이 이루어진다.

Table 1. Process conditions for Si₃N₄ thin film deposition.

Process		Condition
Power	Source	100 W / 13.56 MHz
	Bias	≤ 60 W / 13.56 MHz
Gas	SiH ₄	10 sccm
	O ₂	< 500 sccm
Cooling		water
Substrate		Glass, Si wafer(p-100), PPT film
Distance of source and substrate		70~250 mm

Table 2. Demanded specification for encapsulation film.

항목	Specification of humidity protection layer for OLED.
Uniformity	≤ ±3%
Process temperature	≤ 80℃
WVTR	~0.1 gm/m ² /day
Transmittance	>80% @ 550 nm
Reflective index	≥1.8
Deposition rate	>20 nm/min

2.2 Si₃N₄ 박막의 특성

본 실험에서 얻고자 하는 박막의 세부사항은 표 2에 나타내었다. 본 실험을 통해 고밀도박막의 형성을 목적으로 하여 수분침투량에 대한 특성을 확인하고자 하였으며, 공정조건에 대해 증착된 막의 굴절률 및 투과도를 측정하였다.

증착된 박막의 굴절률 및 증착율 특성은 UV visible (UV-1650 PC, SHIMADZU사)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 거리에 따른 증착율의 변화

그림 2는 TCP 소스와 기판 사이의 거리 변화에 따른 증착율을 측정된 결과이다. 소스와 기판 사이의 거리가 70~80 mm 사이에서 가장 높은 증착율을 보이고 있으며, 소스와 기판 사이의 거리가 100 mm를 넘어서면서 급격한 증착율의 감소를 보였다. 이는 TCP 소스로부터 발생한 플라즈마의 고밀도 영역이 TCP

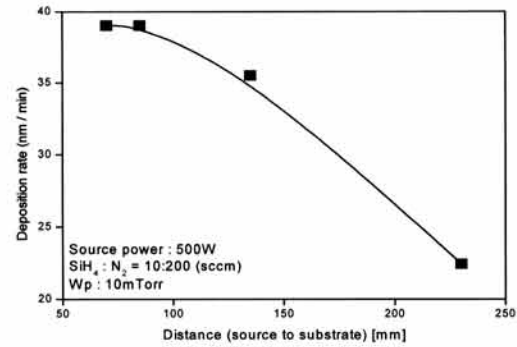


Fig. 2. Deposition rate of Si₃N₄ thin film with distance of source and substrate.

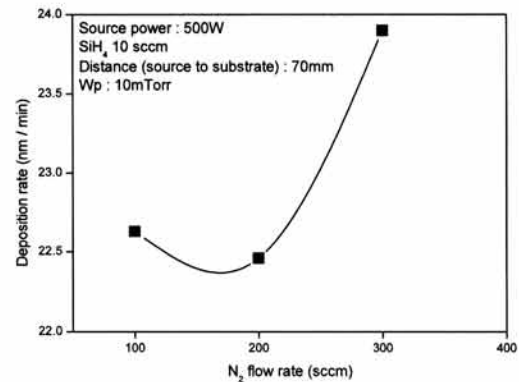


Fig. 3. Deposition rate of Si₃N₄ thin film with N₂ flow rate.

소스로부터 70~80 mm 사이에 존재함을 보여주는 결과로 판단되며, 거리가 멀어질수록 플라즈마의 밀도가 낮아져 증착율에 기여하지 못함을 쉽게 예측할 수 있었다. 본 실험결과를 통해 TCP 소스와 기판간의 거리는 70 mm로 고정하였다.

3.2 N₂ 유량에 따른 증착율의 변화

그림 3은 SiH₄=10 sccm으로 고정하고, N₂=100~300 sccm로 변화시켜가며 N₂ 유량의 변화에 따라 증착된 박막의 증착율을 분석한 결과이다. TCP 파워는 500 W를 사용하였다. Si₃N₄의 증착율은 N₂ 유량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 특이한 점은 N₂ 유량이 200 sccm에서 300 sccm으로 변화되었을 때, 증착율의 변화를 크게 보였다는 점이다.

위 결과에 의하면, 질소가 사용되는 공정에서의 플라즈마 밀도는 질소의 양에 따라 증가한다고 생각할 수 있다. 하지만, N₂ 유량이 100 sccm에서 200 sccm으로 증가하는 구간에서는 매우 근소한 증착율의 감소가 있었다. SiH₄의 유량을 10 sccm고정시킨 상태에서, 질소 유량의 증가에 따라 플라즈마 밀도가 증가하면서 막 내부에 Si 성분이 증가하게 되어 증착율이 증가했을 것이라고 예측하기는 어려운 상황인데, 이는 그림 4에서 나타난 것처럼 질소유량이 증가할수록 굴절률이 감소하기 때문이며, 이 굴절률의 감소는 오히려 막 내부에 질소 성분이 더 많아지기 때문으로 생각된다.

따라서 N₂ 유량 100 sccm이 유입된 Si₃N₄ 박막이 200 sccm 유입된 것보다 굴절률이 높을 것이라는 것은 예측할 수 있으며, 이 경우는 Si 성분이 더 많기 때문에 증착율이 근소하게 높을 수 있을 것으로 보이며, 200 sccm 이상의 질소 유량에서는 막 내에 과다하게 포함되는 질소의 영향으로 증착율은 증가하는 것으로 보이나, 바람직하지 못한 특성의 막이 형성되는 것으로 생각된다. 이와 같이 Si₃N₄ 박막의 증착율에 영향을 미치는 질소 유량을 고려해 볼 때, Si 성분의 증가에 대한 영향과 질소 성분의 과포화에 의해 영향을 미치는 어떤 임계 유량을 가지고 있는 것으로 생각된다.

3.3 N₂ 유량에 따른 굴절률의 변화

그림 4는 SiH₄=10 sccm으로 고정하고, N₂=100~300 sccm로 변화시켜가며 N₂ 유량의 변화에 따라 증착된 박막의 굴절률을 분석한 결과이다. N₂ 유량이 증가함에 따라 점차적으로 굴절률이 작아지는데, 이것은 증착된 Si₃N₄가 질소가 과포함되면서 발생하는 현상으로 쉽게 예측할 수 있었다. 정상적인 경우라면, Si₃N₄ 박막의 굴절률은 2.0 정도의 값을 가져야 하나, 이 경우 투과도가 80% 이하로 감소되는 문제가 있어, 디스플레이에 적용하는 특성을 보이기 위해 1.8 부근의 굴절률로 제어되도록 하였다.

각 조건에서의 투과도를 측정된 결과를 표 3에 나타내었다. 이 결과에 따르면, 굴절률이 커질수록 투과도는 550 nm 파장에서 점차 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 증착막 내부의 금속함량 증가가 굴절률을 증가시키는 경향을 보이므로, 막 내부의 금속함량 증가에 따른 투과도 감소현상으로 판단되었다.

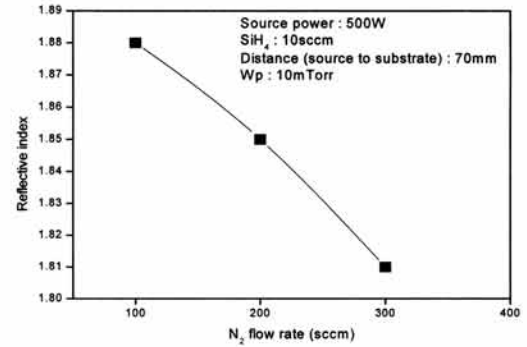


Fig. 4. Refractive index of Si₃N₄ thin films with N₂ flow rate.

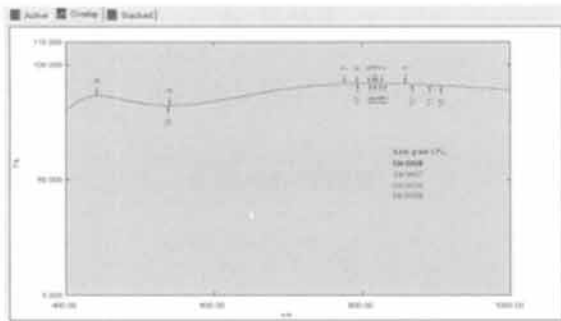
Table 3. A result of transmittance with N₂ flow rate.

SiH ₄ (sccm)	N ₂ (sccm)	T(%)	Refractive index
10	100	80	1.88
10	200	82	1.85
10	300	89.5	1.81

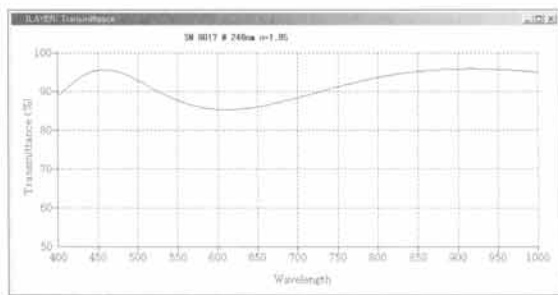
파장에 따른 투과율의 측정결과를 *Macleod* 라는 광학설계 프로그램을 활용하여 시뮬레이션 하였다. 이를 위해 측정된 막의 굴절률과 두께를 입력하였고, 투과도 및 반사도에 대한 시뮬레이션 값을 300~1,000 nm의 파장대역에 대한 결과를 얻었다. 각각의 입력 값에 해당하는 투과도에 대한 시뮬레이션을 진행해본 결과 1.85의 굴절률을 보인 N₂ 유량 200 sccm의 증착막이 가장 정확히 일치하는 결과를 보였다. 따라서 이후 실험에 대해서는 N₂ 유량을 200 sccm으로 고정하였으며, 그림 5에 시뮬레이션 결과를 나타내었다.

3.4 Bias 파워에 따른 증착율의 변화

그림 6에 기관에 인가한 bias 파워의 크기를 변화시켜가며 증착된 Si₃N₄ 박막의 증착율을 측정된 결과를 나타내었다. Bias가 인가된 경우, 증착율은 그렇지 않은 경우보다 증가된 상태를 보였다. 이는 반응에 참여하지 않은 잉여 가스들이 bias 파워에 의해 분해되어 재 증착됨으로써 증착율에 영향을 준 것으로 판단된다. 대체로 bias 파워를 인가한 실험에서 bias 파워가 어느 시점 이상 증가하게 되면 증착보다는 식각에 기여함으로써 점차 증착율이 감소하는 경향을 보이는데, 그림 6에서도 30 W를 초과하여 인가된 bias 파워에서는 증착율이 약간 감소한 결과를 보였다.



(a)



(b)

Fig. 5. A result of transmittance of Si_3N_4 thin film: (a) analysis data; (b) simulation data

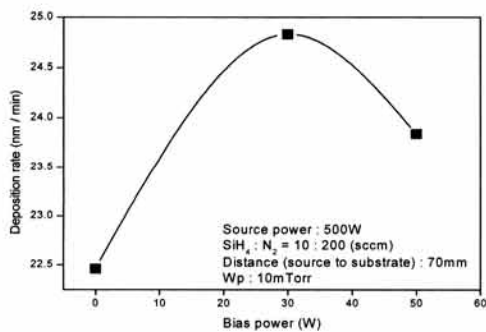


Fig. 6. Deposition rate of Si_3N_4 thin film with bias power.

3.5 Bias 파워에 따른 굴절률의 변화

그림 7에 기관에 인가한 bias 파워의 크기를 변화시켜가며 증착된 Si_3N_4 박막의 굴절률을 측정된 결과를 나타내었다. 증착율에 향상을 가져온 30 W의 bias 파워에서는 그렇지 않은 경우와 동일한 굴절률을 보였

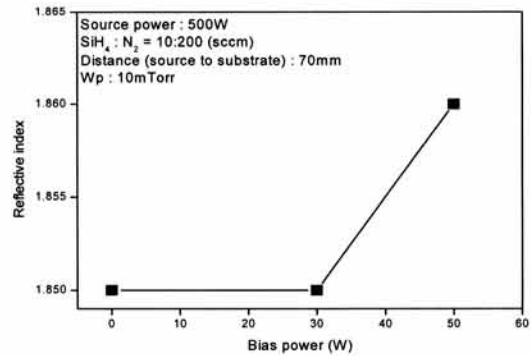


Fig. 7. Refractive index of Si_3N_4 thin film with bias power.

고, 증착율을 약간 떨어뜨린 50 W의 bias 파워에서는 오히려 굴절률이 약간 상승하였다. 이 결과를 토대로, 증착율의 증가가 굴절률의 증가를 비례적으로 수반하지는 않았음을 알 수 있었다. 또한 증착율이 소폭 감소한 50 W의 bias 파워에 의해 Si_3N_4 박막 내부의 질소함량이 소량 감소했을 것으로 판단된다.

3.6 MOCON test 및 응력 측정

MOCON test는 MOCON사에서 제작된 측정 장비를 사용해 투습도를 측정하는 것으로, 방식은 두 개의 진공챔버 사이에 필름을 장착하여 O-ring 실링을 한 상태에서 질소로 양쪽 챔버 내부를 질소로 퍼지하고, 증착막이 놓인 챔버에 일정량의 수분을 흘려, 어느 정도 투습이 되는가를 측정하는 것으로 기본적으로 16시간 이상을 진행한다. 기본이 되는 것은 박막을 증착하기 전의 bare 필름의 투습도이며, 박막이 증착된 후의 측정값을 상대적으로 비교하게 된다.

응력측정은 P-type의 <100> Si 웨이퍼를 이용했으며, 박막을 증착하기 전에 웨이퍼의 곡률을 측정하고, 측정된 웨이퍼에 박막을 증착한 후, 다시 측정하여 곡률의 변화를 상대적으로 측정하는 방식이다.

그 결과, 약 220 nm 필름 두께에서 0.05 gm/m²/day의 우수한 결과를 보였으므로, OLED용 encapsulation에 대한 TCP-CVD Si_3N_4 박막의 대체 가능성은 매우 높은 것으로 판단되었다. 또한, 제작된 Si_3N_4 박막의 응력을 측정한 결과 -43 MPa의 매우 좋은 결과를 보였다.

4. 결 론

유기발광소자의 보호막 응용을 위해 TCP-CVD 장비를 활용하여 각 공정조건 변화에 따라 증착된 Si_3N_4 박막의 특성을 검토하였고 그 결과는 다음과 같다.

- (1) TCP 소스와 기판사이의 거리가 70~80 mm 사이 일 때 가장 높은 플라즈마 밀도를 보였다.
- (2) $\text{SiH}_4=10$ sccm으로 고정하고, $\text{N}_2=200$ sccm 유입하였을 때, 굴절률 1.85, 투과도 82% (@550 nm)의 값을 보였으며, 이 경우 시뮬레이션 결과와 잘 일치하였다.
- (3) 상기 조건에서 증착된 Si_3N_4 박막의 MOCON 테스트 결과, 약 220 nm 필름 두께에서 $0.05 \text{ gm/m}^2/\text{day}$ 의 우수한 결과를 보였으므로, OLED용 encapsulation에 대한 TCP-CVD Si_3N_4 박막의 대체 가능성은 매우 높은 것으로 판단되었다.
- (4) 상기 조건에서 증착된 Si_3N_4 박막의 응력을 측정 한 결과 -43 MPa의 매우 좋은 결과를 보였다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] H. Lin, L. Xu, X. Chen, W. Wang, W. Sheng, F. Stubhan, K.-H. Merkel, and J. Wilde, *Thin Solid Films* **333**, 71 (1998).
- [2] L. Bárdos, J. Musil, and P. Taras, *Thin Solid Films* **102**, 107 (1983).
- [3] D. N. Wright, E. S. Marstein, and A. Holt, Proc. *31st IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (Institute of Electrical and Electronics Engineers, Florida, USA) **4**, 1237 (2005).
- [4] S. K. Dhungel, J. Yoo, K. Kim, S. Jung, S. Ghosh, and J. Yi, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 885889 (2006).
- [5] L. Asinovsky, F. Shen, and T. Yamaguchi, *Thin Solid Films* **313-314**, 198 (1998).