

Modified Poly-*p*-xylylene 증착장비를 이용한 유기발광소자의 Passivation에 관한 연구

이종승, 김정문, 박진호
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부

Studies on the Passivation of OLEDs using modified Poly-*p*-xylylene system

Jongseung Lee, Jeongmoon Kim, Chino Park

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
Instructions for Preparing Papers Presented at 2002 KICChE Fall Meeting

서론

1987년 C.W. Tang 과 S.A. VanSlyke에 의해 처음으로 유기박막을 이용한 유기발광소자(OLED)가 개발된 이후[1] 산업적으로 이용하기 위해서 유기발광소자의 발광효율 및 수명(lifetime) 향상을 위한 많은 연구가 이루어졌다.

유기발광소자의 발광효율 향상을 위한 방법으로는 전공수송층(hole transport layer)의 삽입, 소자의 전처리, 삼중항 상태의 여기자를 이용하는 방법 등이 연구되었다.

또 한 유기발광소자의 경우 수분, 산소 및 기타 오염물에 민감하기 때문에 위의 물질들에 노출될 경우에는 소자의 수명이 급격히 감소하게 된다. 따라서 유기발광소자의 상용화를 위해서는 소자의 봉지기술이 꼭 필요하다. 유기발광소자의 봉지기술에는 Burrow 등이 glass, epoxy 수지, 질소 가스를 이용한 encapsulation법[2]을 발표하였고, 현재 주로 이용되는 방법으로는 inert한 분위기에서 BaO나 CaO와 같은 흡습제를 부착한 금속관(metal can)을 사용하는 방법이다. 그러나 위의 방법으로는 유기소자의 장점인 가볍고 얇으며 flexible한 소자를 만들 수 있다는 장점을 살리지 못 한다는 단점을 가지고 있다.

따라서 유기발광소자의 장점을 최대한 이용할 수 있는 봉지기술이 필요하게 되었다. 최근에는 K. Yamashita 등이 회로 기판과 hybrids에서 conformal 코팅재료로 다년간 사용되던 poly-*p*-xylylene(PPX 또는 Parylene)과 그 유도체를 TCVD(thermal chemical vapor deposition)법을 이용하여 유기발광소자에 고분자 박막을 형성하여 encapsulation법을 발표하였다[3]. poly-*p*-xylylene와 그 유도체들은 2.35-3.15의 낮은 유전율, 수분 및 산소의 낮은 투과성, pinhole 생성없이 코팅할 수 있다. 또 한 우수한 저유전율, 실온 이하에서 증착이 가능하다. 위에서 언급한 이런 여러 장점들이 유기발광소자의 수명을 증가시키기 위한 encapsulation 재료로서 적합하다고 생각된다. 그러나 이 분야의 연구는 아직 미약한 실정이다. 본 연구는 [2.2]paracyclophane을 이용하여 Parylene 박막 형성 장비를 새로이 Modify하여 이를 이용한 Parylene 증착양 향상 관한 연구이다.[3,4,5]

이론

Dimer로부터 Parylene를 제조하는 최초의 방법은 1947년 Szwarc에 의해 발표되었다[6]. 이 방법은 1200 °C 이상의 높은 열분해 온도를 가지며 공정 중 불균일화 반응과 부산물이 생성되는 단점이 있었다. 1966년 Gorham은 [2.2]paracyclophane을 전구체로 이용하여 실온 이하의 저온에서 투명한 Parylene 박막을 기상증착 하는 방법을 발표하였다[7]. 이는

Szwarc법에서 나타나는 불균일화 반응과 부산물의 생성이 일어나지 않으며, 열분해 온도가 약 600 °C 로 낮다는 장점이 있어 현재까지 널리 사용되고 있다.

Figure 1에 Gorham 법에 따른 Parylene의 증착 mechanism을 나타내었다. 고체 상태인 dimer(I)는 승화되어 600 °C 이상의 온도에서 monomer인 *p*-xylylene(II)으로 열분해가 일어나게 된다. 열분해된 monomer는 30 °C 이하인 deposition zone에 있는 시편 위에서 선형 고분자인 poly-*p*-xylylene(III)으로 반응이 일어난다.

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, 온도에 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.

실험

본 연구에서 ITO(7.5Ω/□)를 TCE, acetone, methanol 순으로 초음파세척을 각각 10분씩 세정한다. 각 유기용매로 기판을 세정한 후에 N₂ gas로 blowing하여 건조시켰다. 건조된 ITO기판은 parylene 박막증착장치의 반응기 내부로 투입하고, 내부의 진공도는 10⁻² torr로 유지한다. 전구체로는 Aldrich사의 [2.2]paracyclophane을 사용하였다. 전구체를 전구체 용기에 넣은 후 90°C에서 110°C까지 승화온도를 변화시키면서 승화시켰다. 승화된 전구체는 운반기체로 사용된 He(99.9995%)에 희석되어 650°C 이상으로 설정된 튜브전기로에 유입된다. 유입된 전구체는 튜브전기로에서 *p*-xylylene 단량체로 열분해되며, 생성된 단량체는 증착기 안으로 유입되어 -4.5°C에서 5°C까지의 온도범위에서 PPX박막을 형성한다. 공정을 진행하는 동안 전체 line은 가열테이프를 감아 140°C 이상의 온도로 유지하여 전구체가 전체 공정 line에 응축되는 것을 방지하였다. Fig. 1에 Parylene 증착 공정에 대한 개략도를 나타내었다. 증착된 parylene의 박막 두께는 표면단차측정기인 α-step profilometer (VEECO, Dektak3)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

본 연구는 기존의 Poly-*p*-xylylene 증착장비를 새로이 Modify하여 Parylene 박막증착속도를 증가시키는데 있다. 본 연구에서는 Aldrich사의 [2.2]paracyclophane을 전구체로 사용하였다. 또한 Parylene박막증착을 위한 기준 조건으로 운반기체의 유량을 50 sccm, 전구체 용기의 온도를 110 °C, 전기로에서 전구체 분해 온도는 650 °C, 증착 압력은 0.5 torr, 증착 온도는 1 °C를 기준 조건으로 하였다. 이런 기준 조건을 기본으로 하여 증착에 크게 영향을 미치는 승화온도와 증착온도의 변화에 따른 증착속도를 관찰하였다. 승화온도의 변화는 90 ≤ T_s ≤ 110°C 변화시켰으며, Parylene박막 증착온도를 -4.5 ≤ T_p ≤ 5°C로 공정조건을 바꾸어 가며 Parylene박막을 증착속도를 측정하였다.

Parylene 박막증착 시간은 1시간 30분으로 하였다. 두께는 0.4μm~2.56μm였고, 증착속도는 승화온도에 따라 53.11 Å/min~242 Å/min 증가함을 관찰할 수 있었다. 승화온도에 따른 증착속도를 Fig 3.에 나타내었다. 또 한 증착온도에 따라 증착속도 역시 45.82 Å/min~176 Å/min 까지 증가함을 관찰할 수 있었다. 증착온도에 따른 증착속도를 Fig 4.에 나타내었다. 증착된 PPX 박막의 FT-IR spectra를 Fig 2.에 나타내었다. 3,000 cm⁻¹ 근처에 있는 3개의 피크는 방향족 C-H stretching을, 1,500 cm⁻¹ 근처에 쌍으로 나타나는 피크는 C=C in-plane vibration 혹은 -CH₂-를, 800cm⁻¹ 근처에 있는 피크는 *para* 위치에 치환된 out-of-plane C-H

wagging을 각각 나타내는 것으로 사료된다. Fig. 2에서 보인 FT-IR의 특성 피크는 Kim[4]이 보고한 바와 비교적 잘 일치한다.

위의 결과들은 Modify전 장비로 실험했을 경우보다는 약 5배 정도 증착속도가 증가함을 관찰 할 수 있었다[8].

참고문헌

1. Tang, C.W. and VanSlyke, S.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
2. Burrow, P.E., Bulovic, V., Forrest, S.R., Sapochak, L.S., McCarty, D.M. and Thompson, M.E.: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2922(1994).
3. Simon, P., Mang, S., Hasenhindl, A., Gronski, W. and Greiner, A.: *Macromolecules*, **31**, 8775(1998).
4. Kim, E.J., Kim, S.K., Park, R.-H. and Kim, J.-T.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 896(1998).
5. Göschel, U.: *Langmuir*, **16**, 2887(2000).
6. M. Szwarc, *Nature*, **160**, 403 (1947).
7. W.F. Gorham, *J. Polym. Eng. Sci. Part A-1*, **4**, 3027 (1966).
8. Taejin Lee, Junho Lee, Chinho Park.: *Korea J. Chem. Eng.*, **19**, 722, (2002)

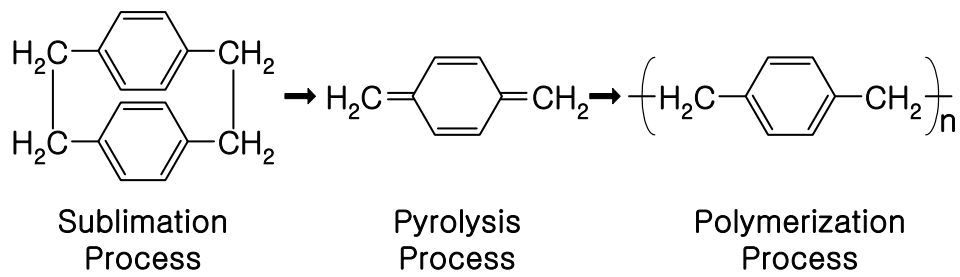


Fig 1. Parylene deposition process consisting of sublimation

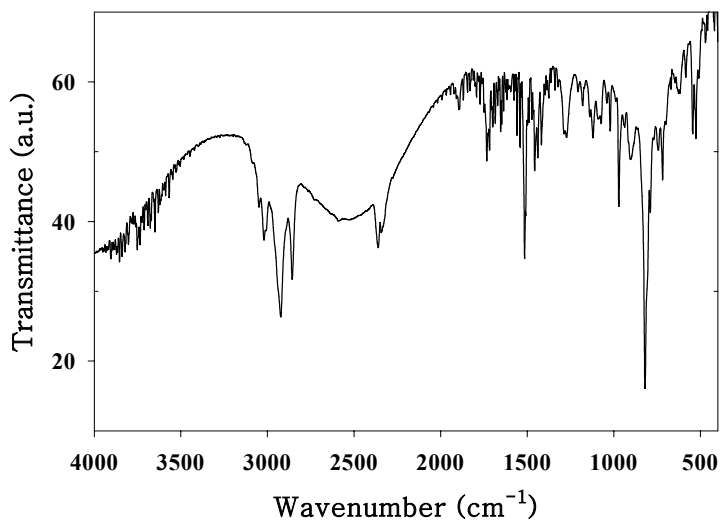


Fig 2. FT-IR spectrum of deposited PPX films

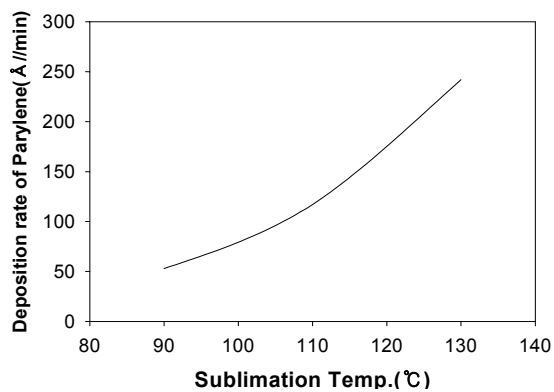


Fig 3. Effect of precursor sublimation temperature on deposition rate.

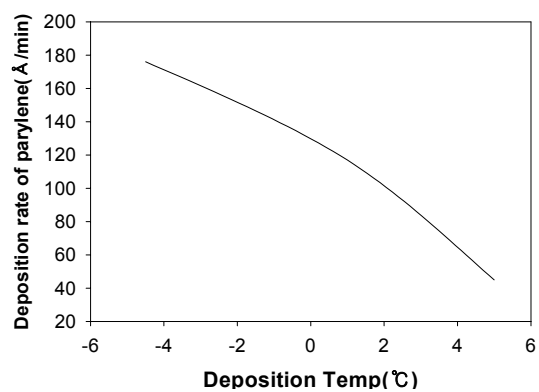


Fig 4. Effect of deposition temperature on deposition rate.