

# 플렉시블 유기발광다이오드 디스플레이용 봉지소재의 기술 현황 및 연구 동향

Current Technology and Research Trend in Flexible Organic Light  
Emitting Diode Display

조상호<sup>1,2</sup> | Sangho Cho

<sup>1</sup>Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

<sup>2</sup>Division of Nano & Information Technology, KIST School, Korea University of Science and Technology, Seoul 02792, Korea  
E-mail: scho@kist.re.kr

## 1. 서론

2021년 현재 디스플레이 시장은 LCD(liquid crystal display)에서 OLED(organic light emitting diode)로 주도권이 넘어가고 있으며, 차세대 디스플레이 후보군으로 QLED(quantum nano-emitting diode)와 마이크로 LED의 양산이 시도되고 있다. 형태로는 평판형 디스플레이의 한계를 넘어 플렉시블 디스플레이가 양산되고 있으며, 롤러블 디스플레이를 적용한 스마트폰 및 TV의 생산을 목전에 두고 있다. 차세대 디스플레이로 자유로운 폼팩터 적용이 가능한 스트레처블 디스플레이에 대한 연구가 진행되고 있으나 소재 및 구조에서 개선해야 할 부분이 많이 남아있다.

OLED는 수분과 산소에 취약한 유기 발광 물질 및 금속 전극을 사용하므로 이를 차단하기 위한 봉지공정(encapsulation)이 필수적이다. 이 때 봉지막은 수분투과도(WVTR  $\leq 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day) 및 산소투과도(OTR  $\leq 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day)가 요구된다. 이는 식품포장재에 사용되는 기체차단막은 물론 반도체 및 유기태양전지용 봉재재보다 월등히 높은 성능조건이다(그림 1).<sup>1</sup>

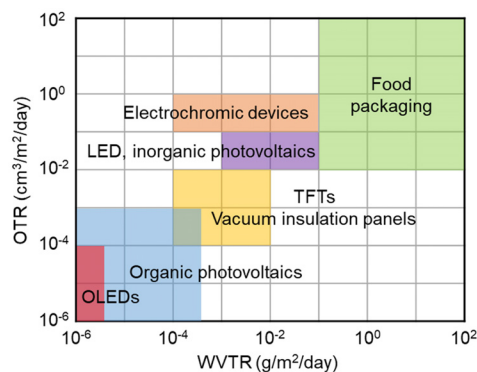


그림 1. 용도별 기체차단 성능 요건.<sup>1</sup>

Author



조상호

2007 한양대학교 화학과 (학사)  
2010 한양대학교 화학과 (석사)  
2015 Texas A&M University 화학과 (박사)  
2015-2017 University of Toronto (박사후 연구원)  
2017-현재 KIST 물질구조제어연구센터 선임연구원

플렉시블 OLED 디스플레이를 위해서는 유연한 고분자 필름을 기판으로 사용해야하며 봉지재 또한 유연성을 확보해야 한다. 대형 OLED에서는 베리어 필름을 합착하는 하이브리드 공정(hybrid encapsulation)이 사용되고 있으며, 중소형 디스플레이에서는 발광층에 바로 봉지막을 형성하는 박막봉지공정(thin film encapsulation, TFE)이 사용된다(그림 2).<sup>2</sup>

국내 디스플레이 산업은 중국 등 후발 업체의 매서운 추격을 받고 있으며 차세대 디스플레이 시장을 선점하기 위한 신기술이 요구되고 있는 실정이다. 그 핵심 소재 중 하나로, 본 특집에서는 박막봉지소재의 현황 및 차세대 디스플레이를 위한 연구방향을 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 박막봉지소재의 현황 및 차세대 봉지소재 기술의 개발 방향

현재 양산되고 있는 TFE는 무기막과 유기막의 다층막 구조로 이루어져 있다. 이는 Vitex Systems에서 제안한 구조로 초기에는 10층 이상의 유무기 다층막 구조를 가지나 현재는 3층 구조로 기체차단성능, 생산성, 수율을 최적화하여 양산공정에 적용되고 있다(그림 3). 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 제조된 무기막은 높은 밀도와 치밀한 구조로 우수한 기체차단특성을 가지나, 취성이 있고

증착 공정 중에 생기는 핀홀 또는 파티클 등의 결함을 통해 기체 흐름 경로로 작용할 가능성이 존재한다. 유기막은 잉크젯프린팅과 광경화를 통해 형성되며, 유연성이 좋으나 기체차단성능이 낮은 한계를 가진다. 유무기 다층막 구조에서, 유기막은 무기막에서 발생한 결함을 메우고 평탄화함으로써 수분 또는 산소의 흐름 경로를 복잡하게 하여 기체차단성능을 높일 수 있다.<sup>3</sup> 또한, 얇은 두께의 무기막을 사용함으로써 유연성을 확보할 수 있다. 하지만, 유기발광층의 열화를 최소화하기 위해 낮은 온도에서 증착된 무기막은 치밀도가 낮아 1  $\mu\text{m}$  이상의 두께가 요구되기에 제한적인 굽힘변형 안정성을 갖고 있다.

차세대 디스플레이에 적용될 봉지소재는 유연성을 확보하기 위해 무기층의 두께를 최소화하는 방향으로 진행될 것으로 본다. 하지만, CVD 공정으로는 OLED에서 요구되는 기체차단성능을 만족하면서 두께를 줄이는 것에 한계를 가진다. 또한, 무기막과 유기막이 단순히 물리적 접촉으로 연결되어 변형에 따른 계면 결함이 발생할 가능성이 존재한다. 본 특집에서는 이러한 문제를 해결하기 위한 새로운 시도를 소개한다.

### 2.2 원자층증착법과 분자층증착법을 이용한 적층 봉지소재

원자층증착법(atomic layer deposition, ALD)은 반응가스의 순차적인 표면화학반응에 의해 원자층 두께의 균일한 박막을 형성하는 기상증착기술이다.<sup>4</sup> CVD보다 낮은 공정 온

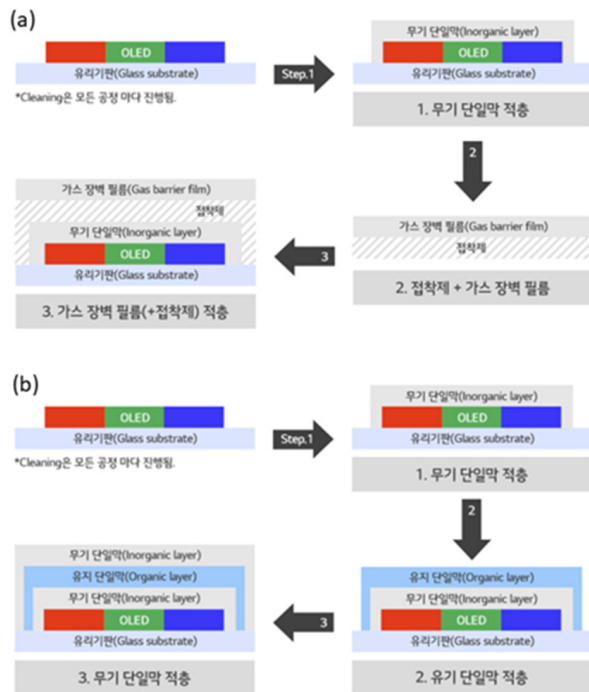


그림 2. 유연 OLED 디스플레이의 봉지공정: (a) Hybrid encapsulation, (b) thin film encapsulation.<sup>2</sup>

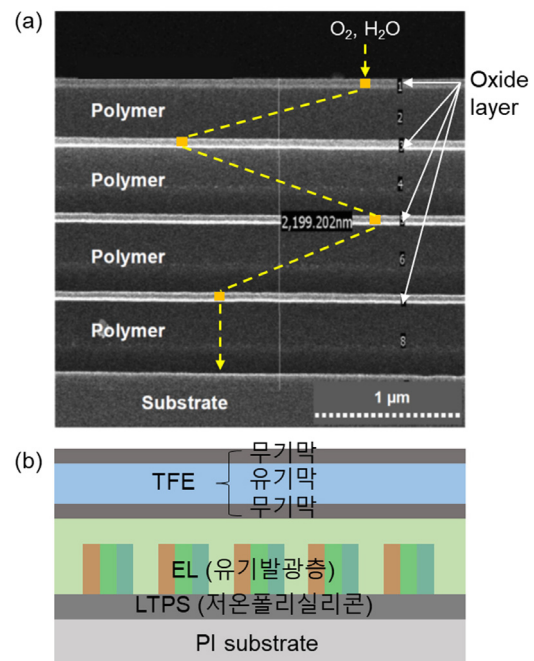


그림 3. (a) Vitex Systems(Trade name: Barix<sup>®</sup>)의 주사전자현미경 그림 및 기체 흐름 경로, (b) 현재 양산되는 TFE 구조.

도에서 고품질의 무기막을 대면적으로 균일하게 증착할 수 있는 장점이 있다. 분자층증착법(molecular layer depositin, MLD)은 ALD에서 파생된 증착기술로 다관능성 유기분자를 반응가스로 사용하여 순차적인 표면화학반응에 의해 분자층 두께의 박막을 형성한다.<sup>5</sup> 금속전구체와 다관능성 유기분자의 순차적 표면반응에 의해 유기물 복합막을 형성하거나, 다관능성 유기분자간의 순차적 표면반응에 의해 유기막을 형성한다. 이 때, 유기분자 간의 표면반응은 단계성장중합(step growth polymerization)의 메커니즘과 유사하다.

ALD를 이용한 무기막과 MLD를 이용한 유기막의 적층구조를 형성하여 무기막의 두께를 줄이면서도 우수한 기체 차단특성을 유지할 수 있어 유연 디스플레이를 위한 봉지공정으로 연구되고 있다. 또한, ALD와 MLD 모두 표면화학결합에 의해 박막이 형성되기에 무기층과 유기층 사이의 계면 접합 문제 발생가능성이 낮은 장점이 있다.

성균관대학교 조성민 교수 연구팀은 자기조립유기막(self-assembled organic layer, SAOL)과  $\text{TiO}_2$ 의 다층막 봉지소재를 연구하였다.<sup>6</sup>  $\text{TiO}_2$ 와 SAOL은 각각 titanium tetra-isopropoxide (TTIP)와  $\text{H}_2\text{O}$ , 7-octenyltrichlorosilane(7-OTS)와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응가스로 사용하여 150 °C에서 증착되었다. 총 450 nm 두께의 5 Dyad SAM/ $\text{TiO}_2$ (80 nm/9.6 nm) 유기물 다층막에서  $7.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ (60 °C/85 % RH)의 WVTR이 확인되었다. 삽입된 SAOL은 무기층에 형성된 결함을 평탄화하고 기체흐름통로를 길게하여 단일무기층보다 우수한 기체 차단특성을 부여하였다. 하지만, 본 연구팀에서 제조한 SAOL- $\text{TiO}_2$ 는 OLED 봉지재에 요구되는 성능에 미치지 못할 뿐만 아니라 증착 온도가 높아 유기발광물질의 성능저하를 가져와 실제 공정에 사용되기 어려운 한계를 가진다.

한양대학교 성명모 교수 연구팀은 SAOL과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 다층막 봉지소재를 연구하였다(그림 4).<sup>7</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 SAOL은 각각 trimethylaluminum(TMA)와  $\text{H}_2\text{O}$ , 7-OTS와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응가스로 사용하여 80 °C에서 증착되었다. 자체제어 표면반응에 의해 증착된 SAOL과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층은 각각 11 Å/cycle과 1 Å/cycle의 정교한 증착속도제어가 가능하였고 형성된 적층막은 균일한 두께를 가지는 것이 확인되었다(그림 4b).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  한 층의 두께를 20 nm로 고정하고 SAOL과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층의 비율을 조절하여 총 100 nm의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 다층구조를 형성하였을 때,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 만으로 이루어진 단일 무기층 박막보다 우수한 기체차단성능(WVTR ~  $3 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2/\text{day}$ , RT/40% RH)을 나타내었다. 또한,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층 사이에 삽입된 SAOL은 박막의 탄성율과 경도를 낮춰 외부변형에 의한 스트레스를 완화하는 효과를 가진다. 이에 따라, 10 mm의 곡률반경을 가지는 굽힘변형 실험에서 기체차단 성능(WVTR:  $1.31 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ , RT/40% RH)이 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다(그림 4c).

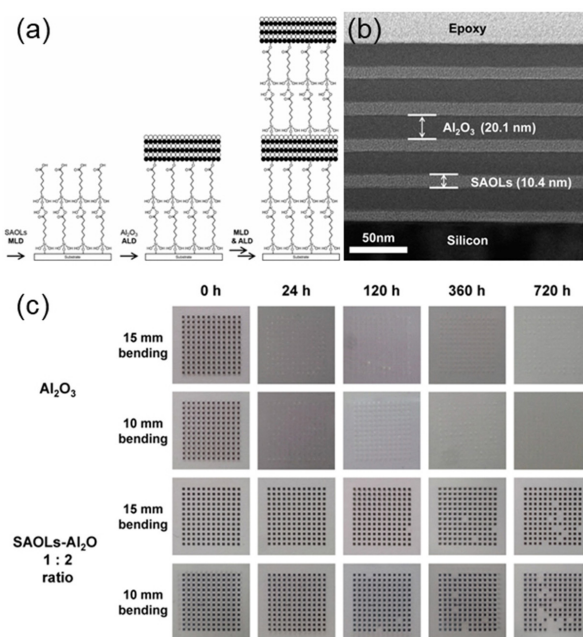


그림 4. SAOLs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노적층막 봉지재: (a) 나노적층막 제조 공정, (b) 나노적층막 단면의 TEM 이미지, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 SAOLs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  봉지재의 Ca dot 기체차단특성 테스트 결과 이미지.<sup>7</sup>

SAOL을 형성하는 공정은 오존에 의한 알킨(alkene) 기능기의 활성화 과정이 필수적이며, 이 과정에서 발광층 내 유기분자의 변형을 유발할 가능성이 있어 실제 공정에 적용하기에 한계를 가진다. 이에 대한 대안으로 한양대학교 성명모 교수 연구팀과 KIST 조상호 박사 연구팀은 추가적인 활성화 공정이 필요 없는 단분자 유기층을 포함하는 다층막 봉지소재를 연구하였다(그림 5).<sup>8</sup> 4-Mercaptophenol의 하이드록실기(-OH)와 티올기(-SH)가 각각 아래층과 위층의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 단단히 결합하여 단분자 유기층이 삽입된 구조를 형성한다. 한 층이 6 Å인 매우 얇은 단분자 유기층만으로도 총 100 nm의 적층막에서 WVTR ~  $2.3 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2/\text{day}$ (RT/40% RH)의 우수한 기체차단특성이 확인되었다. 기계적 유연성은 삽입된 유기 단분자층의 비율이 높을수록 우수하였다. 4MP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1:8인 다층막 구조의 경우, 3 mm의 곡률반경을 가지는 굽힘변형 실험에서 WVTR ~  $2.3 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ (RT/40% RH)의 안정적인 기체차단특성이 확인되었다.

### 2.3 원자층침투법을 이용한 유무기복합막 봉지소재

MLD/ALD를 이용한 유무기 다층막 구조의 봉지재는 얇은 두께에서도 우수한 기체차단성능을 가지나 나노미터의 얇은 두께로 인해 무기물 증착 공정 중에 발생할 수 있는 파티클의 평탄화가 어렵다. 또한, 사이클당 단위층 또는 단분자층씩 증착하는 매우 느린 공정 속도는 단위시간당 생산량이 낮아 실제 양산공정에 적용하기에 어려운 한계를 가진

다. 이러한 문제점을 해결하고자 한양대학교 성명모 교수 연구팀은 원자층침투법(atomic layer infiltration, ALI)을 이용하여 유기물 복합막을 형성한 봉지소재를 연구하였다.<sup>9,10</sup>

ALI는 ALD에서 변형된 공정으로 반응가스가 높은 압력으로 고분자기판에 노출됨으로써 고분자의 기저층(subsurface)에 존재하는 자유체적(free volume)으로 침투하는 효과를 가진다(그림 6a).<sup>11,12</sup> TMA와 H<sub>2</sub>O를 반응가스로 하고 폴리이미드(PI)를 기판으로 실험하였을 때, ALI 공정에 의해 PI 내부에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된 반면, ALD 공정으로는 PI 표면 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되는 것이 확인되었다(그림 7b). 고분자 기저층에 형성된 PI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합막( $2.4 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup>)은 ALD로 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $1.9 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup>)보다 높은 원자

밀도를 가지며, 22 nm의 침투 두께에서 WVTR  $\sim 10^{-7}$  g/m<sup>2</sup>/day(RT/40% RH)의 매우 우수한 기체차단성능을 보였다. 또한, 복합막 자체가 수십 나노미터 두께로 매우 얇고, 수 Å~nm의 무기물 도메인이 고분자 유기물로 연결된 3차원 구조를 가져 유연성이 우수하기 때문에, 1 mm의 곡률반경을 가지는 굽힘변형에서 우수한 기체차단성능이 유지되었다(그림 6c,d).

ALI공정에서 고분자의 조성, 반응가스의 종류 및 분자크기, 노출압력 및 시간 등에 따라 무기물의 침투 경향 및 깊이가 달라진다.<sup>12</sup> TMA와 H<sub>2</sub>O를 반응가스로 사용할 경우, PET(polyethylene terephthalate), PI, Nylon 6 기판의 표면에서 20~200 nm 깊이의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 유기물복합막이

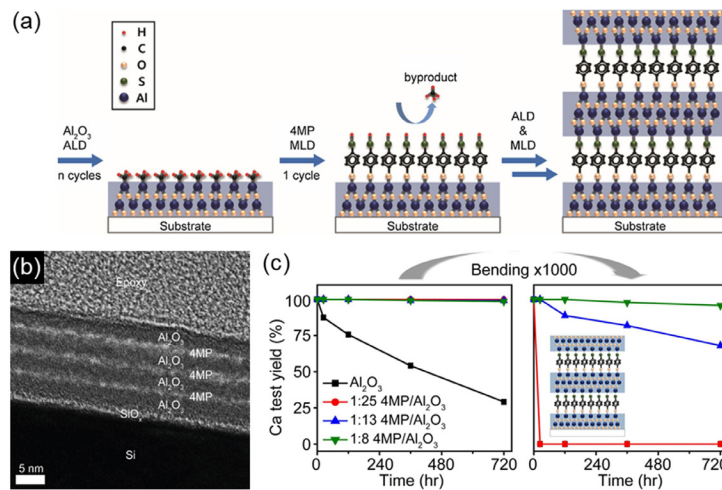


그림 5. 4-Mercaptophenol(4MP)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 초격자막 봉지재: (a) 초격자막 제조 공정, (b) 초격자막 단면의 TEM 이미지, (c) 초격자막 봉지재의 유기물 비율에 따른 굽힘변형 전후의 기체차단특성.<sup>8</sup>

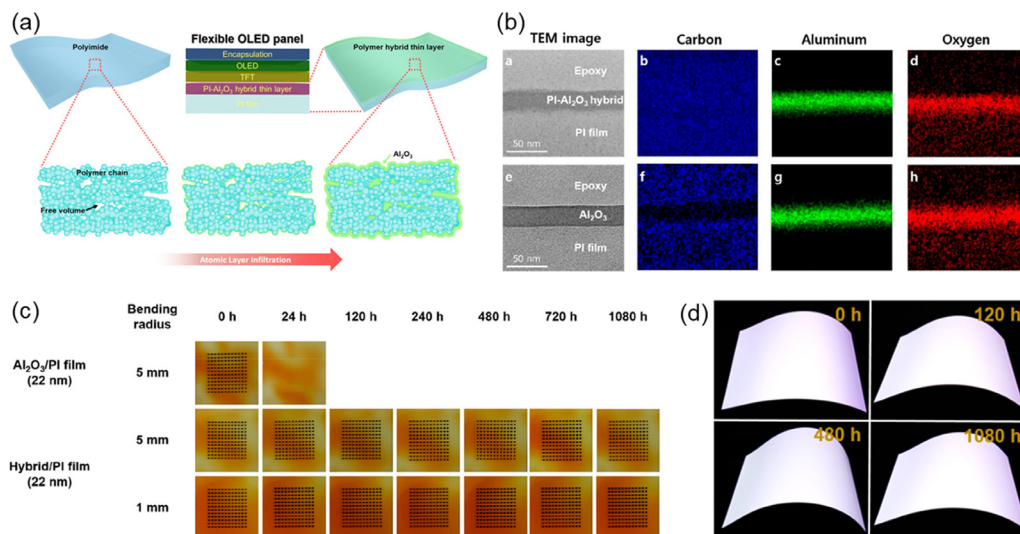


그림 6. PI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 하이브리드 봉지재: (a) 하이브리드막 제조 공정, (b) 공정에 따른 형성된 박막 단면의 TEM 및 EDS mapping 이미지, (c) 하이브리드막의 굽힘변형 후의 Ca test 결과 이미지, (d) 하이브리드막을 기판 TFE로 사용하여 제조된 플렉시블 OLED 패널의 시간에 따른 이미지(85 °C/85% RH).<sup>9</sup>

형성되었다(그림 7a). TMA가 ester, imide, amide 등의 carbonyl기와 반응하여 C-O-Al 결합을 형성하여 고분자 자유체적 내에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 형성할 수 있는 것으로 생각된다. 반면, PS(polystyrene)과 PFA(perfluoroalkoxy alkane) 기판에서는 반응가스가 고분자 내부로 침투하지 못하고 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 형성되었다. 이러한 반응가스의 선택적 침투 경향을 이용하여 신축성이 있으며 TMA와 반응성이 낮은 PFA를 기판으로 사용하고 PET- $\text{Al}_2\text{O}_3$  유기 복합막을 봉지재로 사용하여 스트레처블 디스플레이에 사용할 수 있는 봉지재의 모델 구조를 제안하였다(그림 8b). 모델구조에서 복합막 봉지재는 신축변형(면적변형 50%)에서 우수한 기체 차단능( $\text{WVTR} \sim 10^{-7} \text{ g/m}^2/\text{day}$ , RT/40% RH)을 유지하였다(그림 7c).

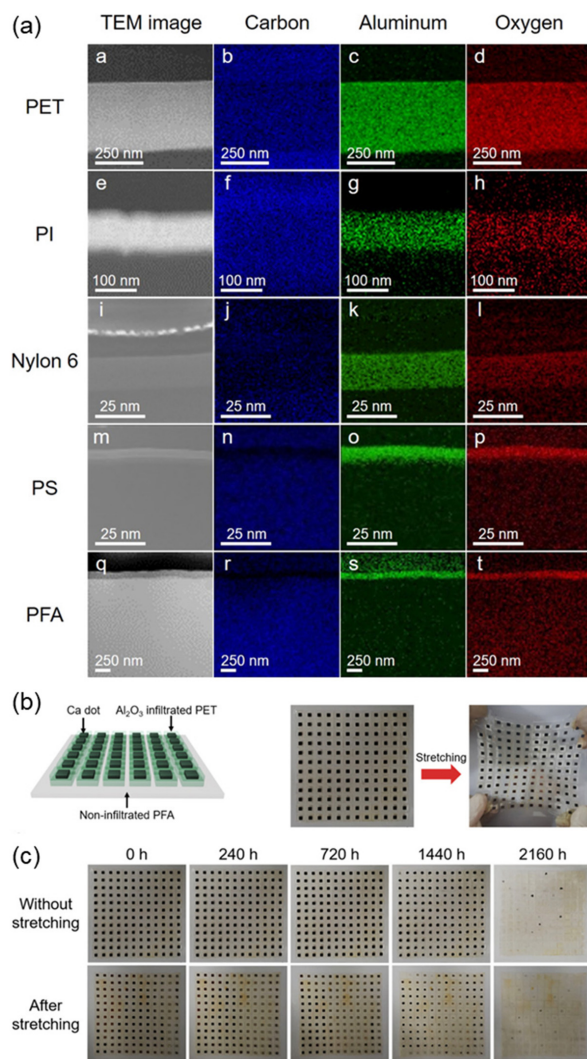


그림 7. (a) 고분자 구성에 따른  $\text{Al}_2\text{O}_3$  침투 경향: 하이브리드막 단면의 TEM 및 EDS mapping 이미지, (b) 하이브리드막 봉지재의 신축 안정성 확인을 위한 모델 구조 및 실험 방법 이미지, (c) PET- $\text{Al}_2\text{O}_3$  봉지재/PFA 기판의 신축변화 전후의 Ca test 이미지.<sup>10</sup>

### 3. 결론

현재 상용화되는 OLED 디스플레이에 사용되는 유기 다층막 구조의 봉지소재는 다소 두꺼운 무기막을 사용함으로써 극한의 변형을 요하는 차세대 디스플레이에 적용하기에 한계가 있으며, 이를 해결하기 위한 ALD, MLD, ALI 공정으로 제조된 봉지소재 연구에 대해 알아보았다. ALD/MLD를 이용한 유기 적층막 구조는 우수한 기체차단특성과 유연성을 가지고 있으나 공정상의 결함을 보완하기 위해 충분한 두께를 형성하기에는 긴 공정시간이 요구된다. ALI를 이용한 유기 복합막은 치밀한 구조를 형성하여 유연성과 기체차단특성을 모두 가지며 선택적 침투경향을 이용하여 스트레처블 디스플레이에 응용할 수 있음을 보였다. 하지만, 고체 고분자필름을 사용하였기에 아직은 OLED 구조에서 기판 봉지재(bottom barrier)에만 적용될 수 있음을 확인하였다. 유기발광층을 보호하기위한 TFE로 적용하기 위해서는 기존 공정에서 제조된 유기층에서도 기체차단특성이 확보되는지 확인하기 위한 추가 연구가 필요하다. 또한, 실제 양산 공정에 적용하기 위해 높은 생산수율과 공정시간을 최소화하는 장비의 개발 및 공정 개선이 요구된다. 이러한 연구를 통해 플렉시블 디스플레이뿐만 아니라 스트레처블 디스플레이까지 적용 가능한 봉지소재의 개발이 기대된다.

### 참고문헌

1. K. Ghaffarzadeh, IDTechEx2019, Santa Clara, 2019.
2. C. H. Yi, H. J. Jang, H. W. Byun, and Y. R. Lee, *2017 OLED Encapsulation Annual Report*, UBI Research, 2017.
3. J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 034001 (2011).
4. S. M. George, *Chem. Rev.*, **110**, 111 (2010).
5. X. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 18326 (2017).
6. S.-W. Seo, E. Jung, C. Lim, H. Chae, and S. M. Cho, *Thin Solid Films*, **520**, 6690 (2012).
7. K. H. Yoon, H. S. Kim, K. S. Han, S. H. Kim, Y.-E. K. Lee, N. K. Shrestha, S. Y. Song, and M. M. Sung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5399 (2017).
8. J. Park, J. Seth, S. Cho, and M. M. Sung, *Appl. Surf. Sci.*, **502**, 144109 (2020).
9. L. Lee, K. H. Yoon, J. W. Jung, H. R. Yoon, H. Kim, S. H. Kim, S. Y. Song, K. S. Park, and M. M. Sung, *Nano Lett.*, **18**, 5461 (2018).
10. J. Park, H. R. Yoon, M. A. Khan, S. Cho, and M. M. Sung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 8817 (2020).
11. K. Ashurbekova, K. Ashurbekova, G. Botta, O. Yurkevich, and M. Knez, *Nanotechnology*, **31**, 342001 (2020).
12. C. Z. Leng and M. D. Losego, *Mater. Horiz.*, **4**, 747 (2017).