creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

전기적 평가법을 이용한 유연 OLED 의 SiN_x 및 SiO_xN_y 박막 봉지층의 크랙 발생에 관한 연구

Electrical Evaluation of the Crack Generation in SiN_x and SiO_xN_y Thin Film Encapsulation Layers for Flexible OLEDs

2016년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

박 은 길

전기적 평가법을 이용한 유연 OLED의 SiN_x 및 SiO_xN_y 박막 봉지층의 크랙 발생에 관한 연구

Electrical Evaluation of the Crack Generation in SiN_x and SiO_xN_y Thin Film Encapsulation Layers for Flexible OLEDs

지도교수 : 김 형 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
박 은 길

박은길의 석사학위 논문을 인준함

2015년 12월

위 원 장	황 철 성	(인)
부위원장	김 형 준	(인)
위 원	홍 성 현	(인)

국문초록

최근에 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)는 높은 휘도와 고색순도 특성으로 인해 차세대 디스플레이 기술로 각광받고 있으며, 자발광 특성을 이용하여 경량화가 가능한 장점을 통해 유연 소자로의 응용 연구가 활발히 수행되고 있다. 그러나 OLED 는 외부 산소 및 수분이 내부로 침투할 경우 화학 반응에 의한 성능 저하와 신뢰성 열화 현상이 발생하므로, 봉지막 (encapsulation layer) 을 적용하여 외부 기체의 투습 방지가 요구된다.

수분 보호막 특성을 평가하기 위해 많은 방법이 제안되어 있으며, 주로 산소 및 수분 투과도를 직접 측정하는 방식이 사용되고 있다. 그러나 해당 방식은 평가 시간이 오래 걸리고, 직접 측정법의 검출 한계 문제와 실시간으로 미소 변화 탐지가 제한되는 단점이 존재한다.

또한 유연 소자로의 응용을 위해서 박막 형태의 봉지막 형성과 관련된 연구가 활발히 수행되고 있다. 봉지 박막은 저온 공정과 치밀한 비정질 막질 형성, 가시광 영역에서 높은 광 투과율이 요구되므로, 주로 산화물 및 질화물 계열의 절연 박막이 사용된다. 그러나 절연 박막을 이용한 봉지막은 유연 소자 사용간 기계적 변형이 발생할 경우 크랙 (crack) 이 발생하여 파괴되는 취성 파괴 특성을 보이며, 발생된 크랙은 외부 기체의 투습 경로로 작용하여 수분 보호막 특성을 열화시키는 단점이 존재한다.

본 연구에서는 금속/절연체/금속 (metal/insulator/metal, MIM) 구조에서, 반복 굽힘을 통해 외부에서 응력을 인가한 후 절연박막에 형성된 크랙을 전기적 평가법을 이용하여 탐지하고, 크랙 발생에 따른 누설 전류 밀도와 수분 투과도간 상관관계를 평가하였다. 폴리머 기판위에 저온 플라즈마 화학 기상 증착법 (low-temperature

plasma enhanced chemical vapor deposition, LT-PECVD) 을 이용하여 SiN_x 박막을 형성한 후, 자체 제작한 2-point bending machine 을 이용하여 다양한 곡률 반경에서 반복적인 응력을 시료에 인가하였다.

반복 굽힘 횟수가 증가할수록, SiN_x 박막에 크랙이 생성되고 크랙 밀도가 증가하는 경향과, SiN_x 박막의 누설 전류 밀도가 증가하는 경향이 관찰되었다. 마찬가지로, 반복 굽힘 횟수 증가에 따라 크랙 밀도가 증가할수록 SiN_x 박막의 수분 투과도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서 SiN_x 봉지막에 반복 굽힘 응력 인가 시 박막 표면에 크랙이 생성되어 내부로 전파되고, 이는 누설 전류 밀도의 증가 현상과 수분 투과도의 증가 현상을 유발하며, 크랙 발생 초기의 누설 전류 밀도와 수분 투과도의 변화는 직접적 상관관계를 가지는 거동이 관찰되었다.

박막의 다양한 인자들이 수분 보호막 특성과, 반복적 기계적 변형에 의한 굽힘 신뢰성에 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서는 SiN_x 봉지막의 두께 및 밀도의 영향성과, 반복 굽힘 환경에서 높은 온습도 조건의 가혹 평가를 통한 크랙 발생 원리를 연구하였다. 추가로, 봉지막의 밀도가 화학적 조성비에 영향을 받으므로 SiO_xN_y 박막에서 조성비 변화에 따른 굽힘 신뢰성 영향성이 검토되었다.

박막 두께가 증가할수록 증착 과정에서 상대적으로 치밀한 막질 형성으로 인해 초기 상태 수분 보호막 특성이 향상되었으나, 반복 굽힘 시 적은 굽힘 횟수에서 크랙이 발생하고 빠른 굽힘 신뢰성 열화 현상이 관찰되었다. 이는 박막 두께가 증가할수록 증착 과정에서 내부에 형성되는 잔류 응력이 크랙 발생의 구동력으로 작용하기 때문이다.

마찬가지로, 박막 밀도가 증가할수록 초기 상태 수분 보호막 특성이 향상되나 빠른 크랙 생성과 굽힘 신뢰성 열화가 관찰되었다. 특히, SiO_xN_y 박막에서 산소 함량에 따라 박막 밀도와 굽힘 신뢰성 특성의 변화가 발생하였다. 산소 함량이 낮을수록 박막 밀도가 증가하였으나, 굽힘 신뢰성의 급격한 열화가 관찰되었고, 이는 Si-N 결합이 우세한 치밀한 막질에서 날카로운 형태의 크랙이 생성되기 때문이다. 반대로, 산소 함량이 높은 porous 한 박막의 경우 무딘 형태의 크랙이 생성되고, 상대적으로 굽힘 신뢰성이 향상되었다. 이는 Si-O 결합이 우세한 밀도가 낮은 박막의 경우 박막 내 기공 (pore) 이 많아 상대적으로 무딘 크랙 끝단이 생성되는 반면, 밀도가 높은 박막의 경우 박막 내 기공이 적고 원자들이 촘촘히 구성되어 상대적으로 날카로운 크랙 끝단이 생성되기 때문이다.

고습도 조건의 가혹 환경에서 상대적으로 급격한 굽힘 신뢰성 열화가 발생하였다. 이는 외부에서 인가된 인장 응력에 의해 발생된 크랙 면 주위로 추가적인 화학반응이 일어나서 크랙의 추가적인 성장이 유도되었기 때문이다.

정리하면, 반복 굽힘 평가에 따른 봉지막의 크랙 발생을 전기적 평가법을 이용하여 탐지할 수 있는 가능성을 확인하였다. 또한 박막의 두께와 밀도 변화는 각각 초기 상태 수분 보호막 특성과, 반복 굽힘에 따른 신뢰성 특성간 trade-off 관계를 가지는 거동이 관찰되었다. 반복 굽힘 환경에서 높은 습도는 크랙 표면의 추가적인 산화를 발생시켜 굽힘 신뢰성 특성을 열화시켰다. 박막 내 화학적 조성비가 밀도에 영향을 미치며, 밀도 변화는 크랙 형상의 변화를 발생시켜 굽힘 신뢰성 특성의 변화를 유발하였다.

주요어 : 크랙, 봉지막, 굽힘, 누설전류, 투습

학번 : 2014-20539

Table of Contents

국문초록 ---------- i
Table of Contents ---------- iv
List of Tables ---------- vi
List of Figures ---------- vii

제 1 장. 서 론----------1

제 2 장. 문헌 연구와 이론 ----------4
2-1. 투습에 의한 OLED 의 열화 원리 ----------4
2-2. 박막 봉지층의 기체 투과 모델----------6
2-3. 박막 봉지층의 크랙 발생 원리----------9
2-3-1. 세라믹 재료의 파괴 특성 ---------- 9
2-3-2. 취성 파괴 재료의 크랙 발생 이론 ---------- 10
2-3-3. 외부 응력에 대한 크랙 성장 이론 ---------- 13
2-4. 크랙 발생 시 박막 특성 변화 ----------17
2-4-1. 박막의 전기적 특성 변화 ---------- 17
2-4-2. 박막의 수분 보호막 특성 변화 ---------- 20
2-4-3. 크랙 발생 탐지 방법 ----------23

제 3 장. 실험 방법 ----------27
3-1. 반복 굽힘 평가를 위한 시료 제작 ----------27
3-2. 반복 굽힘 평가 시스템 ----------31
3-3. 분석 방법 ----------34

제 4 장. 실험 결과 및 고찰 ---------- 36
4-1. 전기적 평가법을 이용한 크랙 발생 탐지 ---------- 36
4-1-1. 개요 ---------- 36
4-1-2. 상 / 하부 전극의 크랙 발생 영향성 ---------- 40
4-1-3. 굽힘 횟수 증가 시 전류 밀도 변화---------- 44
4-1-4. 굽힘 횟수 증가 시 크랙 밀도 변화---------- 48
4-1-5. 전류 밀도와 크랙 밀도 변화 간 상관관계 ------ 51
4-1-6. 전류 밀도와 수분 투과도 변화 간 상관관계 ----- 54
4-2. SiN_x 봉지막의 굽힘 신뢰성 ---------- 58
4-2-1. 수분 보호막 특성에 영향을 미치는 주요 인자---- 58
4-2-2. 박막 두께의 영향성 ---------- 60
4-2-3. 박막 밀도의 영향성 ---------- 66
4-2-4. 굽힘 환경의 온도 및 습도 영향성 ---------- 75
4-3. SiO_xN_y 봉지막의 굽힘 신뢰성 ---------- 82
4-3-1. O/Si 조성비 따른 SiO_xN_y 박막 특성 변화------ 82
4-3-2. O/Si 조성비 따른 SiO_xN_y 박막 굽힘 신뢰성 ----- 87
4-3-3. 크랙 형상의 굽힘 신뢰성 영향성 고찰 --------- 91

제 5 장. 결 론 ---------- 94

제 6 장. 참고 문헌 ---------- 96

Abstract (in English) ---------- 104

List of Tables

Table 3.1 Basic properties of Q65HA PEN film used for a substrate.

Table 4.1 Basic properties of the pristine SiN_x barrier film.

Table 4.2 Crack density as a function of bending cycles at a bending radius of 5 ㎜ and 8 ㎜.

Table 4.3 The current density and the WVTR as a function of crack density of the 100 ㎚-thick SiN_x sample.

Table 4.4 Basic properties of the SiN_x barrier film with various film thickness at the pristine state.

Table 4.5 Leakage current density of SiN_x films with various thickness at the pristine state and at the crack onset cycle.

Table 4.6 Binding energy and atomic composition of XPS spectra of SiN_x films with different density .

Table 4.7 Process condition of SiO_xN_y film deposition.

Table 4.8 Basic properties of the SiO_xN_y film with various N_2O gas flow ratio.

Table 4.9 Binding energy and atomic composition of SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

List of Figures

Figure 2.1 (a) Mechanism of dark spot formation during operation of an OLED under water vapor atmosphere and (b) dark spot growth mechanism for an unbiased device under a pure oxygen atmosphere.

Figure 2.2 Conceptual plot of cumulative permeation data, defining lag time and steady-state regimes for a single-layer system.

Figure 2.3 (a) Elliptical hole in a flat plate (b) Crack propagation in ideally brittle type of material, with the fracture energy equal to the surface energy.

Figure 2.4 The three modes of loading that can be applied to a crack.

Figure 2.5 A through-thickness crack in an infinitely wide plate subjected to a remote tensile stress.

Figure 2.6 (a) Leakage current of MOS diodes consisting of Al/Ta_2O_5/Si structure vs. applied electric field. (b) Electrical conductivities and fatigue lifetimes of the inkjet-printed Ag films and the evaporated Ag films.

Figure 2.7 (a) Diffusion through a single defect. (b) Oxygen permeation rate (OTR) vs. defect density for deposits with $d>d_c$, (■) SiN/PET, (*) SiO_2/PET, (○) Al/PET.

Figure 2.8 A schematic diagram showing the proposed gas transport pathways through the oxide layer. The relative importance of each path depends on gas permeant size.

Figure 2.9 The components of the basic differential interference contrast microscopy. (GNU Free Documentation License)

Figure 3.1 Conceptual illustration of a MIM structure specimen on a polymer substrate.

Figure 3.2 The 2-point bending system for stressing a MIM specimen : (a) at pristine and (b), (c) a bent specimen with a bending radius of R.

Figure 4.1 Electrical characteristics of the 100 ㎚-thick SiN_x encapsulation layer at the pristine state : (a) with various measuring position and (b) repeated measurement.

Figure 4.2 Conceptual illustration of MIM specimens with various stacking structure : (a) SiN_x only, (b) w/o top electrode, and (c) w/ top electrode.

Figure 4.3 (a) Crack onset cycle and crack spacing of MIM specimens with various stacking structure at a bending radius of 8 ㎜. (b) Optical evaluation of surface crack with various stacking structure.

Figure 4.4 Leakage current density as a function of bending cycles (a) at a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜, (c) and (d) corresponding to (a) and (b) at 1.0 MV/㎝, respectively.

Figure 4.5 Optical evaluation of surface flaws and leakage current density at 1.0 MV/㎝ as a function of bending cycles at a bending radius of 8 ㎜.

Figure 4.6 Crack density as a function of bending cycles at (a) a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜.

Figure 4.7 Variations of the crack density and the current density as a function of bending cycles at (a) a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜.

Figure 4.8 Variations of (a) the current density and (b) the WVTR as a function of crack density.

Figure 4.9 FT-IR absorption spectra of SiN_x films with various film thickness.

Figure 4.10 Current density of SiN_x films with various thickness at the pristine state (open dots) and at the crack onset cycle (close dots) as a function of gate voltage.

Figure 4.11 (a) Crack density of SiN_x films at crack onset cycle with various thickness. (b) Crack spacing of SiN_x films with various thickness as a function of bending cycles.

Figure 4.12 Basic properties of SiN_x films with various density at the pristine state : (a) Leakage current density and WVTR, (b) Residual film stress and refractive index.

Figure 4.13 Variations of the leakage current density of SiN_x films with various density (a) at a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜, (c) and (d) corresponding to (a) and (b) at 1.0 MV/㎝, respectively.

Figure 4.14 Optical inspection of surface cracks of SiN_x films with various density and for various bending conditions.

Figure 4.15 XPS spectra of SiN_x films with various density : (a) Si 2p, (b) N 1s and (c) O 1s.

Figure 4.16 Variations of the leakage current density after 600 times of bending at a bending radius of 8 ㎜ with various (a) bending temperature and (b) relative humidity.

Figure 4.17 (a) Variations of the leakage current density as a function of bending cycles under different relative humidity. (b) Optical inspection of surface cracks with different relative humidity.

Figure 4.18 Vacancy mechanism for atmospherically assisted fracture : The crack grows in the sequence of (a), (b), (c), finally (d).

Figure 4.19 FT-IR absorption spectra of the SiN_x films with various relative humidity after repeated bending cycles. : (a) 400-4000 $㎝^{-1}$ wavelength, and (b) 1000-2000 $㎝^{-1}$ wavelength.

Figure 4.20 XPS spectra of SiO_xN_y films with various O/Si ratio : (a) Si 2p, (b) N 1s and (c) O 1s.

Figure 4.21 FT-IR absorption spectra of the SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

Figure 4.22 Variations of leakage current density of the SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

Figure 4.23 Top-view and cross-sectional SEM analysis at crack tip with various O/Si ratio of SiO_xN_y films : (a) 0.08, (b) 0.10, (c) 0.47, and (d) 1.13.

Figure 4.24 Conceptual illustration of (a) force lines and (b) stress concentration factor at a crack tip.

제 1 장. 서 론

정보 전달을 위한 영상 매체의 발달은 1950 년대 CRT (cathode-ray tube)와 PDP (plasma display panel), LCD (liquid crystal display) 의 기술 진보를 거쳐 최근 OLED (organic light emitting diode) 까지 지속적으로 진행되었다. 최근에는 기존의 평판 고정식 정보기기 위주의 응용에서 벗어나 유연성을 가지는 정보 전달장치에 대해 활발한 연구 및 일부 상용화가 진행중인데, 구현 방식의 특성 상 자발광 소자인 OLED 를 이용하여 유연 정보 전달장치를 상용화 하려는 노력이 활발히 수행되고 있다.

일반적인 OLED 에서 발광을 담당하는 부분은 양극 (cathode) 과 음극 (anode) 사이에 각각 전자와 정공의 주입층 및 수송층, 그리고 전자와 정공의 재결합을 통해 발광이 일어나는 발광층이 연속적으로 적층된 구조를 갖는다.[1] 양극의 경우 전자 주입장벽을 낮추기 위해 Li, Mg 등의 낮은 일함수 (work function) 를 갖는 금속이 사용되는데, 이런 금속들은 반응성이 높아 산소나 수분에 노출되면 산화막을 형성하여 전자 주입이 되지 않는 암점 (dark spot) 이 형성되어 소자의 발광 효율을 저하시키며 신뢰성을 열화 시키는 원인이 된다.[2] 또한 전극을 제외하면 모두 유기층으로 구성되어 있어 산소나 수분에 반응하여 경시변화를 일으키므로, 외부에 존재하는 산소 및 수분과의 반응을 차단하기 위해 봉지막 (encapsulation layer) 을 형성하여 소자의 신뢰성을 확보하는 구조로 되어있다.[1, 3]

봉지막의 보호막 특성은 시간에 따른 산소 및 수분 투과도를 직접 측정하는 OTR (oxygen transmission rate) 및 WVTR (water-vapor transmission rate) 방식과 소자 내 Ca 전극의

산화도를 저항변화와 암점의 광학적 확인을 통해 분석하는 Ca test 방식을 이용하여 평가된다.[4] 그러나 해당 방식들은 설비 측정 한계상 직접적으로 OLED 의 투과도 요구수준 확인이 제한되고, saturation 단계까지 측정 시간이 오래 걸리며, 실시간으로 봉지막의 보호막 특성 변화에 대한 수분 투과도 검출이 어려운 단점이 존재한다.

OLED 는 WVTR 기준 약 10^{-6} g/m^2-day 수준의 높은 보호막 특성이 요구되어, 종래에는 유리나 금속 띠 (metal lid) 를 이용하여 소자 외곽에 에폭시 계열 접착제로 붙여 밀봉하는 형태의 봉지기술이 적용되었다.[1, 5] 그러나 이런 봉지기술은 유연성을 갖기 어려우므로, 상대적으로 작은 두께에서 유연성이 확보된 상태의 수분 보호막을 형성하기 위해 소자 위에 필름을 증착하는 형태의 박막 봉지 기술 (thin film encapsulation) 에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다.[5, 6]

박막 봉지층은 공정 순서상 유기층 증착 후 형성되므로, 유기층의 열 손상 방지를 위해 100 ℃ 이하의 온도에서 비정질 형태의 무기 박막 형성이 요구된다. 이는 결정질 박막은 결정립계 (grain boundary) 를 따라 산소 및 수분 침투가 용이하며, 유기 박막의 경우 폴리머 체인간 간격이 커서 상대적으로 낮은 보호막 특성을 갖기 때문이다.[7, 8] 또한 출광 효율 증대를 위해 가시광 영역에서 높은 광 투과도를 가져야 하며, 추가적인 평탄화 공정 방지를 위해 conformal 한 형태의 증착 공정이 필요하다. 따라서 주로 산화물 및 질화물 계열의 절연 박막이 연구되고 있으며, 플라즈마 기상 증착법 (PECVD), 원자층 증착법 (ALD), 스퍼터링 (sputtering) 공정을 이용한 형성방법이 연구되고 있다.[1, 5, 6]

본 연구에서는 절연 봉지막의 누설 전류를 측정하는 전기적 평가법을 이용하여 박막 봉지막의 수분 투과도의 변화를 간접적으로 탐지하는 방법이 검토되었다. 비정질 박막은 필연적으로 증착과정에서 표면 및 bulk 내부에 불완전한 결합구조로 인한 결함을 가지게 되는데, 절연 박막에서 결함이 존재할 경우 전자 이동경로로 작용하여 누설 전류의 증가를 유발하는 결과가 보고되어 있다.[9] 또한 결함들은 수분 투과 경로로 작용하여 봉지막의 보호막 특성 저하를 유발할 수 있으며,[10] 절연 박막에서 결함에 의해 유도되는 누설 전류의 변화와 수분 투과도의 변화 간 정량적 혹은 정성적 상관관계를 가질 것으로 예상하였고 관련된 실험이 수행되었다.

또한 반복적인 굽힘 신뢰성 평가를 수행하여 박막 봉지막에 크랙을 성장시킨 상태의 보호막 특성 변화를 관찰하고 영향인자를 추출하여 여러 인자에 대한 크랙 발생 영향성 및 굽힘 신뢰성 거동 변화가 연구되었다. 본 논문에서는 박막의 두께, 밀도 및 구성 원소 조성비와 같은 내부적 인자들과 온도 및 습도와 같은 외부적 인자들에 대한 영향성이 검토되었으며, 기계적 변형이 필연적으로 발생되는 유연 소자에서 검토된 인자별 박막 봉지막의 굽힘 신뢰성 향상 가능방안에 관련된 연구가 수행되었다.

제 2 장. 문헌 연구와 이론

2-1. 투습에 의한 OLED 의 열화 원리

일반적으로 OLED 의 전자 주입층으로 사용되는 Alq_3 (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum) 을 기반으로 한 소자에서 크게 두 가지의 열화 원리가 보고되어 있다. 상대적으로 장기 신뢰성 관점에서 구동 영역에서 발광 효율이 일정하게 감소하는 내부적 열화 (intrinsic degradation) 현상과, 단기 신뢰성 관점에서 발광 효율의 급격한 변화로 인한 외부적 열화 (extrinsic degradation) 현상으로 구분할 수 있으며, 외부에서 산소나 수분이 내부로 침투할 경우 단기 신뢰성에 급격한 열화를 유발한다.[2]

보고된 연구 결과에 따르면, 외부에서 침투된 산소나 수분에 의해 양극 표면에 돌기나 버블 같은 형태의 암점 (dark spot) 이 형성되며, 이는 전자 주입 효율을 높이기 위해 낮은 일함수를 갖는 양극 물질과 침투 가스와의 반응으로 인해 국부적으로 metal oxide 또는 metal hydroxide site 가 생성되고, 절연 특성을 갖게 되어 전자 주입이 되지 않기 때문이다.[11] 또한 음극과 유기층 사이 계면으로 침투한 수분에 의해 국부적 암점이 형성되어 광 효율 저하를 유발할 수 있고,[12] 계면 결합 강도를 낮춰 양극과 유기층 사이 탈착 현상을 유발하거나,[13] 유기층과 반응하여 전자와 정공의 이동을 감소시키거나 음극 표면에 돌기를 형성하여 표면 거칠기를 증가시켜 저항 증가로 인한 광 효율 저하를 유발할 수 있다.[14] 외부에서 침투한 산소 및 수분에 의해 OLED 양극과 유기층 사이에서 발생하는 신뢰성 열화 현상을 Fig. 2.1 에 나타내었다.

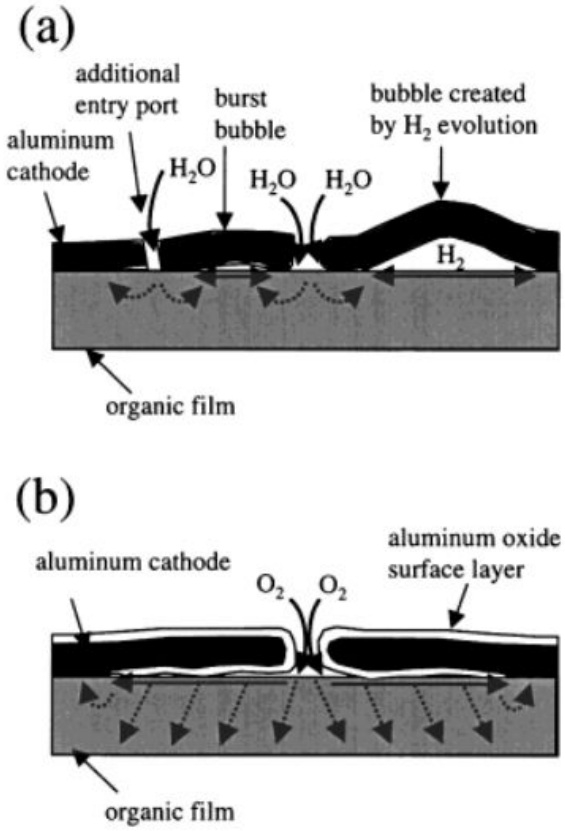


Figure 2.1. (a) Mechanism of dark spot formation during operation of an OLED under water vapor atmosphere and (b) dark spot growth mechanism for an unbiased device under a pure oxygen atmosphere.[15]

2-2. 박막 봉지층의 기체 투과 모델

박막에서 기체 투과 현상을 이해하기 위해, 단순히 폴리머 기판위에 증착된 무기 박막의 기체 투과 특성을 1차원 직렬 저항 모델을 이용하여 설명할 수 있다.[16] 유/무기 복합층이나 복수의 경계층을 가지는 다층 박막에서 기체의 투과율 (P) 은 각 bulk 상태의 물질 투과도 (P=DS, D는 확산율, S는 용해도를 의미함) 를 직렬로 연결한 저항체로 모사할 수 있으며, 전체의 투과율은 다음과 같다.[17]

$$1/P_T = 1/P_1 + 1/P_2 + \cdots + 1/P_n$$

P_T는 전체 투과율을 나타내며, P_1, P_2, …, P_n 은 각 층의 투과율을 나타낸다. 그러나 단순히 bulk 상태 투과율 값을 기준으로 계산하면 실제 측정값과 큰 차이를 보이는데, 이는 bulk 상태와 박막 상태의 투과율이 큰 차이를 보이기 때문이다. 따라서 박막 상태의 기체 투과도 모델링 수립을 위해 다양한 영향인자가 검토되었는데, bulk 와는 달리 박막 상태의 투과율은 두께 의존성을 따르지 않고 표면 결함이나 거칠기에 밀접히 연관되는 모델 개발이 수행되었다. 따라서 박막 상태에서 측정된 실험적인 기체 투과도를 기반으로 다음의 수학적 모델이 수립되었다.

Fick 의 2법칙을 이용하여, 두께 ℓ 의 박막을 통한 기체의 농도분포는 시간과 거리의 함수로 표현하는 고전적인 방식을 적용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.[18]

$$C(x,t) = C_1\left(1 - \frac{x}{l}\right) - \frac{2C_1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right)$$

여기서 D는 박막에서 증기의 확산율이며, 증기의 유량은 Fick 의 1법칙에 따라 기체의 농도 분포 C(x,t) 를 x에 대해 미분하면 구할

수 있다. 계산된 유량을 박막 표면 (x= ℓ) 에서 시간 0 부터 t까지 적분하면 시간 t까지 ℓ층을 통과한 총 증기 양을 계산할 수 있다.

$$Q(t) = \int_{t'=0}^{t} F(x=l,t)\,\mathrm{d}t' = \frac{DtC_1}{l} - \frac{lC_1}{6} - \frac{2lC_1}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right)$$

시간 t가 무한대로 커진다면 수식 뒤의 지수 함수 부분이 0에 수렴하므로, 다음과 같이 지연 시간을 가지며 선형적으로 증가하는 형태로 식을 단순화 할 수 있다.

$$Q(t \to \infty) = \frac{DC_1}{l}\left(t - \frac{l^2}{6D}\right)$$

단순화 시킨 수식을 시간에 따른 증기 유량의 일차방정식으로 나타냈을 때 직선의 기울기 (DC_1/t) 는 정상 상태의 유량 F_{ss} 이며, x절편은 단층 박막 보호층의 지연 시간 (lag time, L)을 의미한다. (Fig. 2.2)

따라서 박막의 수분 투과도를 낮추기 위해서는 정상 상태에서 기체 유량 (F_{ss}) 을 작게 하거나, 정상 상태까지 도달하는데 필요한 지연 시간을 길게 해야 한다. 수식을 보면 정상 상태의 기체 유량을 작게 하기 위해서는 투습되는 기체의 절대량 C_1 을 낮추는 방식이 요구되며, 지연 시간을 길게 하기 위해서는 박막 내 기체 투습 경로인 ℓ을 낮추는 방식이 필요함을 알 수 있다.[19]

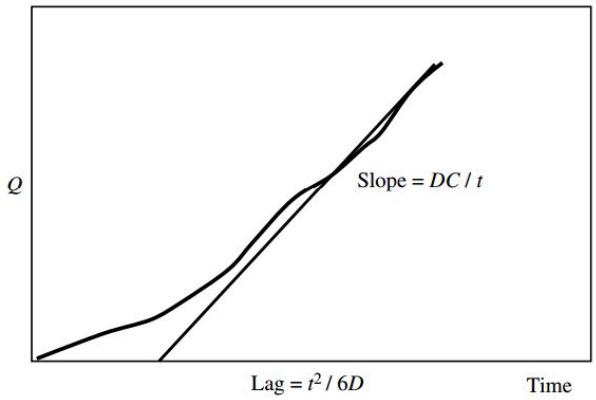


Figure 2.2. Conceptual plot of cumulative permeation data, defining lag time and steady-state regimes for a single-layer system.[18]

2-3. 박막 봉지층의 크랙 발생 원리

2-3-1. 세라믹 재료의 파괴 특성

일반적인 박막 봉지막은 앞서 기술한 요구조건을 만족하기 위해 질화물 및 산화물 계열의 세라믹 재료가 사용된다. 세라믹 재료는 강한 이온결합 혹은 공유결합을 형성하기 때문에 전자나 원자의 움직임이 아주 어렵다. 이는 외부 응력이 인가되는 경우 나타나는 재료의 변형 관점에서 금속 및 고분자재료와 큰 차이를 보인다.[20]

금속재료의 원자결합은 자유전자에 의한 금속결합으로 구성되어, 각 전자가 특정 원자에 결합되지 않으므로 개별 원자들의 이동이 자유로운 특징이 있다. 따라서 외부 응력이 인가되면 원자들의 전위이동, 슬립 (slip) 등이 발생하여 상당한 소성변형을 일으키게 된다. 고분자재료의 경우 원자간 결합은 강한 공유결합을 형성하나, 분자간 약한 반데르발스 결합을 이루므로 외부 응력에 대해 약한 분자간의 결합이 깨져 높은 변형률을 갖는 특징을 보인다.

세라믹재료의 경우 외부 응력에 대해 원자의 이동에 필요한 에너지가 균열 진행 에너지보다 크므로, 일반적으로 변형보다는 파괴를 일으키는 선형 파괴 거동을 보이게 된다. 또한 저온에서 형성되는 비정질 박막의 경우 표면은 언제나 균열이나 결함이 존재하고, bulk 내부에는 기공이나 불완전 결합과 같은 결함이 존재하므로 이런 결함들에 의해 크랙이 발생하고 파괴를 유발하게 된다.

따라서 세라믹 재료는 필연적으로 존재하는 결함으로 인해 외부에서 인가된 응력이 집중되고 원자간 강한 결합으로 재료의 변형이 발생되기 어려워 소성변형이 거의 없이 파괴되는 취성파괴 거동을 나타내는 특징을 갖는다.[21]

2-3-2. 취성 파괴 재료의 크랙 발생 이론

Griffith (1920) 는 어떤 시스템이 불안정한 비평형 상태에서 평형 상태로의 이동을 하기 위해서는 전체 에너지의 감소가 필요한 열역학 제 1법칙을 기반으로, 취성 파괴 재료에서 크랙 발생 이론을 제안하였다.[22] 즉, 크랙의 발생될 때 추가적인 표면을 생성하기 위해 필요한 일과, 크랙 발생으로 인해 내부에 잔류된 에너지의 해소 (release) 로 인한 potential 에너지의 감소로 전체 에너지 변화가 표현될 수 있다. 또한 평형 상태에서 크랙 성장을 위해서는 전체 에너지 변화가 없으므로, 다음의 조건을 만족해야 크랙 성장이 가능하다.

$$\frac{dE}{dA} = \frac{d\Pi}{dA} + \frac{dW_s}{dA} = 0$$

E 는 전체 에너지, Π 는 potential 에너지이며 W_s 는 새로운 표면 생성을 위해 필요한 일을 의미한다. 2a 의 길이를 갖는 크랙이 박막 표면에 존재하는 경우에, potential 에너지의 변화는 다음과 같다.[23]

$$\Pi = \Pi_o - \frac{\pi\sigma^2 a^2 B}{E}$$

Π_0는 크랙이 발생하지 않은 상태의 potential 에너지이며, B는 박막의 두께, E는 영률 (Young's modulus) 을 의미한다. 또한 크랙의 발생은 두개의 표면 생성이 필요하며, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$W_s = 4aB\gamma_s$$

γ_s는 재료의 표면에너지를 의미한다. 그러므로, 단위 크랙 면적 dA 변화에 의해 유발되는 potential 에너지와 표면 에너지의

변화를 기술된 수식으로 치환하여, 크랙 발생으로 인해 유도되는 파괴 응력 (fracture stress, σ_f) 은 다음과 같이 정의된다.

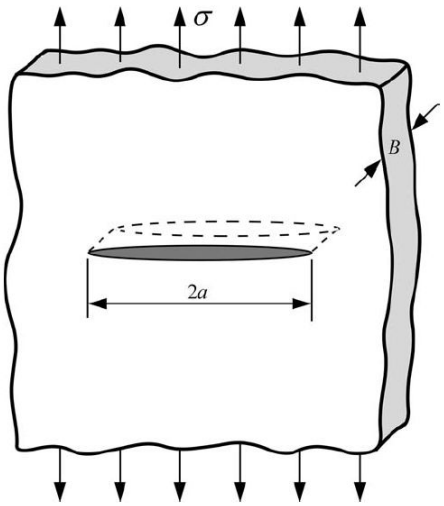
$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2}$$

본 수식의 물리적 의미는 다음과 같다. 이상적인 취성 고체 (ideally brittle solid) 에서는, 크랙은 원자 결합이 끊어지면서 형성될 수 있다. 따라서 표면에너지 γ_s는 크랙 발생에 의해 단위 면적에 형성된 깨진 결합 (broken bond) 의 전체 에너지를 나타낸다. 이는 크랙 발생 면적의 2배이며, 하나의 크랙은 두개의 표면을 생성하기 때문이다. 또한 재료의 파괴는 크랙 발생에 의해 유도되므로, 크랙 발생을 위한 에너지를 파괴에너지 (fracture energy, w_f) 로 정의할 수 있으며, 이 경우 파괴에너지는 재료의 표면에너지와 같은 값을 가지는 것을 알 수 있다.

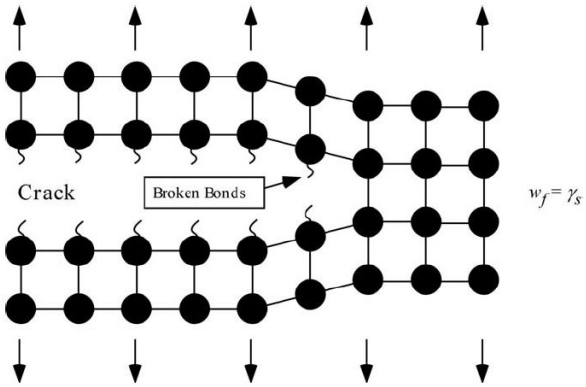
그러나 금속과 같이 변형률이 큰 재료에서는 크랙 성장에 의해 크랙 끝단에서 전위 이동과 같은 변형이 발생하게 되고, 추가적인 에너지 소멸 (energy dissipation) 이 발생하게 된다. 이 경우 Griffith 수식은 다음과 같이 수정된다.[24]

$$\sigma_f = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2}$$

γ_p는 크랙에 의해 생성된 단위 면적당 발생하는 소성 변형 에너지이다. 그러나 세라믹 재료의 경우 매우 작은 변형률을 가지므로 소성 변형 에너지는 상대적으로 표면에너지 대비 매우 작아 무시할 수 있다. Fig. 2.3 에 수식 유도를 위해 정의된 크랙 형상과, 이상적인 취성 재료에서 크랙 전파 거동을 모식도로 나타내었다.[25]



(a)



(b)

Figure 2.3. (a) Elliptical hole in a flat plate (b) Crack propagation in ideally brittle type of material, with the fracture energy equal to the surface energy.[25]

2-3-3. 외부 응력에 대한 크랙 성장 이론

외부에서 하중이 인가되는 경우, 재료는 응력을 받아 크랙이 성장하여 파괴에 이르게 된다. 유한한 크기를 갖는 크랙이 존재하는 상황에서, 외부 응력에 의해 등방적인 탄성 변형을 보이는 영역에서 크랙 끝단의 응력 텐서 (stress tensor, σ_{ij}) 는 다음의 수식으로 표현할 수 있다.[26]

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{k}{\sqrt{r}}\right) f_{ij}(\theta) + \sum_{m=0}^{\infty} A_m r^{\frac{m}{2}} g_{ij}^{(m)}(\theta)$$

여기서 k 는 constant, A_m 은 amplitude 이며 f(θ) 및 g(θ) 는 dimensionless function 이다. r 과 θ는 크랙 끝단의 응력 인가 지점의 polar coordinate (거리와 각도) 로 표현되는데, 수식에서 알 수 있듯이 크랙 끝단의 변위는 $\sqrt{r}$ 에 의해 변화되며, 크랙 끝단에 인가되는 응력은 $1/\sqrt{r}$ 에 지배되는 특이성을 보인다.

응력이 인가되는 방식에 따라 크랙의 성장 거동은 3가지 모드로 구분할 수 있다.[25] (Fig. 2.4) Mode I 은 크랙이 크랙면과 수직으로 작용하는 인장응력에 의해 열리는 모드 (opening mode ; tensile stress) 이며, Mode II 와 Mode III 는 크랙이 크랙면과 나란히 작용하지만 방향이 다른 전단응력에 의해 앞뒤로 미끄러지고 (sliding mode ; in-plane shear stress) 좌우로 찢어지는 (tearing mode ; out-plane shear stress) 형태로 발생하는 모드이다.

그러나 크랙 끝단에서 각 모드별 인가되는 응력은 $1/\sqrt{r}$ 외에도 상수 k 와 f_{ij} 에 의한 의존성을 갖는다. 따라서 크랙 끝단에서 응력 집중 계수 (stress intensity factor, K)를 각 모드에서 정의하여 표현할 수 있으며, 각 모드에 따라 소첨자로 표기하여 구분할 수 있다. 따라서 크랙 끝단의 응력은 다음과 같이 표현 가능하다.

$$\lim_{r\to 0}\sigma_{ij}^{(I)} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(I)}(\theta)$$

$$\lim_{r\to 0}\sigma_{ij}^{(II)} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(II)}(\theta)$$

$$\lim_{r\to 0}\sigma_{ij}^{(III)} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(III)}(\theta)$$

각 모드가 혼합된 상태에서 전체 응력은 각 모드별 인가되는 응력의 합으로 표현되지만, 실질적으로 크랙 성장의 가장 주요한 역할은 Mode I 에 의해 발생한다. 왜냐하면 재료에서 크랙 성장이 주로 Mode I 에서 발생하고, 다른 모드에서 크랙이 성장하다가도 크랙 성장이 쉬운 Mode I 으로 전환되어 크랙이 성장하는 경우가 대부분이기 때문이다. 완전한 Mode I 에서는 $\theta=0$ 인 상황이므로, 크랙 끝단의 응력은 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$$

따라서 크랙 끝단에서 전단 응력은 0 이며, 크랙 끝단이 원점으로 작용하여 응력이 집중되게 된다. 집중되는 크랙 끝단 응력은 응력 집중계수 K 에 비례하여 증가하는 거동을 보이며, 타원형태의 크랙이 존재하는 경우 크랙 길이와 끝단의 곡률 반경에 의해 다음의 관계를 갖는다.[27] (Fig. 2.5)

$$\sigma_A = 2\sigma\sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

이는 무한히 날카로운 크랙의 경우 (곡률반경 0) 크랙 끝단에 무한대의 응력이 인가되는 상황을 의미한다. 따라서 크랙 형상에 따라 재료 자체가 갖는 응집력 (cohesive strength) 대비 매우 작은 외부 응력에도 재료의 크랙 성장과 파괴가 일어날 수 있음을 보여준다.

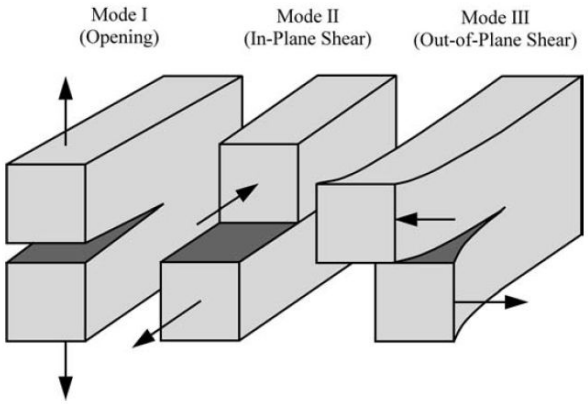


Figure 2.4. The three modes of loading that can be applied to a crack.[25]

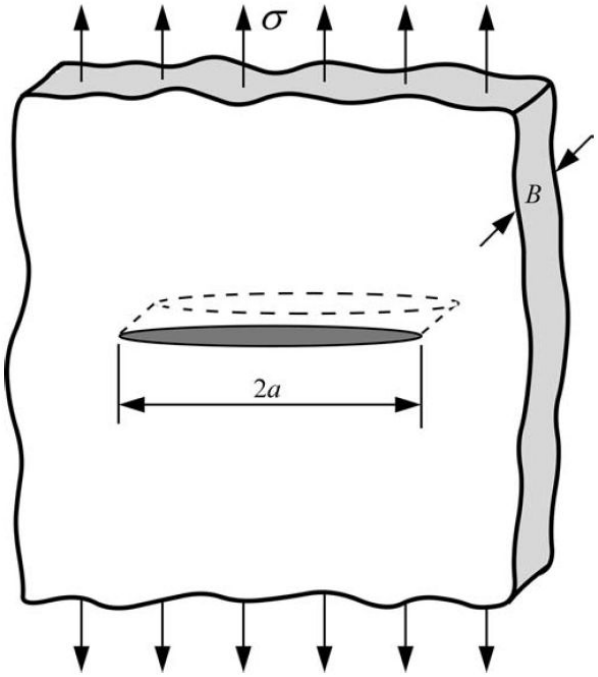


Figure 2.5. A through-thickness crack in an infinitely wide plate subjected to a remote tensile stress.[25]

2-4. 크랙 발생 시 박막 특성 변화

2-4-1. 박막의 전기적 특성 변화

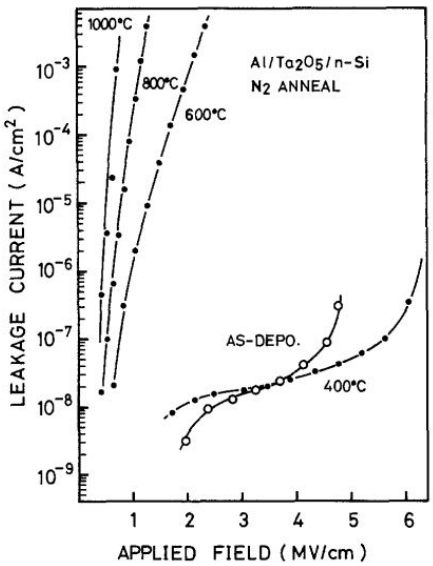
일반적인 박막 봉지막은 수분 보호막 특성 확보를 위해 가시광 영역에서 투명하고, 기체 투과도가 낮은 비정질 절연 박막 위주로 많은 연구가 수행되고 있다. 절연 박막에서 크랙이나 핀홀 (pinhole)과 같은 결함이 존재하는 경우 전자 이동 통로로 작용하여, 박막의 누설 전류를 증가시킬 수 있는 결과가 보고되어 있다.

Kimura et al. 는 MOS 구조를 제작하여, 후 열처리 온도에 따른 Ta_2O_5 박막의 누설 전류 변화를 관찰하였다.[9] 열처리 온도 600 ℃에서 Ta_2O_5 박막의 결정화가 진행되었는데, 이때 결정화로 인해 박막 표면에 핀홀과 결정립계가 성장하게 되어 누설 전류의 급격한 증가 현상을 유발한다고 보고하였다. 저자는 박막에 생성된 결함으로 인해 절연 박막의 energy gap 내에 준위 (state) 를 형성하는 trap 이 생성되고, trap 에 의해 유도된 전자 전도의 발생이 추가적인 누설 전류의 증가량을 가져온다고 설명하고 있다.

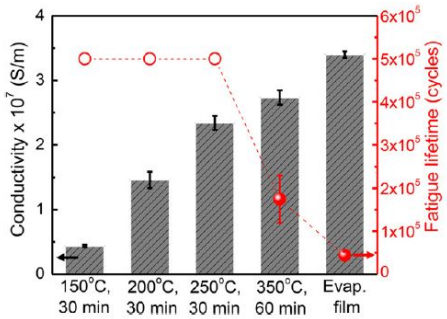
또한 절연 박막 외에 투명 전극으로 활용하기 위한 전도성 박막에서도 박막에 생성되는 크랙 및 결함에 의한 전기적 특성의 변화가 보고되어 있다. Kim et al. 은 Ag 박막을 Inkjet 공정으로 형성한 후 열처리 온도에 따른 전기 전도도와 피로파괴 수명을 연구한 결과, 높은 열처리 온도에서 결정립 성장으로 인해 전기 전도도가 증가하지만, 반복 피로응력이 인가될 경우 결정립계로 크랙이 성장하여 급격한 피로파괴 거동을 보이는 경향을 관찰하였다. Leterrier et al. 는 투명 전극으로 사용되는 ITO 에서 인장 응력 인가 시 크랙 발생 변형률 (crack onset strain) 을 면저항의 10% 증가 현상이 관찰되는 시점으로 정의하였는데, 100

㎚ 두께의 ITO 층의 경우 약 1.4% 의 변형률에서 크랙이 발생하는 결과를 보고하였다.[28] 이 경우 인장 응력에 따른 크랙 밀도의 변화와 초기 대비 면저항의 변화는 상관성을 가지는 거동이 관찰되었다.

따라서 박막 형성 후 외부에서 유도된 응력에 의해 크랙이 생성되면 전기적 특성이 변화될 수 있음을 알 수 있다. 절연 박막에서 크랙의 생성은 추가적인 전자 이동경로를 생성하여 누설 전류의 증가 현상을 유발하며, 전도성 박막에서 크랙의 생성은 결함에 의해 전기 전도도가 감소하고 저항이 증가하는 거동을 보인다. 상기 기술된 연구 결과에서 보고된 크랙 생성에 따른 전기적 특성의 변화를 Fig. 2.6 에 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 2.6. (a) Leakage current of MOS diodes consisting of $Al/Ta_2O_5/Si$ structure vs. applied electric field.[9] (b) Electrical conductivities and fatigue lifetimes of the inkjet-printed Ag films and the evaporated Ag films.[29]

2-4-2. 박막의 수분 보호막 특성 변화

증착간 형성되어 박막 내부 존재하는 결함이나, 외부에서 유도된 균열에 의해 박막의 수분 보호막 특성이 변화될 수 있다. 이는 결함으로 인해 기체 분자의 투과 경로가 생성되기 때문이며, Rossi and Nulman 은 박막에 local flaws 가 존재할 경우에 박막을 통한 수분 투과 모델링을 수립하였다.[30] 연구 결과에 따르면 flaw 를 통해서 발생하는 수분의 총 투과량인 total flux 는, 박막의 두께가 증가할수록 감소하며 개별 flaw size 가 증가할수록 선형적으로 증가하는 거동을 예상하였다.

Erlat et al. 은 SiO_x 기체 투과 보호막에서 표면 거칠기에 따른 산소 투과도와의 관계를 연구하였다.[31] 완만한 표면을 가진 SiOx 보호막 에서는 산소 분자의 확산이 매우 적은 defect site 를 따라 발생하므로, 매우 낮은 산소 투과 특성을 보였다. 그러나 거친 표면을 가진 SiO_x 보호막 에서는 cluster 형태로 표면 입자가 형성되어 입자 간 valley 를 따라 산소 확산 경로가 생성되므로 높은 산소 투과 특성을 보였다. 따라서 저자는 박막 형성 시 완만한 표면 형성의 필요성을 주장하였다.

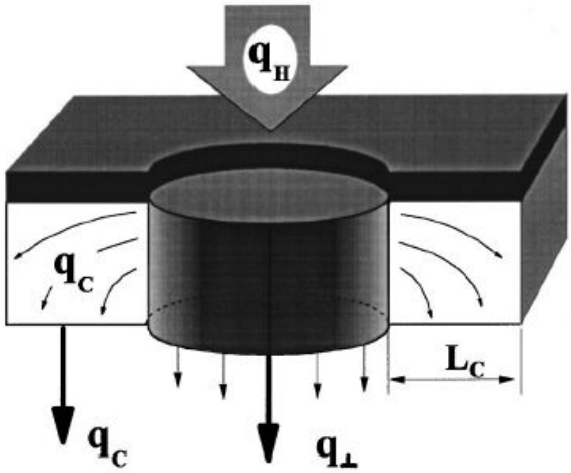
Majee et al. 은 SiN_x 박막에서 Ar plasma 처리를 통해 표면 거칠기 정도를 변화시키면서 수분 투과도를 측정한 결과, 적정 공정 영역에서 완만한 표면이 생성될 때 가장 낮은 수분 투과도를 보이는 보호막 특성을 확인하였다.[32] 박막 형성 후 별도의 후처리를 이용하여 박막 표면상태를 변화시켜 수분 보호막 특성의 변화를 유발할 수 있으며, 앞선 결과와 마찬가지로 완만한 표면 상태에서 결함이 적게 존재하므로 박막을 통한 수분 투과도의 저하 현상이 관찰된다고 보고하였다.

da Silva Sobrinho et al. 은 SiO_x 기체 투과 보호막에서 반경 R_0 를 갖는 결함이 표면에 존재할 경우 결함에 의해 지배되는 기체 투과 모델링을 수립하였다.[10] 극성을 갖지 않아 투과 박막과 화학적 상호작용을 하지 않는 산소 기체 분자를 기준으로, 결함이 존재하는 상태에서 박막의 기체 투과도는 박막 내부를 통해 발생하는 투과와 결함을 통해 발생하는 투과로 구분할 수 있다. (Fig. 2.7a) 정상상태에서 기체 확산이 발생한다면, 마이크로 크기의 균열이 존재할 경우 시간에 따른 투과량은 다음과 같이 표현된다.

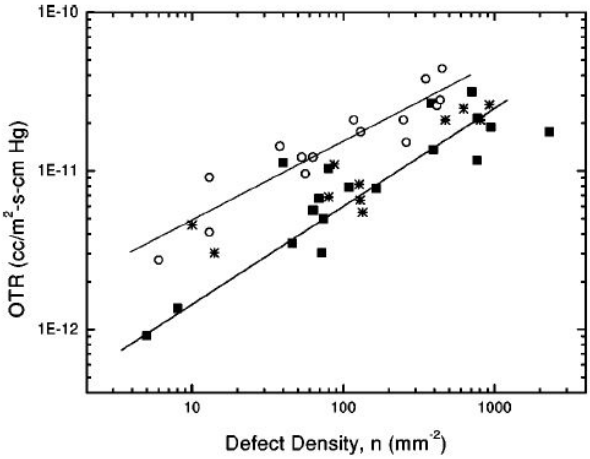
$$\frac{q_H}{t} = \frac{q_c}{t} + \frac{q_\perp}{t} = \frac{A_c D \overline{\phi}}{L_c} + \frac{A_H D \phi_0}{L}$$

q 는 기체 투과량, t 는 단위 시간이며 A_c 와 A_H 는 균열의 실린더 및 기공 표면 면적이다. L_c 는 박막의 두께이며 ϕ 는 평균적인 투과 농도를 의미한다. 수식에 의거 균열의 크기가 증가할수록 단위 시간 당 균열을 통한 기체 투과량이 증가하는 것을 알 수 있다. 균열 밀도에 따른 산소투과도 평가 결과 균열 밀도가 증가할수록 산소투과도가 선형적 비례관계를 가지며 증가하는 현상을 관찰하였다. (Fig. 2.7b) 따라서 균열이 존재할 경우 발생하는 기체 투과는 단위 균열의 크기에 밀접히 연관되며, 균열 밀도가 증가할수록 기체 분자 투습 경로가 증가하여 기체 투과도의 선형적인 증가를 유발하는 것을 알 수 있다.

따라서 박막 표면에 생성되는 결함에 의해 박막의 수분 보호막 특성이 영향받을 수 있으며, 결함의 발생과 성장에 의해 수분 투과도의 변화가 유발될 수 있음을 알 수 있다. 박막 형성 초기에 표면에 생성되는 결함 외에도 외부에서 유도된 결함으로 인해 수분 투과도의 변화가 유발되므로, 완만한 표면 형성과 외부에서 유도되는 결함의 성장 억제가 필요한 것을 예상할 수 있다.



(a)



(b)

Figure 2.7. (a) Diffusion through a single defect. (b) Oxygen permeation rate (OTR) vs. defect density for deposits with $d>d_c$, (■) SiN/PET, (*) SiO_2/PET, (○) Al/PET.[10]

2-4-3. 크랙 발생 탐지 방법

Roberts et al. 은 투과되는 기체 분자의 크기에 따른 투과 경로를 3가지로 구분하여 정의하였다.[33] (Fig. 2.8) 박막을 통한 기체 분자의 투과 경로는 lattice, nano-defects 및 macro-defects 들에 의해 발생 가능한데, 산소와 수분의 분자 지름이 각각 각각 0.32 ㎚ 및 0.33 ㎚ 이므로 nano-defect 및 macro-defect 에 의해 기체 투과도가 영향받을 수 있다. 초기 박막 표면에 존재하는 결함의 성장이나 외부에서 유도된 결함의 발생은 수 ㎚ 이상의 macro-defect 이 형성되는데, 이러한 결함은 매우 작아 효과적으로 탐지하기 위한 평가 방법들이 제안되어 있다.

Grego et al. 은 O_2 plasma etching 을 이용하여, nano-defect 하부 폴리머 기판을 etching 해서 결함의 시각적 대비를 증가시키는 방안을 제안하였다.[34] 이는 상대적으로 무기 박막 대비 폴리머 기판이 O_2 plasma etching 에 선택비가 높아, 무기 박막에 존재하는 결함 하부에 etching 으로 인해 undercut 을 형성하는 원리를 이용한다. Patal et al. 은 유사한 원리를 이용하여, PC 기판 위 alumina 박막을 형성한 후 acetone etching 을 이용하여 크랙을 시각화 시켜 관찰하였다.[35] 그러나 etching 진행 간 박막 표면도 손상을 받아 두께가 감소하게 되고, 상대적으로 높은 개구율을 가지는 macro-defect 의 경우 undercut 형성 시 개별 크랙의 구분이 어려운 단점이 존재한다.[36]

Chen et al. 은 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 을 이용하여 폴리머 기판 위 ITO 박막의 크랙을 관찰하였다.[37] 인장응력이 인가된 경우 인가 방향과 수직하게 ITO 박막 표면에 선형 크랙의 발생이 관찰되었고, 압축응력이 인가된 경우 계면 박리를 동반한 delamination 현상이

관찰되었다. 그러나 SEM 을 이용한 크랙 발생 탐지방법은 시료의 전도성이 필요하여 별도 전도막 증착이 요구되고, 진공 상태에서 분석이 진행되므로 실시간으로 크랙 발생 및 성장 거동의 관찰이 제한되는 단점이 존재한다.

따라서 실시간으로 크랙 발생을 관찰하기 위해 광학 현미경을 이용한 분석 방법이 제안되었다. Zernike 는 투명한 물체에서 빛의 위상 차이에 의한 간섭 현상을 이용하여 관찰하는 위상차 현미경 (phase contrast microscope) 을 개발하였으며,[38] Nomarski 는 빛의 간섭 현상을 이용한 미분 간섭 현미경 (differential interference contrast microscope, DIC) 을 개발하였다.[39] 간섭 현미경은 빛이 투명한 물체를 통과할 때 광 경로 및 표면에 따라 빛의 위상에 변화가 발생하는 원리를 이용한다. 이를 이용하면 투명한 물체의 광학적 두께를 명암의 차이로 바꿔 관찰이 가능하기 때문에, 실시간으로 투명 박막에서 크랙 발생과 성장 거동의 효과적 관찰이 가능한 장점이 있다. DIC 현미경의 간단한 구성장치 및 원리를 Fig. 2.9 에 나타내었다.

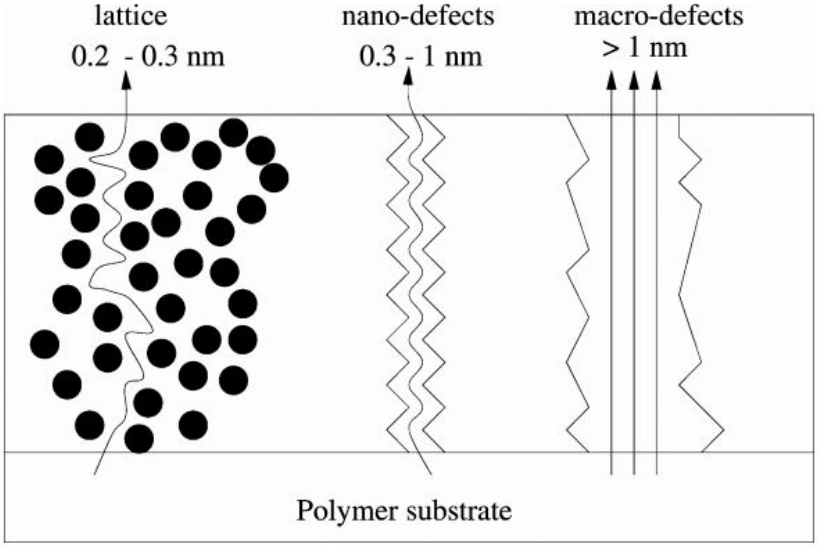


Figure 2.8. A schematic diagram showing the proposed gas transport pathways through the oxide layer. The relative importance of each path depends on gas permeant size.[33]

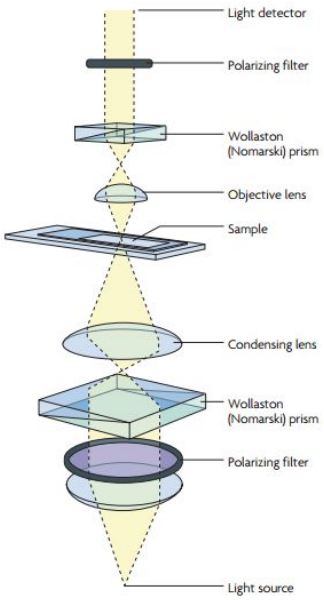


Figure 2.9. The components of the basic differential interference contrast microscopy. (GNU Free Documentation License).

제 3 장. 실험 방법

3-1. 반복 굽힘 평가를 위한 시료 제작

본 실험에서는 반복 굽힘 실험에 따른 봉지막의 크랙 발생 및 누설전류 변화를 측정하기 위해 2가지 종류의 시료를 제작하였다. 크랙의 광학적 분석을 위해 기판 위 봉지막을 증착한 시료와, 전기적 분석을 위해 Metal-Insulator-Metal (MIM) 적층 구조의 시료를 제작하였다.

유연 소자의 기계적 특성 평가를 위한 기판으로는 주로 폴리머 성분의 기판이 사용되고 있으며, 열적 안정성, 낮은 표면 거칠기, 높은 기계적 강도 및 내 화학성이 요구된다. 본 실험에서는 Teijin DuPont社의 Q65HA Film 이 사용되었다. Table 3.1 에 사용된 기판의 특성을 정리하여 나타내었다.[40]

SiN_x 및 SiO_xN_y 봉지막 형성은 삼성 디스플레이社의 저온 플라즈마 기상 증착법 (Low-Temperature Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition, LT-PECVD) 공정을 이용하였다. 기판 온도와 플라즈마 파워는 각각 85 ℃, 0.676 W/cm^2 로 고정되었으며, 반응 가스로는 SiH_4, NH_3, N_2O, H_2 를 이용하였다. SiN_x 봉지막의 경우 반응 가스의 비율은 $NH_3/(SiH_4+NH_3)$, $H_2/(SiH_4+NH_3+H_2)$ 를 각각 0.615, 0.86 으로 고정된 상태에서 증착되었으며, SiO_xN_y 봉지막의 경우 N_2O/NH_3 가스의 상대적인 비율을 조절하면서 증착되었다.

전류밀도-전압 (Current density-Voltage, *J-V*) 측정을 위한 전극은 ITO와 Pt로 형성되었다. ITO의 경우 9:1의 In_2O_3:SnO_2 조성비를 갖는 3인치 직경의 산화물 타겟을 이용하여 DC 스퍼터링

공정으로 형성되었다. 챔버 내 기본 압력은 1.0×10^{-6} Torr 이하를 유지한 상태에서 박막이 증착되었으며, 공정 간 Ar gas만을 이용하였다. 기판 온도, DC 파워와 공정압력은 각각 25 ℃, 50W, 0.5 mTorr 로 고정되었으며, 증착 속도는 0.67 Å/sec 로 확인되었다. Pt 전극은 e-beam evaporator 공정으로 형성되었다. 챔버 내 기본 압력은 4.0×10^{-6} Torr 이하를 유지한 상태에서 박막이 증착되었으며, 기판 온도는 초기 30 ℃ 를 기준으로 증착 후 10% 내의 온도 변화를 보였다. 증착 속도는 2.5 Å/sec 로 확인되었다.

기판 크기는 가로 25-㎜, 세로 20-㎜ 의 직사각 형태로 준비되었으며, 박막 증착 전 Isopropyl Alcohol (IPA) 로 30 sec 간 분사하여 표면을 세척한 후 N_2 blow gun을 이용하여 건조하였다. 각 공정간 시료는 Kapton 테이프를 이용하여 4인치 직경의 Si-wafer 위에 고정되었다. 봉지막 하부 전극으로 각각 10 ㎚ 두께를 갖는 ITO / Pt / ITO 3중 적층 구조가 총 30 ㎚ 두께로 형성되었으며, 상부 전극은 20 ㎚ 두께를 갖는 Pt 가 직경 315-㎛ 를 갖는 금속 마스크를 이용하여 형성되었다. 제작된 MIM 시료의 단면 및 주요 구성을 Fig. 3.1 에 나타내었다.

Table 3.1. Basic properties of Q65HA PEN film used for a substrate.[40]

Item		Unit	Q65HA
Thickness		㎛	125
Tensile strength	MD	MPa	220
	TD		220
Tensile elongation	MD	%	130
	TD		110
Glass transition temperature		℃	155
Thermal shrinkage (150 ℃, 30 min)	MD	%	0.1
	TD		0.0
Surface roughness		㎚	0.7
Total light transmittance		%	87.0
Water vapor permeability		g/m^2-day	1.2

	Material	Thickness (nm)	Deposition process
Substrate	PEN	1.2×10^5	-
Bottom electrode	ITO	10	DC-Sputtering
	Pt	10	E-beam Evaporator
	ITO	10	DC-Sputtering
Encapsulation layer	SiN_x	100	LT-PECVD (85℃)
Top electrode	Pt	20	E-beam Evaporator

Figure 3.1. Conceptual illustration of a MIM structure specimen on a polymer substrate.

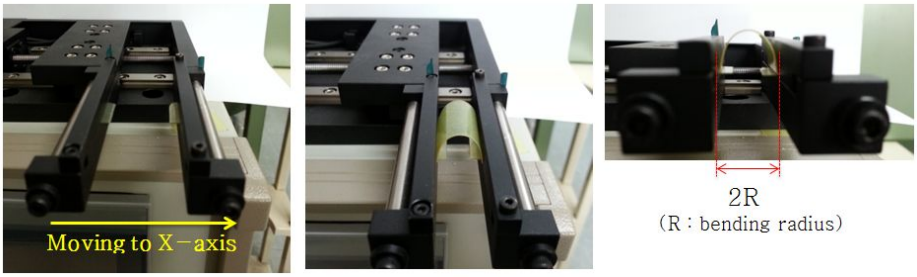
3-2. 반복 굽힘 평가 시스템

유연 소자에서 반복적인 외부 응력에 대한 기계적 신뢰성은 소자의 수명을 결정하는 중요한 인자이다. 인가하는 외부 응력 방향에 따라 소자에는 인장응력 또는 압축응력이 형성되며, 이는 각각 크랙 발생 및 전파 형태 또는 버클링 (Buckling) 및 계면 들뜸 형태 (Delamination) 로의 파괴 특성을 유발한다.[36, 41] 굽힘 평가 시 시료에 형성되는 곡률의 방향에 따라 기판과 박막에는 각각 다른 형태의 응력이 인가되고, 이는 상이한 파괴 현상을 나타낸다. 시료에 볼록한 형태의 곡률 형성 시 박막에는 인장응력이 형성되고, 기판에는 압축응력이 형성된다. 반대로, 시료에 오목한 형태의 곡률 형성 시 박막에는 압축응력이 형성되고, 기판에는 인장응력이 형성된다. 본 연구에서는 시료에 볼록한 형태의 곡률을 형성하여, 반복적인 굽힘 평가를 통해 봉지막에 인장응력을 형성하여 기계적 신뢰성을 평가하였다.

반복적 굽힘 평가 방법은 2-point bending 방식과 X-Y-θ 방식이 제안되어 있다.[36] 2-point bending 방식은 평가 시스템 구현이 용이하나 작은 곡률반경에서 시료 내 위치에 따른 불균일한 곡률이 형성되는 단점이 존재한다. X-Y-θ 방식은 시료 내 균일한 곡률이 형성되어 응력을 고르게 인가할 수 있지만 시료 고정 부분의 회전반경으로 인해 작은 곡률 형성이 제한되는 단점이 존재한다. 본 연구에서는 형성하려는 곡률 반경에 따라 2-point bending 과 X-Y-θ 두가지 모두 구현 가능한 평가 시스템을 자체 제작하였으며, 곡률반경 15㎜ 이하는 2-point bending 평가를, 15㎜ 이상에서는 X-Y-θ 평가를 이용하여 시료에 곡률을 형성하였다. 그러나 본 연구 수행 간 시료의 곡률은 최대 8mm

이하에서 형성되어, 2-point bending 평가 방식으로 시료에 곡률을 형성하여 외부 응력을 인가하였다. 본 연구에서 수행된 반복 굽힘 평가 방식에 대해 Fig. 3.2 에 나타내었다.

자체 제작된 반복 굽힘 평가 시스템은 시료의 양쪽 끝 2㎜ 를 설비에 고정시킨 상태에서, X축 방향으로 왕복 운동을 하여 시료에 곡률을 형성시킨다. X축 방향으로 왕복 속도는 10 ㎜/min 부터 500 ㎜/min 까지 10 ㎜/min 단위로 가변 가능하며, 이동 거리는 60 ㎜ 까지 0.1㎜ 단위로 가변 가능하다. 시료의 X축 크기가 25 ㎜ 이고, 반복 굽힘 평가 시스템의 X축간 거리가 곡률 직경인 점을 감안하면 최대 8 ㎜ 의 곡률반경을 가질 수 있으며 그 이하에서는 시료 중앙부분을 포함한 국소 영역에 응력이 집중되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 X축 방향 왕복 속도를 500 ㎜/min 으로 고정시킨 상태에서, 각각 곡률반경 5 ㎜ 와 8 ㎜ 두가지 조건에서 반복 굽힘 평가가 수행되었다.



(a) (b)

Figure 3.2. The 2−point bending system for stressing a MIM specimen : (a) at pristine and (b), (c) a bent specimen with a bending radius of R.

3-3. 분석 방법

LT-PECVD 공정을 이용해 형성된 SiN_x 및 SiO_xN_y 봉지막과 DC 스퍼터링 공정을 이용해 형성된 ITO 전극의 두께와 굴절율은 Spectroscopic Ellipsometer (SE, HS-190, J. A. Woollam) 장비에서 측정되었다. 측정 각도는 65° 부터 75° 까지 5° 간격으로 각 10 sec 씩 총 30 sec 동안 측정되었으며, 파장대는 200 ㎚ 부터 1700 ㎚ 까지 측정되었다. 데이터 분석을 위한 적층 박막의 광학적 모델링은 Cauchy 모델을 사용하여 632.8 ㎚의 파장을 기준으로 분석되었으며, 모든 데이터는 제곱근 오차 (Mean Squared Error, MSE) 기준 6 이내의 값을 신뢰성 있는 구간으로 판단하였다.

봉지막에 형성되는 누설 전류량 및 크랙 발생에 따른 전기적 특성 변화 평가를 위해, 반도체 분석 장비를 이용하여 전압에 따른 전류밀도가 측정되었다. (4145A, HP) MIM 구조에서 하부 전극에 gate 전압 인가를 위한 probe 를 접촉시키고, 상부 dot 전극에 봉지막을 통해 형성되는 누설 전류량 측정을 위한 probe 를 접촉시켜 전압에 따른 누설 전류량이 측정되었다. Gate 전압은 -20 V 부터 +20 V 까지 0.5 V 단위로 인가되었으며, 측정 시료는 25 ℃ 상태를 유지하였다.

반복 굽힘 평가 결과 발생하는 표면 크랙의 변화는 미분 간섭 편광 필터를 이용한 광학 현미경을 통해 분석되었다. (eclipse LV100, Nikon) 표면 크랙 발생 시 인접 부위와 광학 경로차이 발생으로 인한 명암비가 관찰되었으며, 노말스키 (Nomarski) 편광 필터와 미분 간섭 관찰 (Differential Interference Contrast, DIC) 필터를 동시에 사용하여 크랙 밀도를 분석하였다.

봉지막의 수분 투과도는 ASTM F-1249 규격을 적용하여, Mocon test 장비에서 측정되었다. (PERMATRAN-W, Model 3/33 plus) 수분 투과도 측정을 위해 50 ㎟ 크기의 정사각 형태의 시료를 제작하여 외곽을 금속 마스크로 차폐하였으며, 측정 장비 챔버 내 결착 후 대기온도 38 ℃, 상대습도 100 % 에서 48 hr 까지 30 min 단위로 투과율이 측정되었다.

봉지막의 두께와 밀도는 High-resolution X-ray reflectivity (XRR, PANalytical) 장비를 이용하여 측정되었으며, X' Pert PRO MPD software로 fitting 하여 산출하였다. 산출된 값과 실제 측정값의 정합성인 fit value는 2.0 이하로 유지하였다.

봉지막의 화학적 결합 상태는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Sigma Probe, Thermo-scientific) 를 이용하여 분석되었다. 외부 가스의 표면 흡착에 의한 분석오차를 줄이기 위해 Ar sputtering을 이용하여 2 ㎚ 두께 etching 후 XPS 분석이 수행되었으며, 광 전자의 결합에너지는 C-C 결합의 C 1s peak을 284.5 eV 로 보정하여 데이터 fitting 을 수행하였다. 또한 봉지막 내 존재하는 결합 진동 분석은 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet iS10 spectrometer, Thermo-scientific) 을 이용하였으며, 파장대는 400 ㎚ 부터 4000 ㎚ 까지 2 ㎚ 간격으로 측정되었다.

박막의 잔류 응력은 laser 를 이용하여, 기판에 박막 증착 후 형성된 곡률 반경과 초기 상태 곡률 반경 간 차이를 Stoney 공식에 대입하여 응력을 계산하는 multi-beam optical system (MOS) 방식으로 산출되었다.

제 4 장. 실험 결과 및 고찰

4-1. 전기적 평가법을 이용한 크랙 발생 탐지

4-1-1. 개요

본 연구는 전기적으로 누설 전류를 측정하여 봉지막의 크랙 발생을 탐지하는 것이 주된 평가 방법이므로, 신뢰성 있는 평가 구조와 범위에 관련된 선행 평가가 요구되었다. 따라서 기준 조건 확보를 위한 선행 평가가 수행되었다.

우선 100-nm 두께의 SiN_x 봉지막 형성 후 박막 고유의 특성을 확인하였다. 형성된 박막의 굴절률은 SE 측정결과 1.829의 값을 보였으며, XRR 측정결과 밀도는 2.65 g/cm^3 값을 보였다. 이는 이상적인 화학 조성비를 갖는 Si_3N_4 의 굴절율 2.02 과 밀도 3.44 g/cm^3 대비 작은 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 박막의 굴절률과 밀도는 박막 내 존재하는 기공 (pore) 에 의해 감소하는 영향을 받을 수 있으며,[42] 폴리머 기판의 낮은 유리 전이 온도에 의한 제약으로 인해 저온에서 공정이 진행되어 상대적으로 높음 함량의 기공을 갖는 SiN_x가 형성되는 것으로 판단하였다.[43]

XPS 분석을 통해 SiN_x 봉지막의 구성 원소, 결합 에너지 및 상대적인 원소 별 함량비가 분석되었다. 유의한 peak을 가지는 원소로는 Si, N, O 가 검출되었으며, 상대적으로 Si-rich 한 SiN_x가 형성된 것을 확인하였다. 반응 가스로 산소가 사용되지 않았으나 검출 된 이유로는 챔버 내부에 흡착된 잔류 산소 및 수분이 증착과정에서 박막 내 형성되었거나, 상대적으로 porous 한 박막 형성으로 인한 자연 산화에 기인한 성분으로 추정된다.[44]

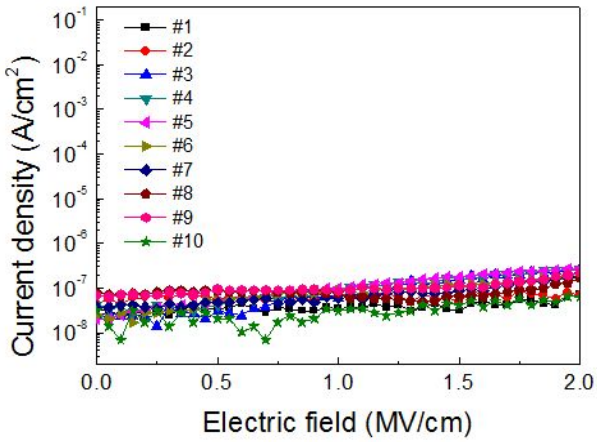
Mocon test 를 이용하여 측정된 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막의 수분 투과도는 $7.6x10^{-1}$ g/m^2-day 값을 보였다. 분석 설비의 측정 한계가 $5.0x10^{-2}$ g/m^2-day 이고 민감도가 10^{-2} g/m^2-day 수준이므로 상대적으로 유의한 비교 평가가 가능할 것으로 판단하였다.

폴리머 기판의 열팽창 계수가 SiN_x 봉지막 대비 매우 크기 때문에, 저온에서 증착되더라도 기판과 봉지막의 상대적인 열팽창 계수 차이로 봉지막에는 압축 응력이 형성된다.[43] 광학 곡률 측정을 통해 100-nm 두께 SiN_x 봉지막의 내부 잔류 응력 분석 결과 -155MPa의 압축 응력이 형성되어 있는 것이 확인되었다. Table 4.1 에 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막의 초기 상태 특성을 이상적 화학 조성비를 갖는 Si_3N_4와 비교 정리하여 나타내었다.[45]

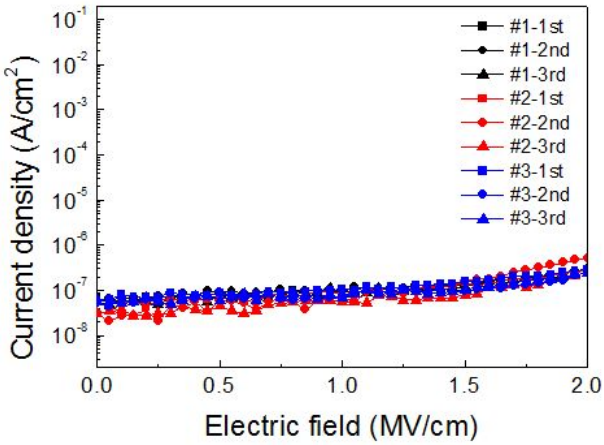
100 ㎚ 두께의 SiN_x 봉지막을 형성하여 MIM 시료를 형성 후 인가된 전기장에 따른 누설전류를 측정하였다. 인가 전기장은 전압을 봉지막 두께로 나눠 산출되었으며, 2.0 MV/㎝ 까지 인가한 상태에서 누설전류 측정 결과 최대 10^{-6} A/cm^2 수준의 전류밀도가 확인되었다. 이는 동일 두께에서 문헌상 보고된 10^{-8} A/cm^2 수준의 Gate 누설전류 대비 높은 수준이나,[46] 복수의 측정 Dot 영역에서 측정된 누설전류 값의 산포가 적고 단일 Dot 에서 여러번 측정 시 안정적으로 누설전류 값이 유지되는 점으로 보아 상대적 유의미성 확보가 가능할 것으로 판단하였다. MIM 구조에서 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막 형성 후 초기 누설전류 평가 결과를 Fig. 4.1 에 나타내었다.

Table 4.1. Basic properties of the pristine SiN_x barrier film.[45]

Item		Unit	LT-PECVD SiN_x	Si_3N_4 (Ideal)
Film thickness		nm	100	-
Refractive index		-	1.829	2.02
Film density		g/cm³	2.65	3.44
Chemical composition	Si	%	59.8	43.0
	N		34.2	57.0
	O		6.0	0.0
Water vapor permeability		g/m²-day	7.6×10^{-1}	-
Internal stress		MPa	-155	-



(a)



(b)

Figure 4.1. Electrical characteristics of the 100 ㎚-thick SiN_x encapsulation layer at the pristine state : (a) with various measuring position and (b) repeated measurement.

4-1-2. 상 / 하부 전극의 크랙 발생 영향성

반복 굽힘 평가에 의해 봉지막 표면에 크랙이 형성되는데, 전기적 평가를 위해 상 / 하부에 형성한 전극 자체의 굽힘 특성이 좋지 않을 경우 전극에서 균열이 발생하여 봉지막으로 전파되는 문제점이 발생할 수 있다. 하부 전극으로 사용되는 ITO 의 경우 외부 응력에 의해 취성 파괴 특성을 보이며, 상부 전극으로 형성된 dot 패턴의 경우 금속 패턴과 하부 SiN_x 봉지막 간 열팽창계수 차이 및 증착 과정에서 표면 손상으로 인한 국부적 잔류응력이 발생할 수 있다.[28, 47] 따라서 하부 전극은 안정적인 면 저항을 갖는 범위 내에서 박막을 얇게 형성하였으며, ITO 사이에 Pt를 삽입함으로써 외부 인장응력에 대해 Pt 의 연성특성이 ITO 에 인가되는 응력을 낮춰 기계적 강도를 향상시키는 구조를 고안하였다.[48] 상부 전극은 스퍼터링 방식 대비 표면 손상이 적은 e-beam 증착공정으로 20 ㎚ 두께의 Pt 를 형성하여 국부적 잔류응력 발생을 최소화 하여 전극 구조를 최적화 하였다.

최적화된 전극 구조가 봉지막 파괴특성에 미치는 영향성을 평가하기 위해 3가지 조건의 시료가 준비되었다. 각 평가 조건 별 시료의 모식도는 Fig. 4.2 에 나타내었다. 봉지막은 100 ㎚ 두께 SiN_x 를 형성하였으며, 반복 굽힘 평가는 곡률반경 8 ㎜ 에서 수행되었다.

각 조건 별 크랙 발생 시점 (crack onset cycle) 평가 결과, 전극 형성 시 적은 굽힘 횟수에서 크랙이 발생하는 경향이 확인되었다. 그러나 굽힘 횟수의 차이는 측정된 결과값의 표준 편차범위 내에서 존재하고, 편광 현미경을 이용하여 크랙 발생 시점의 표면 상태

분석 결과 전극 위치와 무관하게 굽힘 방향에 수직한 크랙이 다수 형성된 것이 확인되었다.

또한 형성된 크랙 간 간격 (crack spacing) 분포 분석 결과 크랙 발생 시점과 동일하게 표준편차 범위 내 유의한 차이가 관찰되지 않은 점으로 보아, 최적화된 전극 구조에서 상 / 하부 전극에 의한 봉지막의 파괴특성에 미치는 영향성은 미비한 것으로 판단되었다. (Fig. 4.3)

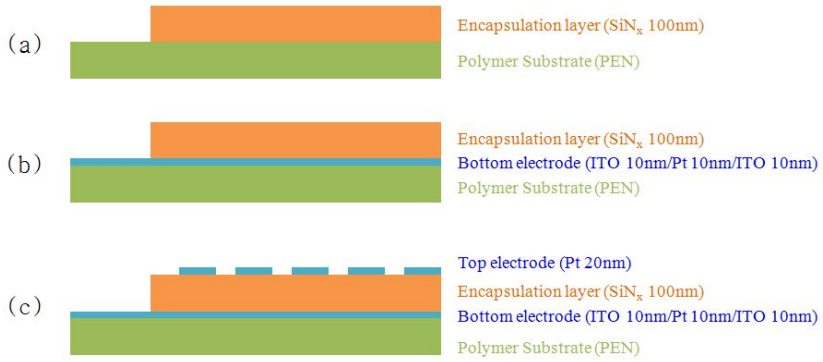
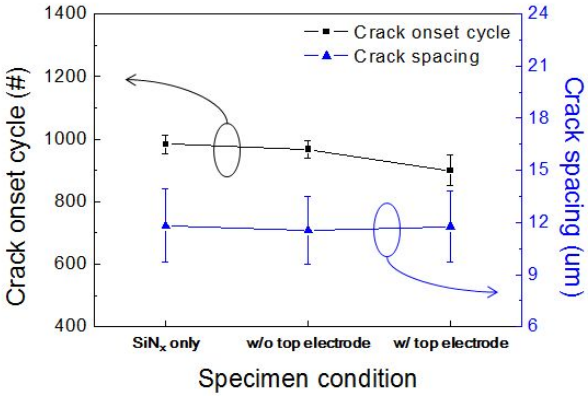
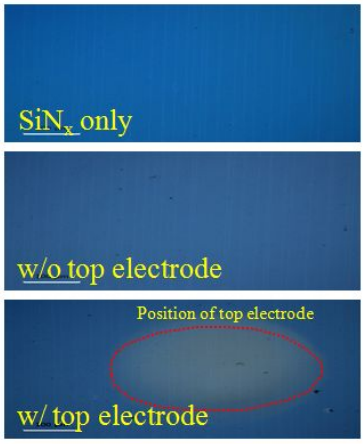


Figure 4.2. Conceptual illustration of MIM specimens with various stacking structure : (a) SiN_x only, (b) w/o top electrode, and (c) w/ top electrode.



(a)



(b)

Figure 4.3. (a) Crack onset cycle and crack spacing of MIM specimens with various stacking structure at a bending radius of 8 ㎜. (b) Optical evaluation of surface crack with various stacking structure.

4-1-3. 굽힘 횟수 증가 시 전류 밀도 변화

MIM 구조에서 반복 굽힘 횟수 증가 시 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막의 누설 전류 밀도 변화를 평가하였다. 평가 시 굽힘 곡률반경은 각각 5 ㎜ 와 8 ㎜ 의 두가지 조건으로 형성되었으며, Fig. 4.4 에 각 곡률반경 별 굽힘 횟수 증가에 따른 누설 전류 밀도값을 나타내었다.

곡률반경 5 ㎜ 에서 100회 단위로 반복 굽힘 횟수를 증가시키면서 누설 전류를 측정한 결과, 굽힘을 진행하지 않은 초기상태 대비 반복 굽힘 100회 후 약 2 order 이상의 누설 전류 증가가 관찰되었으며 이후 굽힘 횟수를 증가시킬수록 누설 전류의 지속적 증가가 관찰되었다. 인가된 전기장 1.0 MV/㎝ 를 기준으로 반복 굽힘 횟수에 따른 누설 전류 증가량 확인 시 굽힘 횟수 증가에 따른 누설 전류의 증가 현상을 뚜렷히 관찰할 수 있었으며, 반복 굽힘 횟수 300회 에서 일부 시료는 정상적인 누설 전류가 측정되지 않는 절연 파괴 (breakdown) 현상이 관찰되었다. 이는 반복 굽힘에 의한 외부 응력에 의해 SiN_x 봉지막의 화학적 결합 강도가 약해져 발생한 현상으로 추정된다.[49]

곡률반경 8 ㎜ 에서 100회 굽힘 후 200회 단위로 굽힘 횟수를 증가시켜 누설 전류의 변화를 관찰하였다. 반복 굽힘 횟수 700회 까지는 SiN_x 봉지막의 누설 전류의 유의미한 변화가 관찰되지 않았으나, 반복 굽힘 900회 에서 약 1.5 order 의 누설 전류 증가 현상이 관찰되었다. 이후 반복 굽힘 1300회 에서 추가적인 누설 전류 증가 현상과 함께 일부 시료의 절연 파괴 현상이 관찰되었다. 동일한 위치에서 누설 전류의 유의미한 변화가 관찰된 반복 굽힘 횟수에서 편광 현미경을 이용해 분석된 SiN_x 봉지막 표면의 크랙

형상과 인가된 전기장 1.0 MV/㎝ 에서 누설 전류 밀도를 Fig. 4.5 에 나타내었다.

반복 굽힘 횟수 900 회 에서 SiN_x 봉지막 표면에 미세한 flaw 가 발생한 현상이 관찰되었으며, 이후 반복 굽힘 횟수 1300 회 에서 표면 flaw 의 형상이 뚜렷해지고 밀도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서 반복 굽힘 평가 시, SiN_x 봉지막 표면에 flaw 가 발생되어 누설 전류의 증가를 유발하며 이때 증가량은 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막, 1.0 MV/cm 기준 약 1.5 order 의 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 이는 별도 광학적 분석 없이도 전기적 평가를 이용하여 봉지막 표면 flaw 의 발생을 탐지할 수 있음을 의미한다.

같은 굽힘 횟수에서 곡률반경 8 ㎜ 대비 5 ㎜ 에서 급격한 누설 전류의 증가 현상이 관찰되었다. 이는 곡률반경이 감소할수록 단위 굽힘 횟수 당 시료에 인가되는 응력이 증가하기 때문이다.[50] 볼록한 형태의 곡률 형성 시, 시료 표면에 존재하는 봉지막에 인가되는 상대적인 인장 응력을 Stoney 공식을 이용하여 계산하면 곡률반경 8 ㎜ 대비 5 ㎜ 에서 약 1.6 배의 인장 응력이 인가된다. 따라서 같은 굽힘 횟수에서 작은 곡률 반경 조건이 시료에 큰 인장 응력이 인가되고, 상대적으로 급격한 누설 전류의 증가 현상을 보이는 것으로 판단된다.

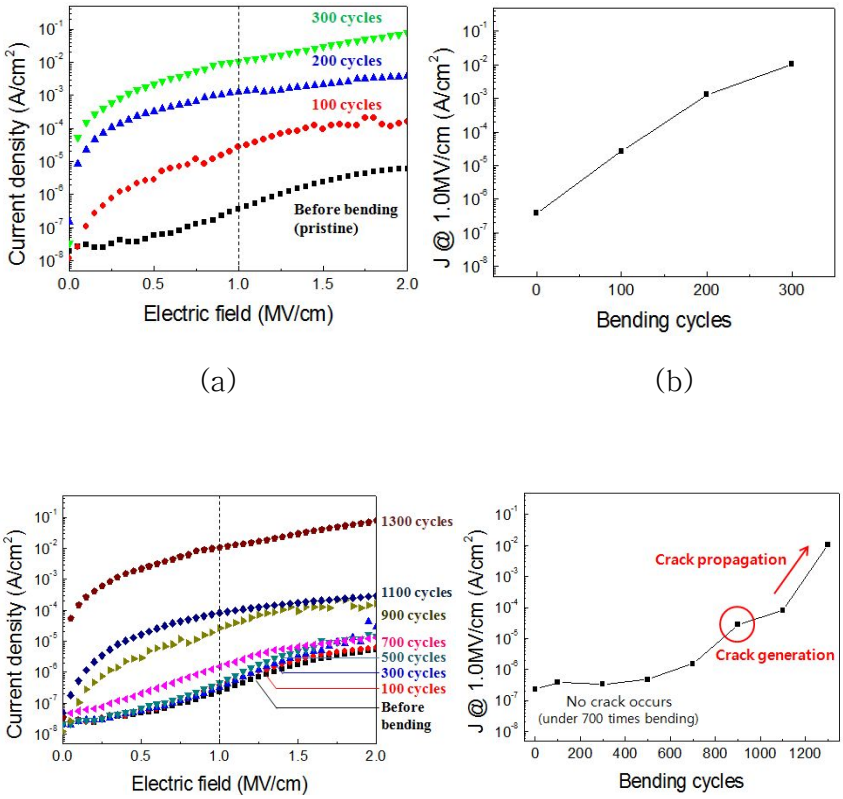


Figure 4.4. Leakage current density as a function of bending cycles (a) at a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜, (c) and (d) corresponding to (a) and (b) at 1.0 MV/㎝, respectively.

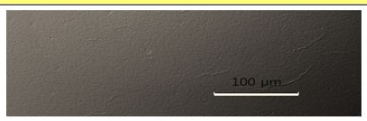
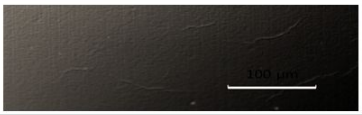
Bending cycles	Nomarski optical image	J @ 1.0MV/cm (A/cm²)
0 Pristine		4.64E−07
900 Crack generation		2.73E−05
1300 Crack propagation		1.07E−02

Figure 4.5. Optical evaluation of surface flaws and leakage current density at 1.0 MV/㎝ as a function of bending cycles at a bending radius of 8 ㎜.

4-1-4. 굽힘 횟수 증가 시 크랙 밀도 변화

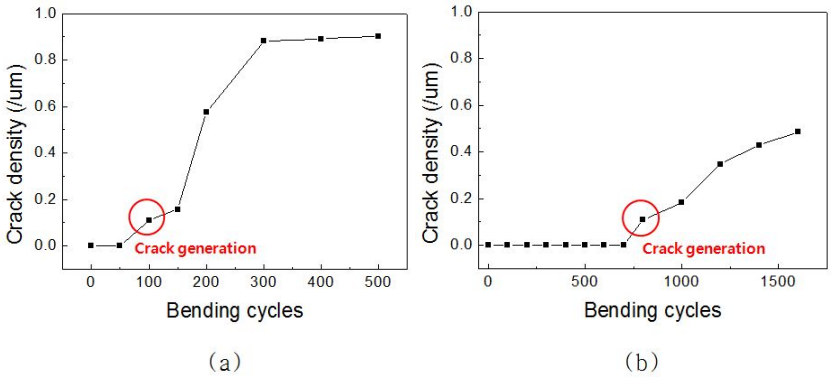
본 연구에서 사용된 SiN_x 봉지막을 포함한 질화물 및 산화물 재료의 경우, 외부 인장응력 인가 시 강한 공유결합을 갖는 세라믹 재료의 취성 파괴 특성으로 인해 날카로운 형태의 선형 크랙이 발생한다. 또한 단축성 인장응력 (uniaxial tensile stress) 이 시료에 인가되면, 응력 인가 방향에 수직하게 크랙이 형성되며, 크랙의 발생은 표면에서 시작해서 박막 내부로 전파되는 거동을 보인다.[25, 51] 따라서 크랙 밀도는 인장응력 방향을 기준으로 단위 길이 당 존재하는 선형 크랙의 개수로 산출되었으며, 총 254 ㎛ 범위 내 존재하는 선형 크랙 개수 집계 후 1 ㎛ 당 존재하는 크랙 개수로 환산되었다.

굽힘 곡률반경 5 ㎜ 와 8 ㎜ 조건에서 굽힘 횟수 증가 시 SiN_x 봉지막 표면에 생성되는 크랙 밀도 변화를 광학적 평가법을 이용하여 분석하였다. (Fig. 4.6) 곡률반경 5 ㎜ 에서는 굽힘 횟수 50회 조건에서는 크랙이 관찰되지 않으나, 굽힘 횟수 100회 조건에서 0.11 /㎛ 의 밀도를 갖는 크랙이 관찰되었다. 이후 반복 굽힘 횟수 300회 조건까지 크랙 밀도가 급격히 증가하였으며, 이후 굽힘 횟수와 무관하게 0.88 /㎛ 의 밀도를 보이며 추가적인 크랙 밀도의 변화는 관찰되지 않았다.

곡률반경 8 ㎜ 에서는 굽힘 횟수 700회 조건까지 크랙이 관찰되지 않으나, 굽힘 횟수 800회 조건에서 0.11 /㎛ 의 밀도를 갖는 크랙 발생이 관찰되었다. 이는 곡률반경 5 ㎜ 에서 크랙이 발생한 굽힘 횟수 100회 조건의 크랙 밀도와 동등 수준인데, 다른 통제변수가 동일한 상황이므로 곡률 반경 가변 시 상이한 반복

굽힘 횟수에서 초기 크랙 발생 시점의 크랙 밀도는 유사 수준인 것으로 추정된다.

그러나, 최초 크랙 발생 후 성장 및 전파는 큰 곡률반경에서 상대적으로 느리게 발생하는 거동이 확인되었다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 같은 굽힘 횟수에서는 큰 곡률반경에서 단위 굽힘 횟수당 인가되는 인장 응력이 작기 때문이며, 상대적으로 느린 크랙 전파 속도를 가지기 때문이다. Table 4.2 에 곡률반경 5 ㎜ 및 8 ㎜ 에서 굽힘 횟수당 발생된 크랙 밀도를 정리하여 나타내었다.



(a) (b)

Figure 4.6. Crack density as a function of bending cycles at (a) a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜.

Table 4.2. Crack density as a function of bending cycles at a bending radius of 5 ㎜ and 8 ㎜.

Bending radius 5mm		Bending radius 8mm	
Bending cycles (#)	Crack density (/㎛)	Bending cycles (#)	Crack density (/㎛)
0	0	0	0
50	0	500	0
100	0.1099	700	0
150	0.1570	800	0.1089
200	0.5755	1000	0.1831
300	0.8835	1200	0.3479
400	0.9011	1400	0.4296
500	0.8915	1600	0.4845

4-1-5. 전류 밀도와 크랙 밀도 변화 간 상관관계

반복 굽힘 횟수 증가에 따른 전류 밀도와 크랙 밀도간 연관된 변화 거동을 Fig. 4.7 에 나타내었다. 곡률반경 5 ㎜ 와 8 ㎜ 두가지 조건에서 모두 반복 굽힘 횟수가 증가할수록 전류 밀도와 크랙 밀도가 증가하는 선형적 상관관계를 나타내었다. 또한 곡률반경 8 ㎜ 조건 평가 결과, 크랙 밀도가 증가하기 전에는 반복 굽힘 횟수가 증가해도 누설 전류 밀도의 유의미한 현상이 관찰되지 않았으며, 크랙 밀도 증가를 수반하는 굽힘 횟수의 한계치 이상에서만 누설 전류 밀도의 증가 현상이 관찰되는 것이 확인되었다.

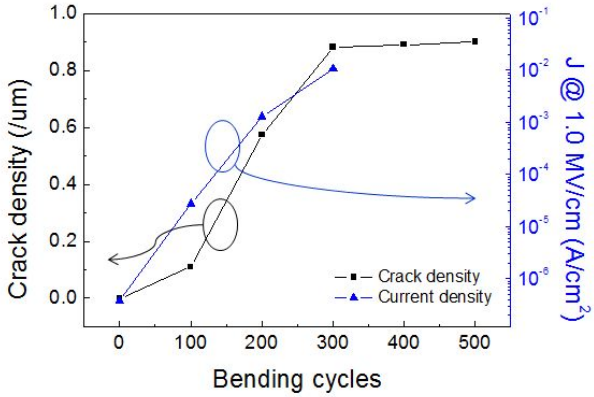
100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막 기준으로 반복 굽힘 시 표면 크랙이 발생하는 시점에서 크랙 밀도는 약 0.11 /㎛ 이며, 누설 전류 밀도는 크랙이 발생하기 전 대비 약 1.5 order 증가하는 결과를 보였다.

그러나 증가하는 크랙 밀도는 linear scale 인 반면, 누설 전류 밀도는 logarithmic scale 로 구성된 문제가 존재한다. 반복 굽힘 횟수가 linear scale 이므로 단위 굽힘 횟수 증가에 따른 크랙 밀도의 변화는 선형적 상관관계를 가지나, 단위 굽힘 횟수별 누설 전류 밀도는 급격히 변화하는 관계를 가진다.

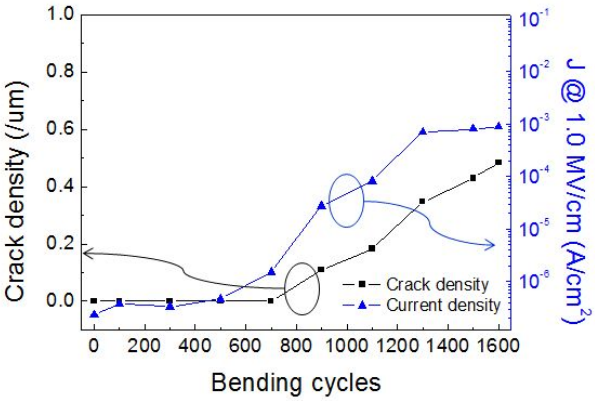
반복 굽힘 횟수가 증가할수록 표면에 새로운 크랙들이 생성되어 크랙 밀도가 증가하나, 기존 크랙들은 박막 내부 깊이 방향으로 침투하여 성장하는 거동을 보인다.[51] SiN_x 봉지막의 누설 전류 밀도는 다양한 인자에 의해 영향 받을 수 있으며, 외부에서 유도된 기계적 응력에 의해 발생한 변형은 표면에 크랙을 발생시키고

성장하는 크랙의 폭 및 깊이에 따라 전자의 전도 경로가 증가하여 누설 전류 밀도의 증가를 유발할 수 있다.[52]

따라서 반복 굽힘 횟수가 증가할수록, 생성되는 크랙 밀도의 변화는 선형적 관계를 가지며 증가하다가 일정 수준에서 saturation 되는 거동을 보이나, 누설 전류 밀도의 변화는 증가되는 크랙 밀도와 더불어 기존에 생성된 크랙 또한 깊이 방향으로 성장하여 전자 이동경로를 증가시켜 급격한 변화를 유발하는 것으로 추정된다.



(a)



(b)

Figure 4.7. Variations of the crack density and the current density as a function of bending cycles at (a) a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜.

4-1-6. 전류 밀도와 수분 투과도 변화 간 상관관계

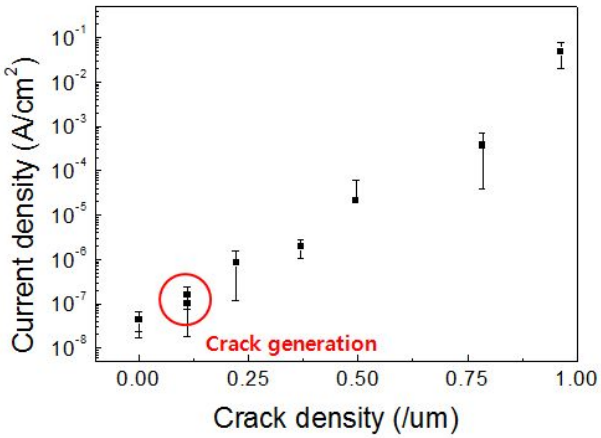
반복 굽힘 횟수에 따른 SiN_x 봉지막의 수분 보호막 특성 열화를 수분 투과도 분석을 통해 평가하였다. 반복 굽힘 횟수와 크랙 밀도 변화 간 선형적 상관관계를 가지므로, 크랙 밀도 변화에 따른 전류 밀도와 수분 투과도 변화를 Fig. 4.8 에 나타내었다.

크랙 밀도가 증가할수록 SiN_x 봉지막의 누설 전류는 급격히 증가하는 거동이 확인되었다. 초기 크랙 밀도의 변화가 발생하는 시점에서 약 1.5 order 의 누설 전류 증가 현상이 관찰되었으며, 이는 앞서 기술한 반복 굽힘 횟수 증가에 따른 크랙 밀도 변화 및 누설 전류 밀도 변화 내용과 일치한다. 이후 크랙 밀도 0.7 /㎛ 이상에서는 정상적인 전류 밀도 측정이 되지 않는 절연 파괴 현상이 관찰되었으며, 따라서 크랙 밀도 0.7 /㎛ 이상의 누설 전류값은 신뢰성이 적은 것으로 판단된다.

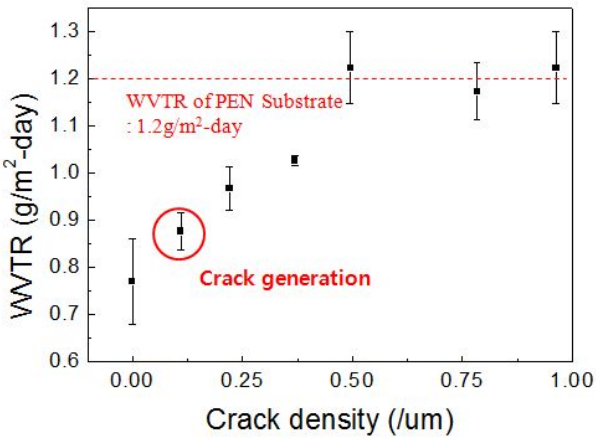
크랙 밀도 증가에 따른 수분 투과도 변화는 WVTR 측정을 통해 평가되었다. 크랙 밀도가 증가하는 초기 단계에서 WVTR 또한 증가하는 경향이 확인되었으며, 초기 크랙 밀도의 변화가 관찰되는 시점에서 WVTR은 약 14% 의 증가 현상이 관찰되었다. 이후 크랙 밀도 0.5 /㎛ 에서 WVTR은 약 1.2 g/m^2-day 값을 가진 후 추가적인 변화가 관찰되지 않는 거동을 보였다. 평가에 사용된 PEN 기판 자체의 투습도가 1.2 g/m^2-day 수준임을 감안할 때, 100 ㎚ 두께의 SiN_x 봉지막에 0.5 /㎛ 이상의 크랙 발생 시 수분 보호막 특성이 상실되며, 실험 구간 내에서는 봉지막에 생성된 크랙이 기판까지 전파되지 않는 상황으로 판단된다.

크랙 밀도의 초기 변화가 관찰되는 시점에서, 누설 전류 밀도의 약 1.5 order 증가와 WVTR의 약 14%의 증가가 동시에 관찰되는

거동이 확인되었다. 또한 크랙 밀도가 증가할수록 누설 전류 밀도와 WVTR 모두 증가하는 상관관계가 확인되었다. Table 4.3 에 평가 구간 내 크랙 밀도에 따른 누설 전류 밀도 및 WVTR 변화를 정리하여 나타내었다. 반복 굽힘에 의해 외부에서 인가된 응력이 봉지막에 크랙 발생 및 성장을 유도하며, 이는 봉지막의 누설 전류 밀도와 WVTR 특성의 변화를 유발하고, 변화되는 인자 간 직접적인 상관관계가 존재하는 결과가 확인되었다. 이런 경향성은 외부에서 유도된 기계적 변형에 대해 봉지막에 크랙 발생 시 유발되는 봉지막의 수분 보호막 특성 변화를 누설 전류 측정을 통한 전기적 평가법을 이용하여 탐지 가능함을 의미한다.



(a)



(b)

Figure 4.8. Variations of (a) the current density and (b) the WVTR as a function of crack density.

Table 4.3. The current density and the WVTR as a function of crack density of the 100 ㎚-thick SiN_x sample.

Crack density (/㎛)	Current density (A/cm^2)	WVTR (g/m^2-day)
0	4.24.E-08	0.77
	4.37.E-08	
0.11	9.86.E-08	0.88
	1.57.E-07	
0.22	8.45.E-07	0.97
0.37	1.93.E-06	1.03
0.50	2.16.E-05	1.22
0.78	3.76.E-04	1.17
0.96	4.91.E-02	1.22

4-2. SiN_x 봉지막의 굽힘 신뢰성

4-2-1. 수분 보호막 특성에 영향을 미치는 주요 인자

박막 봉지막의 수분 보호막 특성은 다양한 내부 및 외부 인자에 의해 영향을 받을 수 있다. 앞서 기술한 바와 같이 박막에 존재하는 기공 및 크랙에 의해 수분 보호막 특성은 밀접한 영향을 받으나, 증착 과정에서 결함이 없는 박막을 형성하는 것은 열역학 적으로 불가능하다.

따라서 가능한 박막을 치밀하고 결함이 적은 상태로 증착하는 방향으로 연구가 수행되었다. 주요 내부 인자로는 박막의 두께, 밀도, 표면 거칠기 및 하부층과의 계면 결합 강도를 들 수 있다. 기존 연구 결과 박막의 두께와 밀도가 증가할수록 치밀한 박막이 형성되므로 수분 보호막 특성이 향상되며, 표면 거칠기는 수분 침투경로 및 크랙 성장원으로 작용하므로 완만한 표면 형성이 요구되며, 계면 결합강도가 낮을 경우 박막 내부를 통한 수분의 확산 대비 계면으로 침투하는 수분으로 인해 보호막 특성이 영향받을 수 있음이 보고되었다.[53-56]

그러나 두껍고 치밀한 박막 형성에 따라 반복 굽힘 평가에 따른 굽힘 신뢰성이 영향을 받을 수 있다. 외부에서 인가된 응력에 의해 박막에 발생하는 크랙의 성장은 외부의 유도된 응력과 내부 잔류응력에 의해 유발되므로 박막 내 존재하는 잔류 응력을 감소하는 방향의 증착이 요구되는데, 증착과정에서 박막의 두께 및 밀도를 증가시킬 경우 박막 내부에 강한 압축응력 (compressive stress) 이 잔류되기 때문이다.[57] 따라서 외부 응력이 인가되지 않은 초기 상태와, 굽힘 신뢰성에 따른 박막의 열화가 발생하는 후기 상태에서 상기 보고된 박막의 주요 인자 별 수분 보호막

특성에 미치는 영향성과 거동이 상이할 수 있다. 본 연구에서는 박막의 두께와 밀도가 초기상태의 수분 보호막 특성 및 굽힘 신뢰성 환경에서 크랙 발생에 미치는 영향성에 대해 평가하였다.

굽힘 신뢰성에 의해 외부적으로 유도된 수분 보호막 특성의 변화는 평가 환경에 대해 밀접한 상관관계를 갖는다. 반복 굽힘 평가 시 외부에서 인장응력이 봉지막 표면에 유도되어 크랙의 발생 및 성장을 유발하는데, 굽힘 환경의 온도와 습도는 크랙의 가속 전파를 유발하여 봉지막의 빠른 열화를 유발할 수 있다. 기존 연구결과에 따르면 외부의 추가적인 응력 인가 없이도, 고온 / 고습 환경에 노출된 박막의 경시변화 및 크랙의 성장 속도의 변화가 발생하는 결과가 보고되어 있다.[58]

따라서 굽힘 신뢰성 평가 환경의 온도와 습도에 의해 봉지막에 발생하는 크랙의 전파 속도가 영향받고, 수분 보호막 특성의 열화에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하였다. 본 연구에서는 박막의 수분 보호막 특성에 영향을 미치는 외부 인자 중 온도와 습도에 따른 SiN_x 봉지막의 크랙 발생에 대해 평가하였다.

4-2-2. 박막 두께의 영향성

SiN_x 박막 봉지막의 두께에 따른 수분 보호막 특성 및 크랙 발생에 대한 영향성을 평가하기 위해, 100 ㎚ 부터 500 ㎚ 까지 4가지 조건의 박막이 준비되었다. 증착된 박막의 두께 및 굴절율은 SE와 XRR을 통해 확인하였다.

박막의 두께가 증가할수록 굴절율 및 밀도가 증가하는 경향이 확인되었다. 앞서 기술한 바와 같이 박막의 굴절율은 치밀한 박막이 형성되어 박막 내 존재하는 기공이 감소할수록 증가하는 경향이 존재하므로, 두꺼운 박막에서 상대적으로 치밀한 막질을 가진 박막이 형성된 것을 알 수 있다. 또한 박막 두께가 증가할수록 전체 박막에서 차지하는 표면의 영향성이 감소하므로 박막 자체의 특성이 bulk 와 가깝게 형성되며, 치밀한 막질 형성은 SiN_x 막질 고유의 화학적 결합이 증가할 것으로 예상하였다.

박막 두께별 FT-IR 분석결과를 Fig. 4.9 에 나타내었다. 박막 두께 증가 시 Si-N (900 cm^{-1}), Si-H (2150 cm^{-1}), N-H (3350 cm^{-1}) stretching vibration peak 이 증가하는 경향이 관찰되었다.[59] 수소와 연관된 vibration peak은 박막 표면 및 내부에 존재하는 Si dangling bond를 감소시켜 치밀한 막질을 형성하기 위해 사용하는 H_2 gas에 기인하여 생성된 것으로 판단된다.[60]

따라서 두꺼운 박막에서 초기 상태 수분 투과도가 낮을 것으로 예상되어 WVTR 분석을 수행하였으며, 박막 두께 300 ㎚ 이상에서 측정 설비 한계치 값을 보이는 우수한 수분 보호막 특성이 확인되었다. Table 4.4 에 박막 두께별 초기 상태의 굴절율, 밀도, WVTR 을 정리하여 나타내었다.

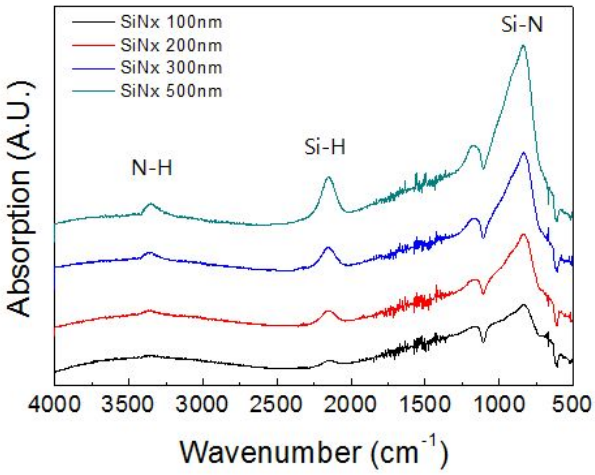


Figure 4.9. FT-IR absorption spectra of SiN_x films with various film thickness.

Table 4.4. Basic properties of the SiN_x barrier film with various film thickness at the pristine state.

Film thickness	Refractive index	Film density	WVTR
nm	–	g/cm^3	g/m^2-day
100	1.829	2.654	7.6 E-01
200	1.846	2.661	8.8 E-02
300	1.849	2.692	< 5.0 E-02
500	1.862	2.725	< 5.0 E-02

굽힘 곡률반경 8 ㎜ 에서 SiN_x 봉지막 두께 별 크랙 발생 전 / 후 인가된 gate 전압에 따른 누설 전류 밀도를 측정하였다. (Fig. 4.10) 굽힘 평가를 수행하기 전 초기 상태의 누설 전류 밀도는 박막 두께가 증가할수록 감소하는 경향이 관찰되었는데, 이는 같은 gate 전압에서 적은 전기장이 인가되어 누설 전류 밀도의 절대값이 감소한 것으로 판단된다. 크랙 발생 시점에서 누설 전류 밀도의 변화는 봉지막 두께와 무관하게 약 1.5 order 내외의 증가율을 보이는 결과가 관찰되었다. Table 4.5 에 정리한 결과와 같이, 크랙 발생 시점의 굽힘 횟수는 봉지막 두께가 증가할수록 감소하는 경향이 관찰되었으며, 더 적은 굽힘 횟수에서 표면에 크랙이 발생하고 누설 전류의 변화가 유발되었다. 이는 봉지막 두께가 증가할수록 반복 굽힘 평가조건에서 굽힘 신뢰성의 빠른 열화가 발생하는 것을 의미한다.

본 평가조건의 시료와 같이 유연기판 상부에 형성된 세라믹 재료의 파괴 특성은, 내부에 존재하는 잔류 응력이나 외부에서 인가된 응력에 의해 열역학적으로 안정된 상태에서 크랙의 발생 및 성장이 일어날 수 있다.[57] 크랙의 발생을 열역학적 관점에서 접근한 Griffith 의 이론에 따르면, 박막의 크랙 발생은 새로운 표면 발생으로 인한 surface energy 증가와 내부 잔류응력 해소로 인한 potential energy 의 감소를 유발한다. 단위 크랙 생성으로 인한 energy release rate 가 임계값을 초과하는 경우 내부 total energy 가 감소하면서 열역학적으로 안정된 상태에서 크랙이 성장할 수 있다. 해당 이론을 바탕으로 외부에서 인가된 응력에 의해 취성 파괴 특성을 갖는 박막에 크랙이 성장 가능한 critical strain 은 다음 수식으로 표현 가능하다.[37]

$$\varepsilon_c = \sqrt{\frac{2G_c}{\overline{E}_g(\alpha,\beta)h}} = C\frac{1}{\sqrt{h}}$$

G_c 는 박막의 fracture toughness, E는 박막의 영률 (Young's modulus), g(α,β) 는 박막과 기판의 상대적인 영률 차이로 표현되는 two Dundur's parameter 이며 h는 박막의 두께이다. 유연기판 상부 형성된 세라믹 재료의 경우, g(α,β) 는 1에 가까운 값을 가지므로 무시할 수 있다.[51] 또한 G_c 및 E 는 박막 재료 자체의 고유값이므로 상수로 치환하면, 크랙이 발생하는 critical strain 은 박막 두께의 제곱근에 반비례하는 거동을 보이며, 이는 박막 두께가 증가할수록 내부 잔류 응력이 증가하고 박막 내 potential energy를 증가시켜 단위 크랙 성장에 따른 energy release rate 를 증가시키기 때문이다. 따라서 박막 두께가 증가할수록 적은 굽힘 횟수에서 크랙이 발생하며, 상대적으로 크랙 발생 시점의 크랙 밀도가 낮고 크랙 간 간격이 증가한다.[61]

SiN_x 봉지막 두께 별 크랙 발생 시점의 크랙 밀도와 반복 굽힘 횟수 증가에 따른 크랙 간 간격 분석결과를 Fig. 4.11 에 나타내었다. 봉지막 두께가 증가할수록 크랙 발생 시점에서 크랙 밀도가 감소하는 경향이 관찰되었으며, 반복 굽힘 횟수에 따라 크랙 간 간격은 감소하는 경향이 관찰되었다. 이는 봉지막 두께가 증가할수록 더 적은 굽힘 횟수에서 크랙이 발생하며, 동일한 굽힘 횟수에 따라 크랙이 상대적으로 빠르게 성장하고, 밀도가 증가하며 전파되는 거동을 의미한다.

봉지막 두께에 따른 굽힘 신뢰성 평가 결과, 두께 증가 시 치밀한 막질 형성으로 인해 초기 상태의 수분 보호막 특성은 향상되나 증가된 내부 잔류응력이 빠른 크랙 발생을 유도하여 굽힘 신뢰성이

열화되는 현상이 확인되었다. 따라서 최적의 두께가 존재하며, 본 실험구간 내 SiN_x 봉지막의 최적 두께는 200 ㎚ 로 사료된다.

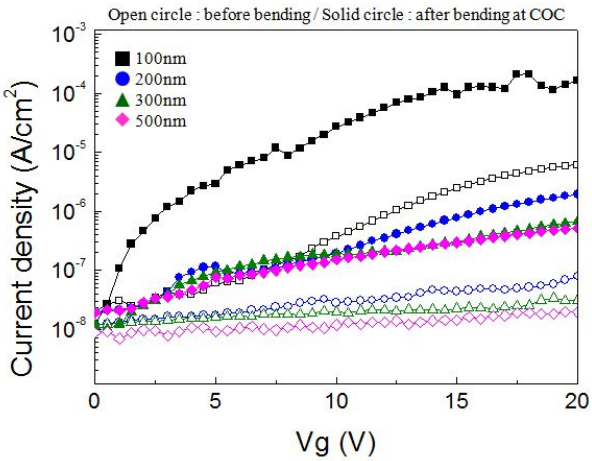
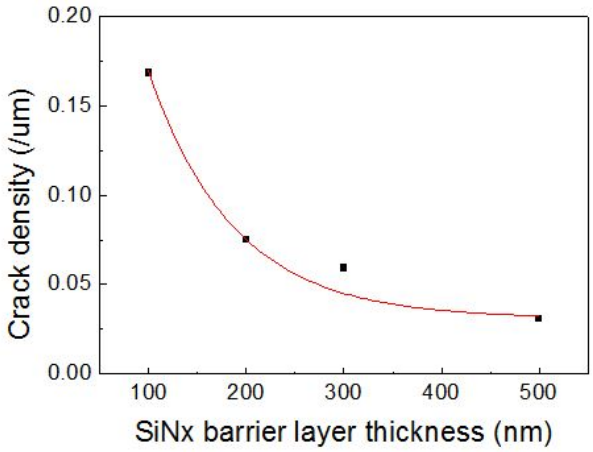


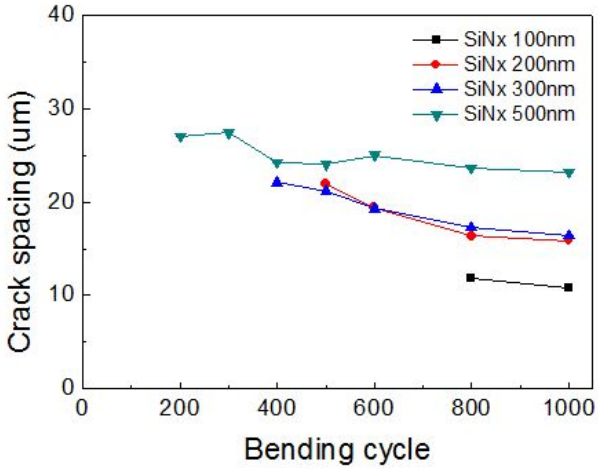
Figure 4.10. Current density of SiN_x films with various thickness at the pristine state (open dots) and at the crack onset cycle (close dots) as a function of gate voltage.

Table 4.5. Leakage current density of SiN_x films with various thickness at the pristine state and at the crack onset cycle.

Film thickness	Crack onset cycle (COC)	J @ V_g 10V		J @ 0.4 MV/cm	
		pristine	at COC	pristine	at COC
nm	#	A/cm^2			
100	860	3.73E−07	2.73E−05	3.81E−8	2.24E−6
200	530	2.80E−08	1.94E−07	2.39E−8	1.23E−7
300	510	1.97E−08	1.89E−07	2.11E−8	2.10E−7
500	260	1.18E−08	1.51E−07	1.94E−8	5.18E−7



(a)



(b)

Figure 4.11. (a) Crack density of SiN_x films at crack onset cycle with various thickness. (b) Crack spacing of SiN_x films with various thickness as a function of bending cycles.

4-2-3. 박막 밀도의 영향성

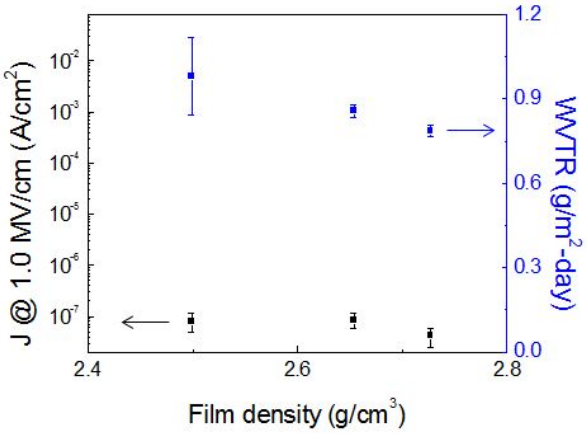
박막 밀도가 굽힘 신뢰성에 미치는 영향성을 평가하기 위해, 3가지 조건의 시료가 준비되었다. XRR 분석을 통해 확인된 각 조건별 박막 밀도는 각각 2.50 g/㎤, 2.65 g/㎤, 2.83 g/㎤ 이며, 박막 두께는 100 ㎚ 로 고정된 상태로 형성되었다.

박막 밀도에 의해 변화되는 초기 상태의 보호막 특성을 누설 전류 밀도와 WVTR 분석을 통해 평가하였다. (Fig. 4.12a) 박막 밀도가 증가할수록 초기 상태 누설 전류 밀도와 WVTR 모두 감소하는 경향이 관찰되었으며, 이는 밀도 증가에 따라 보호막 특성이 향상되는 결과를 보여준다. 레이저 곡률 측정법 및 SE 측정을 통해 박막 내부 응력 및 굴절율 분석 결과, (Fig. 4.12b) 실험이 수행된 박막 밀도 평가 범위에서 전수 박막 내 압축 응력이 형성되었으며, 박막 밀도 증가 시 박막 내부 응력과 굴절률의 증가 현상이 관찰되었다.

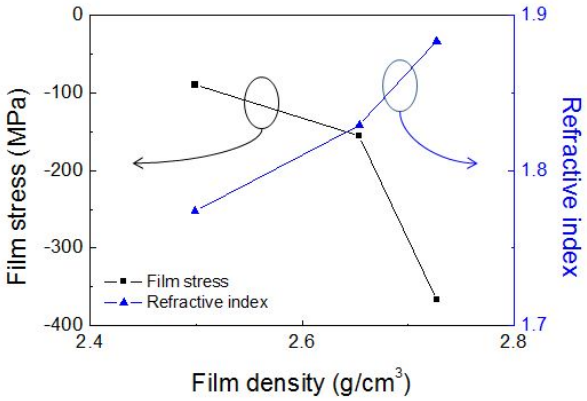
박막 내 높은 수준의 압축 응력은 원자간 강한 결합을 형성하며 상대적으로 기공 및 결함의 비율이 감소하여 굴절율 상승과 밀도 증가를 수반한다.[42] 따라서 박막 봉지막의 수분 보호막 특성 향상을 위해서는 잔류 압축 응력의 증가가 요구되나, 압축 응력 증가 시 하부 기판과의 계면 결합강도가 낮아져 박막의 들뜸 및 박리 현상으로 인한 파괴 거동을 보일 수 있다.[62]

박막의 부분적 계면 박리가 발생할 경우 반복 굽힘 특성에 영향을 미칠 수 있으므로 적정 수준의 박막 내 잔류 응력 조절이 필요하다. 본 실험구간 내 박막 내부 압축 응력은 최소 −90 MPa 부터 최대 −366 MPa 까지 형성되었으며, 실험 구간 내 박막의

들뜸으로 인한 파괴 현상은 관찰되지 않아 해당 영향성은 배제된 상태에서 굽힘 신뢰성 평가가 수행되었다.



(a)



(b)

Figure 4.12. Basic properties of SiN_x films with various density at the pristine state : (a) Leakage current density and WVTR, (b) Residual film stress and refractive index.

굽힘 곡률반경 5 ㎜ 와 8 ㎜ 에서 SiN_x 봉지막 밀도 별 반복 굽힘 횟수에 따른 누설 전류의 변화를 Fig. 4.13 에 나타내었다. 곡률반경 5 ㎜ 에서 100회 굽힘 시 박막의 밀도가 높을수록 같은 굽힘 횟수에서 상대적으로 높은 수준의 누설 전류의 증가 현상이 관찰되었다. 인가된 전기장 1.0 MV/cm 기준 측정된 시료의 누설 전류값을 표준편차 범위를 포함해 비교한 결과에서도, SiN_x 봉지막 밀도 2.50 g/㎤ 에서는 100회 굽힘 후 약 2 order 의 누설 전류 증가 현상이 관찰되었으나 2.83 g/㎤ 에서는 4 order 이상의 급격한 누설 전류 증가 현상이 관찰되었다. 이는 SiN_x 봉지막 밀도가 증가할수록 같은 굽힘 평가 환경에서 크랙 밀도가 크고 전파 속도가 빠른 경향을 갖는 것을 의미한다.

곡률반경 8 ㎜ 에서 반복 굽힘횟수 600회와 1000회 조건에서 각 밀도 조건 별 누설 전류의 변화량이 관찰되었다. 평가 구간 내 가장 낮은 밀도를 갖는 2.50 g/㎤ 에서는 반복 굽힘 600회 에서는 누설 전류의 변화가 관찰되지 않았으며, 반복 굽힘 1000회 에서 약 1.5 order 의 누설 전류 현상이 관찰되었다. 상대적으로 높은 밀도를 갖는 나머지 두 조건에서는 반복 굽힘 600회 만에 3 order 이상의 누설 전류 현상이 관찰된 점을 보면, 곡률반경 8 ㎜ 에서 SiN_x 봉지막 밀도 2.50 g/㎤ 조건의 크랙 발생 시점의 굽힘 횟수가 50% 이상 향상된 것을 알 수 있다.

누설 전류의 변화가 측정된 굽힘 조건에서 표면에 발생된 크랙을 편광 현미경을 이용하여 분석하였다. (Fig. 4.14) 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 시료의 경우 표면에 발생된 크랙 경계가 완만한 형태를 보였으나, 높은 밀도를 갖는 시료는 크랙이 날카롭고 경계가 뚜렷한 형태를 보였다. 따라서 같은 굽힘 응력 인가 시 상대적으로

낮은 SiN_x 봉지막 밀도에서 크랙이 늦게 발생하고, 발생된 크랙은 완만하게 성장하여 굽힘 신뢰성이 향상되는 것으로 판단된다.

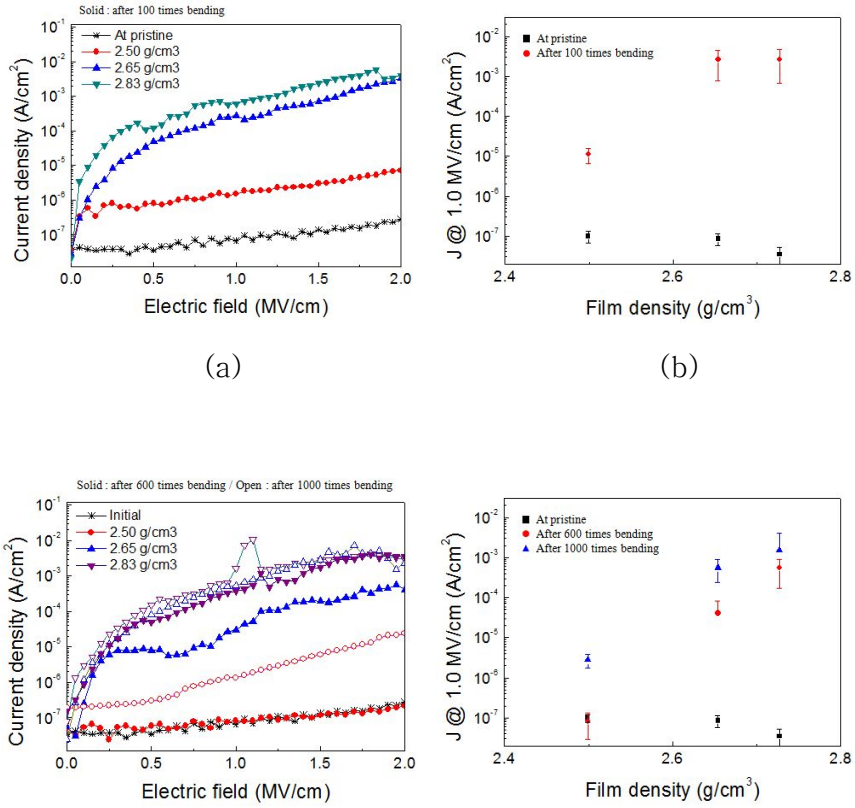


Figure 4.13. Variations of the leakage current density of SiN_x films with various density (a) at a bending radius of 5 ㎜ and (b) 8 ㎜, (c) and (d) corresponding to (a) and (b) at 1.0 MV/㎝, respectively.

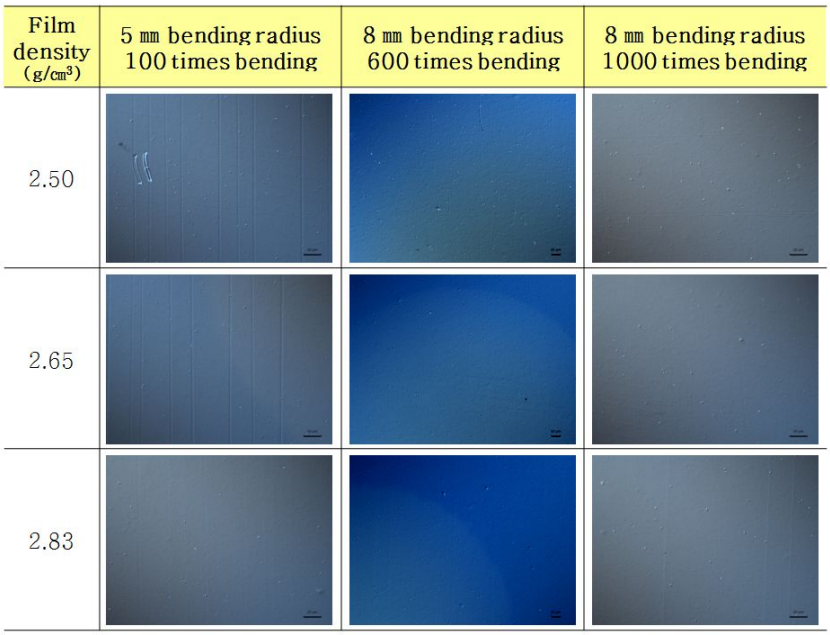


Figure 4.14. Optical inspection of surface cracks of SiN_x films with various density and for various bending conditions.

박막 밀도에 따른 굽힘 신뢰성 차이가 발생하는 원인 분석을 위해, 박막 내 존재하는 잔류 응력의 영향성이 검토되었다. 앞서 기술한 바와 같이 박막의 밀도는 박막 내 존재하는 잔류 응력과 밀접한 연관관계를 가지며, 박막 내 존재하는 잔류 응력은 박막 내 원자들의 결합 상태 및 화학적 조성에 영향을 받는다.[43]

따라서 준비된 SiN_x 봉지막 밀도 조건 별 잔류 응력의 차이는 각 조건 별 화학적 결합 상태 차이에 의해 연관되었을 것으로 추정되어, XPS로 화학적 조성 및 주요 원소 별 결합 에너지를 분석하였다. 결합 에너지 기준 1000 eV 까지 wide scan 을 진행한 후 유의미한 peak 이 확인된 Si, N, O 의 결합에너지에 따른 상대적 peak intensity 를 Fig. 4.15 에 나타내었다.

SiN_x 박막의 밀도가 증가할수록, Si 2p peak 의 결합 에너지가 작은 쪽으로 이동하는 경향이 관찰되었으며 박막의 밀도가 감소할수록 결합 에너지가 큰 쪽으로 이동하는 경향이 관찰되었다. 박막 밀도 조건에 따라 Si 2p peak 의 결합 에너지는 100.8 eV 에서 102.7 eV 까지 약 1.9 eV 범위 내의 이동이 관찰되었는데, 박막의 밀도가 낮을수록 결합 에너지의 증가 현상이 관찰되었다. 밀도가 높은 경우 Si 2p peak 의 결합 에너지는 element Si (99.4 eV) 와 Si_3N_4 (102.1 eV) 사이의 값을 가졌으며, 상대적으로 밀도가 낮은 경우 Si_3N_4 (102.1 eV) 와 a-SiO_2 (103.9 eV) 사이의 값을 가졌다.[63] 상대적으로 양의 방향의 Si 2p peak 의 결합에너지 증가 현상은 Si 의 산화상태가 증가하는 것을 의미한다.[64]

또한 N 1s 및 O 1s peak 의 결합 에너지에 따른 peak intensity 또한 박막 밀도와 밀접한 연관성을 보였는데, 박막 밀도가 낮은 경우 N 1s peak 의 결합 에너지가 약 0.5 eV 증가하면서 상대적

intensity 의 감소 현상이 관찰되었으며 O 1s peak 의 결합 에너지가 약 0.9 eV 증가하면서 상대적 intensity 의 증가 현상이 관찰되었다.[63]

Table 4.6 에 분석된 peak 정보 및 하부 면적을 기준으로 추출된 상대적인 원소 함량비를 정리하여 나타내었다. SiN_x 봉지 박막의 밀도가 감소할수록 박막 내 oxygen 함량이 증가하고, silicon 및 nitrogen 의 함량이 감소하는 경향이 관찰되었다. 즉, 박막 밀도의 감소 현상은 형성된 박막 내 상대적인 oxygen 함량의 증가와, 증가된 oxygen 이 nitrogen 자리를 치환하여 silicon 과 더 많은 결합을 형성하기 때문에 발생한 것으로 판단된다.

SiN_x 박막에서 nitrogen 이 oxygen 으로 치환되는 경우에, 단위 원자 별 평균 결합 수는 이상적인 Si_3N_4 의 약 3.43 (24/7) 에서 a-SiO_2 의 약 2.67 (8/3) 으로 감소하는 거동을 보이게 된다.[65] 따라서 SiN_x 박막 내 산소 함량이 증가할수록 원자 결합 밀도의 감소로 인해 상대적으로 기공 비율이 증가하고 박막 내 형성되는 잔류 응력이 감소하여 굽힘 신뢰성 특성의 변화가 관찰된 것으로 판단된다.

그러나 굽힘 신뢰성 평가 시 외부에서 인가되는 박막의 인장 응력을 Stoney 공식에 의해 계산하면 곡률반경 5 ㎜ 에서 약 20 MPa 수준으로 내부에 존재하는 압축 응력 대비 1 order 정도 작아 크랙 발생이 일어나기 어려운 상황이다. 또한 구체적으로 SiN_x 박막 내 산소의 존재가 어떤 변화를 유발하여 굽힘 신뢰성 환경의 차이를 유발하는지 알 수 없고, 낮은 밀도를 갖는 SiN_x 박막의 경우 상대적으로 높은 산소의 함량으로 인해 약 4% 수준의 산소 함량을 갖는 다른 2가지 조건의 밀도를 갖는 SiN_x 박막과는 다른 SiO_x

박막으로 간주하는 것이 타당하므로, 직접 비교는 제한되는 상황이다.

따라서 추가적으로 SiN_x 박막 내 산소 함량을 변화시키며 SiO_xN_y 박막을 형성할 때 나타나는 굽힘 신뢰성 특성과, SiO_xN_y 박막 내 산소가 크랙 발생 시 미치는 영향성에 대한 추가적인 고찰이 필요하다. 또한 증착과정에서 형성된 높은 수준의 압축 응력이 존재하는 상황에서 그보다 낮은 수준의 외부 인장 응력에서 크랙의 발생 및 성장 원인에 대한 분석이 요구되었다. 이는 다음 4-3 절에서 연구된 결과를 토대로 자세히 기술하고자 한다.

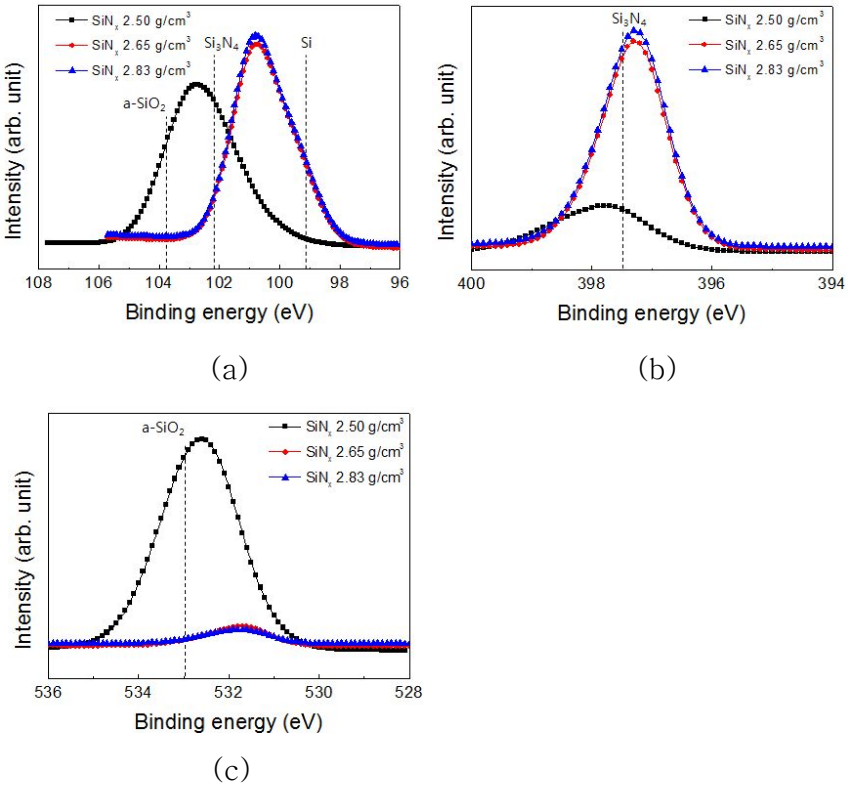


Figure 4.15. XPS spectra of SiN_x films with various density : (a) Si 2p, (b) N 1s and (c) O 1s.

Table 4.6. Binding energy and atomic composition of XPS spectra of SiN_x films with different density.

Film density (g/cm³)	Binding energy (eV)			Atomic concentration (%)		
	Si 2p	N 1s	O 1s	Si	N	O
2.50	102.7	397.8	532.6	44.4	8.1	47.5
2.65	100.8	397.3	531.7	60.8	34.5	4.7
2.83	100.8	397.3	531.7	61.1	35.5	3.4

4-2-4. 굽힘 환경의 온도 및 습도 영향성

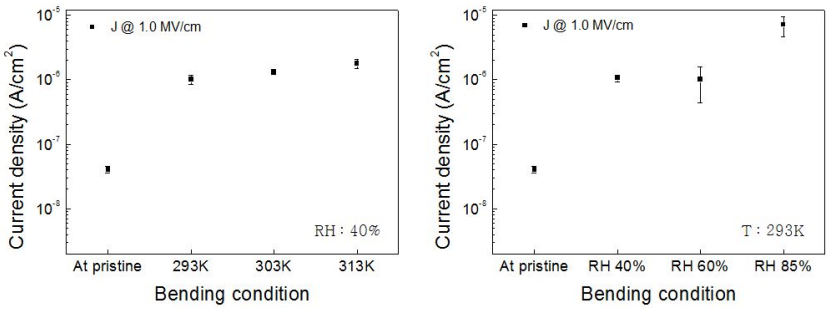
장기 신뢰성 시험에는 여러 가지가 있으나 일반적으로 수명평가를 사용하며, 평가 시간을 단축하기 위한 가속 수명 평가는 보통 온도 85 ℃ / 상대습도 85 % (85-85 test) 에서 수행된다.[66]

본 연구에서는 통제된 환경에서 온도와 습도에 대한 굽힘 신뢰성 평가를 수행하여 각 인자에 의한 크랙 발생 차이와 메커니즘 분석을 진행하였다. 대기 상태로 외부와 차단된 글로브 박스 챔버 내 반복 굽힘 평가가 수행되었으며, 챔버 내부 온도는 hot plate 로 조절하였고 습도는 DI water를 분사시켜 조절하였다.

반복 굽힘 시 온도와 습도를 각각 변화시킨 상태에서 100 ㎚ 두께 SiN_x 봉지막 시료의 곡률반경 8 ㎜, 600회 반복 굽힘 후 관찰된 누설 전류 밀도의 변화를 Fig. 4.16 에 나타내었다. 반복 굽힘 시 온도를 20 ℃ 에서 40 ℃ 까지 변화시켜 외부 응력을 인가한 시료의 경우 온도 변화에 따른 누설 전류 밀도의 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 이는 상대적으로 변동된 온도 범위가 적어 차이가 미미한 것으로 판단되었으나, 평가 챔버의 테두리 아크릴 봉합부 문제로 45 ℃ 이상의 온도 조절이 제한되어 추가 평가는 수행되지 않았다. 반복 굽힘 시 상대습도를 40 % 에서 85 % 까지 변화시킨 시료의 경우, 상대습도 85 % 조건의 시료에서 다른 조건 대비 누설 전류의 증가량이 50 % 증가하는 현상이 관찰되었다.

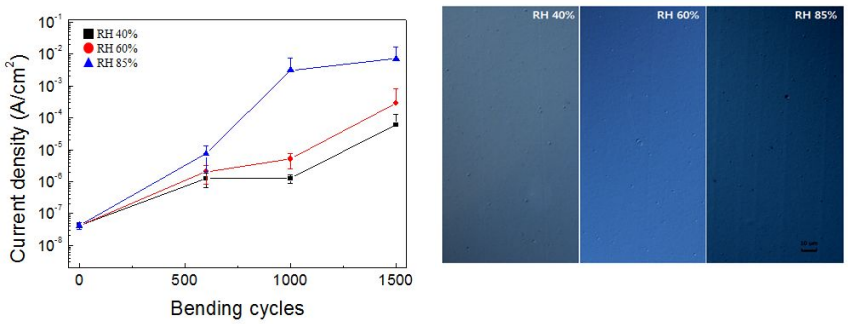
상대습도를 높인 조건에서 발생하는 누설 전류의 증가 경향을 관찰하기 위해, 반복 굽힘 횟수를 증가시켜 발생된 누설 전류의 변화를 관찰하였다. (Fig. 4.17) 동일한 굽힘 횟수 기준 상대습도 85 % 조건에서 낮은 상대습도 조건 대비 누설 전류의 급격한 증가와 큰 폭의 증가량이 관찰되었다. 각기 다른 상대습도 조건 별

발생된 표면 크랙을 편광 현미경으로 분석한 결과, 상대습도 증가 시 폭이 넓고 선명한 형태의 크랙 생성이 관찰되었다. 따라서 고습 조건에서 발생된 누설 전류의 급격한 증가 현상은 초기 외부에서 유도된 기계적 변형으로 인해 생성된 크랙면 주위로 수분에 의한 화학 반응으로 인한 추가적인 크랙 성장이 발생하여 폭이 넓고 깊은 뚜렷한 형태의 크랙이 전파되고, 이는 절연막에서 전자 이동경로를 증가시켜 상대적으로 누설 전류의 변화량이 증가한 것으로 추정하였다.[67]



(a) (b)

Figure 4.16. Variations of the leakage current density after 600 times of bending at a bending radius of 8 ㎜ with various (a) bending temperature and (b) relative humidity.



(a) (b)

Figure 4.17. (a) Variations of the leakage current density as a function of bending cycles under different relative humidity. (b) Optical inspection of surface cracks with different relative humidity.

대기 중 존재하는 산소 및 물 분자에 의해 박막 표면에서 화학 반응이 일어날 수 있으며, 이는 박막 표면에 존재하는 결함 및 크랙의 성장 시 구동력으로 작용할 수 있다. Sodalime 유리에서 인장 응력을 인가한 상태에서 습도에 의한 크랙 영향성을 연구한 결과에 따르면, 낮은 수준의 인장 응력이 인가되는 구간에서는 크랙 표면의 Si-O 결합과 대기 중 물 분자의 화학 반응에 의해 크랙 성장 속도가 지배된다고 보고되어 있다.[58]

또한 열역학적으로 Si-N 결합보다 Si-O 결합이 낮은 결합 에너지를 가지므로 안정된 상태임을 알 수 있다.[44] 따라서 SiN_x 봉지막에 반복 굽힘을 통한 인장 응력을 인가하여 발생된 크랙 표면에서 외부 물 분자에 의해 Si-N 결합이 Si-O 결합으로 치환되고, 이는 크랙면 주위에서 기존 결합을 끊고 새로운 표면을 생성하여 크랙을 성장시키는 구동력으로 작용하므로 더 큰 수준의 누설 전류의 증가 현상과 굽힘 신뢰성 열화를 유발하는 것으로 판단된다. 고습 조건에서 외부에서 침투한 수분이 크랙 면에서 화학 반응을 유도하여 발생하는 크랙 성장 모식도를 Fig. 4.18 에 나타내었다.[68]

습도 가변 조건 별 곡률 반경 8 ㎜ 에서 1500회 반복 굽힘 후 FT-IR 분석 결과, 상대습도 증가 시 Si-O 결합 진동의 증가 및 SiN-H 결합 진동의 감소 현상이 관찰되었다. (Fig. 4.19) 그러나 분석된 peak 의 명확한 구별이 제한되고 상대적인 차이가 작았는데, 이는 Si-O 및 Si-N 관련된 결합 진동이 finger print 영역에 모여있고, 반복 굽힘 평가 시 고습 조건에서 발생된 폴리머 기판으로 침투한 수분에 의한 경시변화 기인으로 추정된다.[69]

따라서 외부 수분에 노출된 SiN_x 봉지막의 크랙 표면에서 불안정한 Si-N 결합이 안정한 Si-O 결합으로 치환되고,

상대적으로 고습 조건에서는 크랙 표면의 산화가 급격히 발생하여 생성된 크랙의 전파 속도가 빨라 누설 전류의 변화량이 증가한 것으로 판단된다. 수분 보호막의 투습 특성은 유도된 크랙에 의해 밀접한 영향을 받으므로, 수분 노출에 의한 굽힘 신뢰성 열화 방지를 위해서는 표면 산화 방지를 통한 크랙 성장 억제가 필요한 것으로 사료된다.

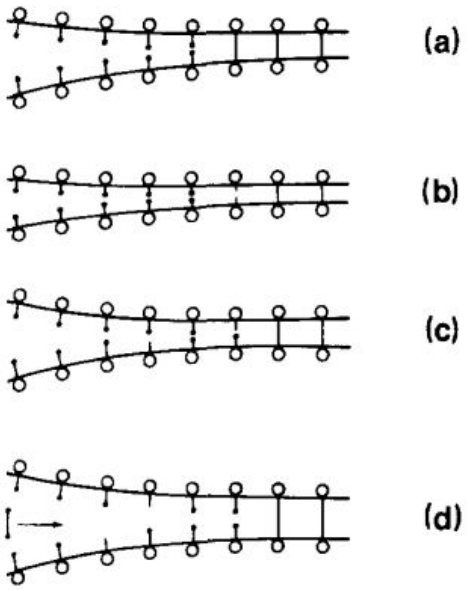
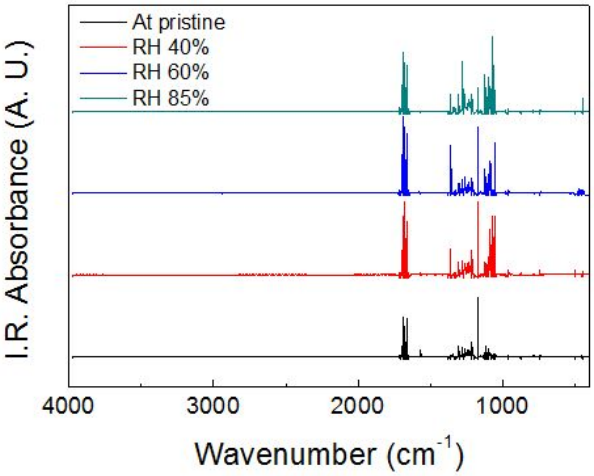
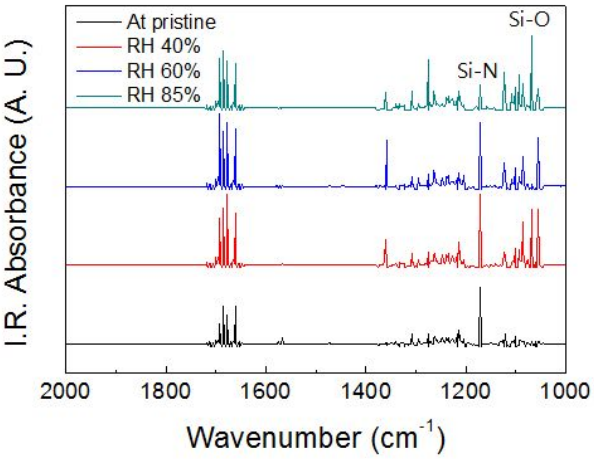


Figure 4.18. Vacancy mechanism for atmospherically assisted fracture : The crack grows in the sequence of (a), (b), (c), finally (d).[68]



(a)



(b)

Figure 4.19. FT-IR absorption spectra of the SiN_x films with various relative humidity after repeated bending cycles. : (a) 400-4000 cm^{-1} wavelength, and (b) 1000-2000 cm^{-1} wavelength.

4-3. SiO_xN_y 봉지막의 굽힘 신뢰성

4-3-1. O/Si 조성비 따른 SiO_xN_y 박막 특성 변화

SiO_xN_y 봉지 박막에서 원소 조성비에 따른 굽힘 신뢰성 특성 평가를 위해, 4가지 조성비를 갖는 박막이 형성되었다. SiN_x 봉지 박막과 동일하게 LT-PECVD 공정을 이용하였으며, 산소 비율 변화를 위해 기존 사용된 SiH_4, NH_3, H_2 gas 의 flow rate 는 고정시킨 상태에서 추가적으로 N_2O gas 를 주입시켜 flow rate 를 조절하여 박막을 증착하였다. Table 4.7 에 진행된 공정조건을 정리하여 나타내었다.

Table 4.8 에 형성된 박막 두께와, SE 분석을 통한 각 공정 조건 별 형성된 박막의 두께 및 굴절률, XRR 분석을 통한 조건 별 밀도 분석 결과를 정리하여 나타내었다.

N_2O gas 의 flow rate 비율 증가 시 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량 증가가 예상되었으며, 상대적으로 Si_3N_4 대비 SiO_2 의 굴절률이 낮으므로 oxygen 함량 증가된 SiO_xN_y 박막의 굴절률이 SiN_x 대비 감소될 것으로 추정하였다. 굴절율 분석 결과 N_2O flow rate 비율을 0.44 까지 증가시킨 경우 지속적인 굴절율 감소 경향이 관찰되었으나, 0.57 까지 증가 시 추가적인 굴절율 변화가 관찰되지 않고 saturation 되는 거동을 보였다. 마찬가지로 N_2O flow rate 비율 0.44 까지는 박막 밀도가 감소하는 경향이 관찰되었으나, 0.57 까지 증가 시 밀도의 추가적인 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험 구간의 N_2O flow rate 비율은 0 ~ 0.44 범위 내에서 상대적인 O/Si 조성비를 갖는 박막을 형성하여 후속 평가를 수행하였다.

박막 내 상대적인 원소 조성비 확인을 위해 XPS 분석이 수행되었다. 유의한 peak intensity 가 확인된 Si, O, N 원소에 대해 결합 에너지에 따른 상대적 peak intensity 를 Fig. 4.20 에 나타내었다. Table 4.9 에 각 조건 별 원소들의 결합 에너지, 상대적 조성비를 정리하여 나타내었다.

O/Si 비율이 증가할수록 Si 2p peak intensity가 감소하고, 결합에너지가 증가하는 방향으로 약 2.1 eV 의 peak 이동 현상이 관찰되었다. N 1s peak 의 경우 O/Si 비율이 증가할수록 상대적 intensity 의 감소 현상과 약 0.7 eV 범위 내에서 결합 에너지가 증가하는 방향으로 peak 이동 현상이 관찰되었다.[63] O/Si 비율이 증가하여 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량 증가 시 상대적으로 silicon 대비 nitrogen 함량의 급격한 감소 현상이 관찰되었으며, 이는 박막 내 nitrogen 자리에 oxygen이 치환되면서 Si-N 대비 Si-O 결합이 증가하기 때문에 발생한 것으로 판단된다.[44]

O/Si 비율에 따른 SiO_xN_y 박막의 원자 결합의 변화를 FT-IR 분석을 통해 분석하였다. (Fig. 4.21) 낮은 O/Si 비율에서는 SiN_x 박막과 유사하게 Si-N stretching (900 cm^{-1}), Si-H stretching (2150 cm^{-1}), N-H stretching (3350 cm^{-1}) vibration peak 이 관찰되었으나, 박막 내 oxygen 함량 증가시켜 형성된 높은 O/Si 비율을 갖는 SiO_xN_y 박막의 경우 상기 peak 들의 감소와 함께 Si-O stretching (1070 cm^{-1}) 및 bending (450 cm^{-1}) vibration peak 의 유의한 증가가 관찰되었다.[44, 59]

따라서 SiO_xN_y 박막 내 O/Si 비율 증가 시 증가된 oxygen 은 nitrogen 자리를 치환하며 Si와 더 많은 결합을 형성하고, 상대적으로 Si-N 결합 대비 Si-O 결합이 증가하여 박막의 굴절율 및 밀도 특성 변화가 유발된 것으로 판단된다.

Table 4.7. Process condition of SiO_xN_y film deposition.

Specimen	Ratio of gas flow rate			Power density
	NH_3/ (SiH_4+NH_3)	N_2O / (SiH_4+N_2O+NH_3)	H_2 / (SiH_4+NH_3+H_2)	(W/㎠)
SiN_x	0.62	–	0.86	0.68
SiO_xN_y	0.53	0.21	0.84	0.81
	0.53	0.44	0.84	0.81
	0.53	0.57	0.84	0.81

Table 4.8. Basic properties of the SiO_xN_y film with various N_2O gas flow ratio.

N_2O gas flow	Film thickness (㎚)	Refractive index (@ 632 ㎚)	Film density (g/㎤)
0	105.9	1.815	2.65
0.21	107.4	1.723	2.55
0.44	99.2	1.461	2.43
0.57	104.1	1.459	2.43

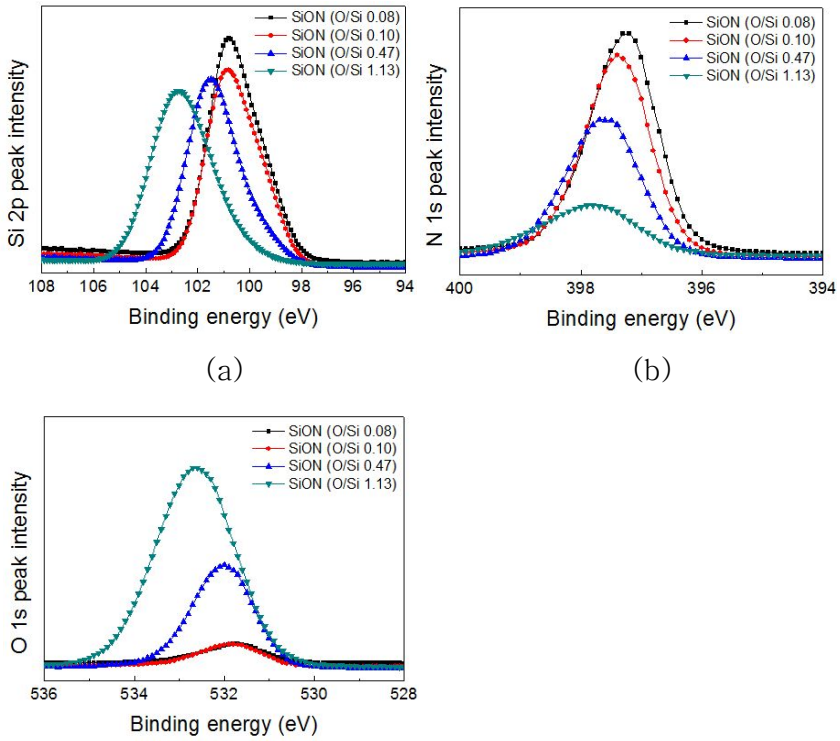


Figure 4.20. XPS spectra of SiO_xN_y films with various O/Si ratio : (a) Si 2p, (b) N 1s and (c) O 1s.

Table 4.9. Binding energy and atomic composition of SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

O/Si ratio	Binding energy (eV)			Atomic concentration (%)		
	Si 2p	N 1s	O 1s	Si	N	O
0.08	100.8	397.3	531.7	60.8	34.5	4.7
0.10	100.8	397.4	531.9	59.8	34.2	6.0
0.47	101.5	397.7	532.0	52.1	23.5	24.4
1.13	102.7	397.8	532.6	44.4	8.1	47.5

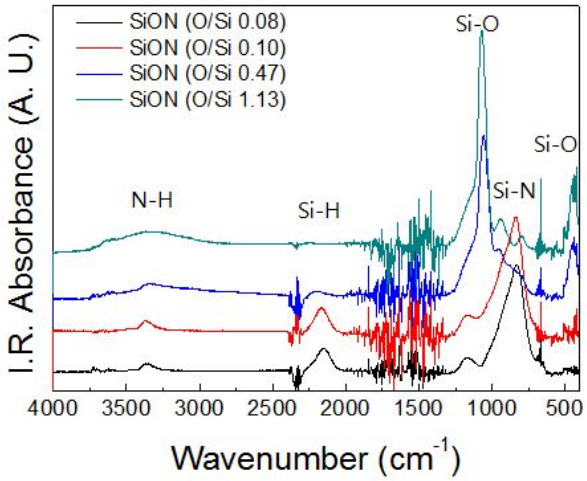


Figure 4.21. FT-IR absorption spectra of the SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

4-3-2. O/Si 조성비 따른 SiO_xN_y 박막의 굽힘 신뢰성

4가지 조건의 O/Si 비율을 갖는 SiO_xN_y 박막에서, 반복 굽힘 평가 시 발생하는 누설 전류의 변화를 측정하였다. (Fig. 4.22) 반복 굽힘 응력을 인가하기 전 초기 상태의 누설 전류 밀도는 O/Si 비율에 관계없이 약 10^{-8} 수준의 값을 보였으며, 앞서 기술한 100 ㎚ 두께의 SiN_x 박막과 유사 수준의 초기 누설 전류 밀도를 보였다.

굽힘 곡률반경 8 ㎜ 에서 반복 굽힘 횟수에 따른 누설 전류 측정 결과, 낮은 수준의 O/Si 비율을 갖는 SiO_xN_y 박막의 경우 반복 굽힘 횟수 증가 시 급격한 누설 전류의 증가 현상이 관찰되었으며, 1000회 반복 굽힘 후 절연 파괴 현상과 함께 초기 대비 약 4~5 order 수준의 누설 전류 증가 현상이 관찰되었다. 그러나, 높은 수준의 O/Si 비율을 갖는 SiO_xN_y 박막의 경우 동일 수준의 반복 굽힘 횟수 증가시 상대적으로 완만한 누설 전류의 증가 현상이 관찰되었으며, O/Si 비율 1.13 조건의 SiO_xN_y 시료는 1000회 반복 굽힘 후 초기 대비 약 1 order 수준의 누설 전류 현상이 관찰되었다.

앞선 연구결과를 토대로 박막 표면에 크랙이 발생되는 최소 굽힘 횟수는 누설 전류의 1.5 order 수준의 증가 현상을 보이는 지점으로 정의할 수 있는데, O/Si 비율 0.08 조건 대비 1.13 조건에서 크랙 발생 굽힘 횟수가 약 3배 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량 증가되어 O/Si 비율이 증가할수록 반복 굽힘 평가 조건에서 누설 전류의 증가량과 증가율이 감소하고 크랙 발생 굽힘 횟수가 증가하여 굽힘 신뢰성이 향상되는 결과가 관찰되었다.

O/Si 비율에 따라 변화되는 굽힘 신뢰성의 원인 분석을 위해, 발생된 크랙의 표면 및 단면을 확인하기 위한 SEM 분석이 수행되었다. (Fig. 4.23) 동일한 수준의 누설 전류 증가 현상이 관찰된 지점에서 O/Si 비율에 따른 크랙 표면 확인 결과, SiO_xN_y 박막의 O/Si 비율이 낮은 경우 발생된 크랙의 경계가 뚜렷하고 선형으로 날카롭게 형성되었으나 O/Si 비율이 증가할수록 상대적으로 발생된 크랙의 경계가 뚜렷하지 않고 발생 위치가 명확히 구분되지 않는 형상을 보였다. 크랙 발생 위치를 Ion beam 으로 식각 후 단면 확인 결과, SiO_xN_y 박막 내 O/Si 비율이 낮은 경우 파단면의 구분이 명확하고 날카로운 형태의 크랙이 형성되었으나 O/Si 비율이 높은 경우 파단면의 구분이 어렵고 뭉툭한 형태의 크랙이 형성되었다. 날카로운 형태의 크랙은 끝단 (crack tip) 의 곡률반경이 작았으나, 뭉툭한 형태의 크랙은 큰 곡률반경을 가지며 형성되었다.

SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량이 적을수록 날카로운 크랙이 형성되나, oxygen 함량이 증가할수록 뭉툭한 크랙이 형성되는 거동이 관찰되었다. 이는 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량이 증가할수록 Si-N 결합이 Si-O 결합으로 치환되면서 단위 원자당 평균 결합 밀도가 감소하여 박막의 밀도가 감소하고, 기공 비율이 증가하기 때문이다. 기공의 증가는 상대적으로 뭉툭한 형태의 탐침 영역을 갖는 크랙의 생성을 유도하고, 이는 반복된 외부 응력에 의한 크랙 성장을 느리게 하여 굽힘 신뢰성을 향상시키는 것으로 판단된다.[70]

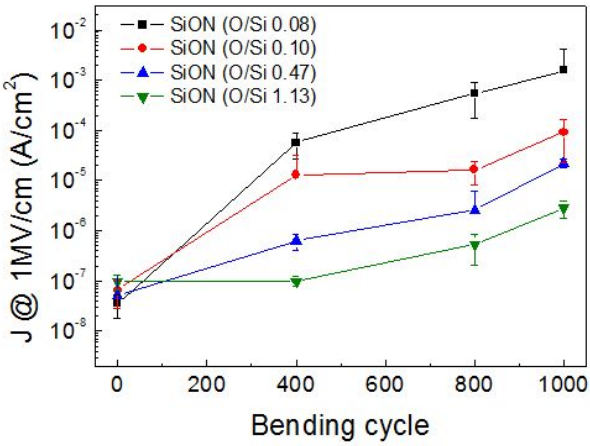


Figure 4.22. Variations of leakage current density of the SiO_xN_y films with various O/Si ratio.

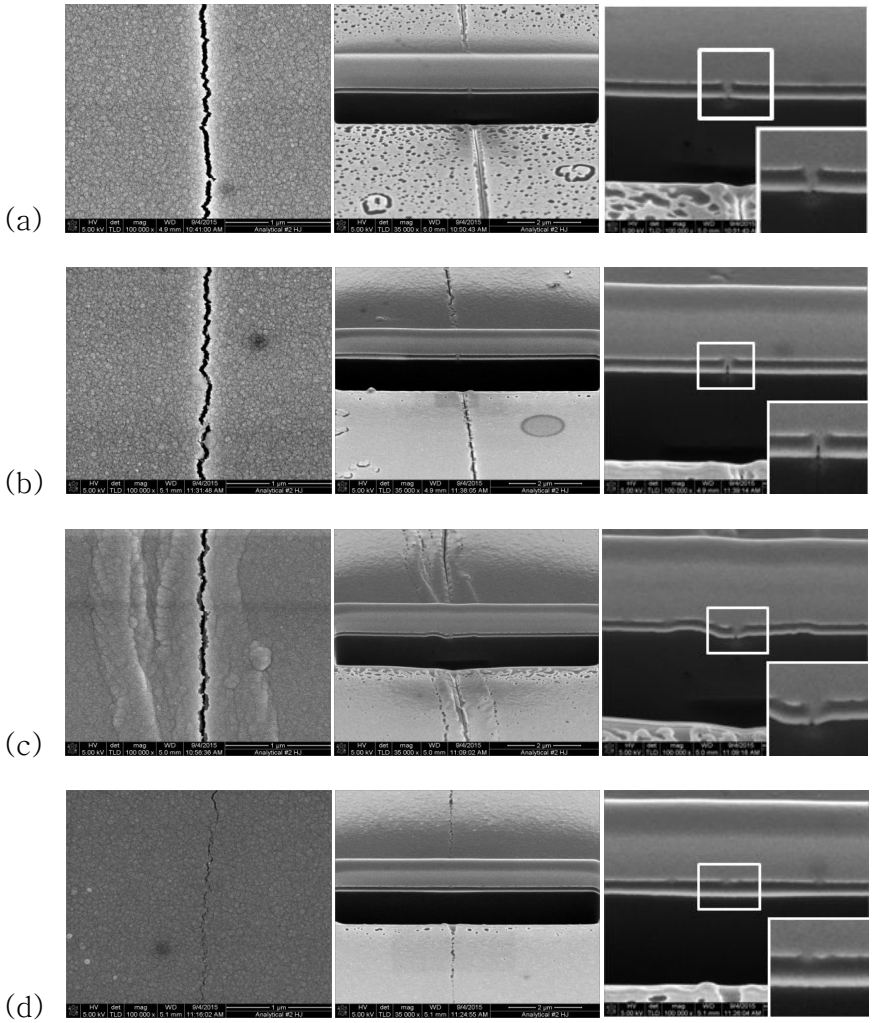


Figure 4.23. Top-view and cross-sectional SEM analysis at crack tip with various O/Si ratio of SiO_xN_y films : (a) 0.08, (b) 0.10, (c) 0.47, and (d) 1.13.

4-3-3. 크랙 형상의 굽힘 신뢰성 영향성 고찰

폴리머 기판위에 증착된 박막의 경우 2-point 굽힘 시 기판에는 압축응력이 인가되고, 박막에는 인장응력이 인가되며 외부 응력이 영향을 미치지 못하는 neutral plane 에서 멀어질수록 인가되는 응력이 증가되므로 박막 표면에 가장 큰 인장응력이 인가된다.[62]

외부에서 인가된 인장응력은 박막 내 불균일하게 연결된 형태의 응력 분포도를 가지는데, 표면에 기공 및 크랙이 존재할 경우 끝단 영역에 응력이 집중되는 효과가 발생한다.[25] 이는 응력 집중 계수 (stress concentration factor, K_c) 의 증가를 유발하며, 응력 집중 계수는 크랙 끝단에 인가되는 응력 (σ_m) 과 크랙 끝단의 영향을 받지 않는 bulk 영역에 인가되는 응력 (σ_0) 의 비로 정의된다. (Fig. 4.24) 크랙 끝단에 집중되어 인가된 응력은 다음의 관계를 갖는다,

$$\sigma_m \approx 2\sigma_0(\sqrt{\frac{a}{\rho_t}})$$

a 는 크랙의 길이 (깊이 방향을 의미함), ρ_t 는 크랙 끝단의 곡률반경을 의미한다. 이론적으로는 크랙 끝단의 곡률반경이 0에 가까운 날카로운 형태의 크랙 형성 시 끝단에서 무한대의 응력이 인가되어 응력 집중 계수가 무한대를 가진다. 그러나 이는 완전한 탄성 거동을 가지는 상태에서만 가능하며, 실제로는 크랙이 성장하면서 끝단에서 원자의 구조적 변화에 의한 소성 변형이 곡률반경을 증가시켜 응력 집중 계수가 감소하게 된다.[57]

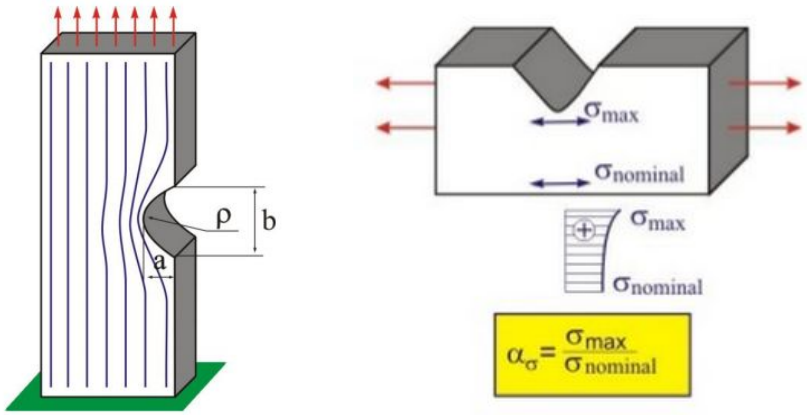
본 연구에서 사용된 SiN_x 및 SiO_xN_y 봉지막을 포함한 대부분의 세라믹 재료의 경우 강한 공유결합을 가지므로 외부 응력에 대한 기계적 변형 발생 시 소성 변형이 거의 발생하지 않고, 탄성 변형

영역에서 파괴가 일어나는 거동을 보인다. 따라서 크랙이 성장하면서 발생하는 끝단의 곡률 반경의 변화가 적으며, 박막이 형성된 초기 상태에 표면에 존재하는 미세 균열들의 끝단 곡률 반경이 크랙 성장에 주요한 인자로 작용하게 된다.

앞선 실험 결과 SiO_xN_y 박막에서 oxygen 함량에 따른 크랙 형상의 차이가 관찰되었다. SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량이 높을수록 무딘 형태의 큰 곡률반경을 갖는 크랙이 형성되고, oxygen 함량이 낮을수록 날카로운 형태의 작은 곡률반경을 갖는 크랙이 형성되었다. 이는 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량이 증가할수록 박막의 밀도가 감소하고 porosity 가 증가하여 생성되는 크랙 끝단이 상대적으로 무딘 형태를 가지기 때문이다.

무딘 크랙의 경우 끝단의 곡률반경이 작아 국소 영역에 집중되는 응력이 작지만, 날카로운 크랙의 경우 끝단의 곡률반경이 커서 국소 영역에 큰 응력이 집중되므로 크랙 성장을 유도할 수 있다. 탄성 변형 영역 내에서 파괴 거동을 보이는 세라믹 재료의 경우 초기 형성된 크랙 끝단의 곡률반경이 외부 응력에 대한 파괴 거동에 주요 인자로 작용하게 된다.

따라서 SiO_xN_y 박막의 반복 굽힘 신뢰성 향상을 위해서는 박막 내 oxygen 함량을 증가시켜 상대적으로 무딘 형태의 크랙 형성을 유도하는 것이 필요하다고 판단된다. 그러나 상대적으로 기공 비율의 증가는 초기 상태의 수분 보호막 특성 열화를 유발할 수 있으므로 최적 조성비를 갖는 박막을 형성하는 것이 요구된다.



(a) (b)

Figure 4.24. Conceptual illustration of (a) force lines and (b) stress concentration factor at a crack tip.[71]

제 5 장. 결 론

외부에서 인가된 응력에 대해 박막 봉지막에 생성된 크랙을 전기적 및 광학적 평가법을 이용하여 탐지하였고, 크랙 생성에 따른 수분 투과도 특성 열화 정도와의 상관관계를 정량적 및 정성적 접근법으로 분석하였다. 반복 굽힘 횟수가 증가할수록 박막 표면의 크랙이 성장하는 거동이 관찰되었고, 크랙 증가 시 누설 전류의 증가 현상이 관찰되었다. 이는 전기적 특성의 변화를 측정하여 외부에서 유도된 크랙 발생 탐지가 가능함을 의미한다. 크랙이 초기 성장하는 구간에서 박막 봉지막의 수분 투과도가 증가하여 보호막 특성이 열화되는 거동이 관찰되었다. 본 연구에서 수행된 100 ㎚ 두께의 SiN_x 봉지막의 경우 박막 표면에 크랙 생성 시 약 1.5 order 의 누설 전류량 증가 현상과 약 14% 의 수분 투과도 증가 현상이 관찰되었다. 그러므로 전기적 평가법을 이용하여 외부에서 유도된 크랙 발생과, 수분 보호막 특성 열화시점 탐지가 가능하다고 판단된다.

SiN_x 봉지막에서 박막 두께, 밀도 및 반복 굽힘 환경의 온습도가 굽힘 신뢰성에 주는 영향성이 연구되었다. 박막 두께가 증가할수록 치밀한 막질 형성으로 인해 초기 상태 보호막 특성이 향상되었으나, 반복 굽힘 시 critical strain 감소로 인한 굽힘 신뢰성 열화 거동을 보였다. 박막 두께 변화 시 초기 상태 수분 보호막 특성과 반복된 외부 응력에 대한 굽힘 신뢰성 특성 변화간 trade-off 관계를 가지므로, 최적 두께 형성이 요구된다.

박막 밀도가 증가할수록 치밀한 막질이 초기 상태 수분 보호막 특성을 향상시키나, 상대적으로 같은 굽힘 신뢰성 조건에서 급격한 누설 전류의 증가량을 보이는 빠른 파괴 거동이 관찰되었다. 화학

조성 분석 결과 박막의 밀도 및 잔류 응력은 화학 조성비와 결합 상태에 밀접히 연관되는 경향이 관찰되어 조성비에 따른 굽힘 신뢰성 영향성이 추가로 연구되었다.

SiO_xN_y 봉지막에서 O/Si 조성비에 따른 굽힘 신뢰성이 연구되었다. 박막 내 O/Si 조성비가 높을수록 반복 굽힘 시 누설 전류의 증가량이 적고 굽힘 신뢰성이 향상되는 결과가 관찰되었으며, 박막 표면에 발생된 크랙 끝단 분석 결과 높은 O/Si 조성비에서 무딘 형태의 크랙이 성장하는 거동을 보였다. 이는 SiO_xN_y 박막 내 oxygen 함량 증가 시 기공이 증가하고 상대적으로 porous 한 막질에서 무딘 형태의 크랙이 생성되고, 크랙 끝단의 응력 집중 계수를 완화하여 굽힘 신뢰성이 향상되는 것으로 판단된다.

반복 굽힘 환경의 온습도가 굽힘 신뢰성에 주는 영향성도 검토되었다. 상대적으로 고습 조건에서 굽힘 신뢰성이 급격히 열화되는 거동이 관찰되었으며, 이는 크랙 표면에서 수분으로 인한 화학 반응으로 인해 크랙의 추가적인 성장이 유도되었기 때문이다. 그러므로 표면 산화 방지를 통해 가혹한 외부 환경에서 크랙 성장을 억제하여 굽힘 신뢰성을 향상시키는 방안이 요구된다.

본 연구에서 크랙 발생에 의한 봉지막 투습도 변화를 간접적으로 평가하기 위한 방법으로 전기적 평가법의 가능성을 확인하였으며, SiN_x 및 SiO_xN_y 봉지막에서 굽힘 신뢰성 특성에 영향을 주는 인자들이 검토되었다. 본 연구결과를 참고로 다양한 봉지막 재료에서 추가적인 연구가 수행되면 유연 소자의 수분 보호막 특성 개선과 굽힘 신뢰성 향상이 가능할 것으로 사료된다.

제 6 장. 참고문헌

1. G. Crawford, *Flexible flat panel displays*. (John Wiley & Sons, 2005).
2. D. Kolosov, D. S. English, V. Bulovic, P. F. Barbara, S. R. Forrest and M. E. Thompson, Journal of Applied Physics 90 (7), 3242-3247 (2001).
3. A. Ghosh, L. Gerenser, C. Jarman and J. Fornalik, Applied physics letters 86 (22), 223503 (2005).
4. P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M.-K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett and M. B. Sullivan, Displays 22 (2), 65-69 (2001).
5. J. S. Lewis and M. S. Weaver, Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of 10 (1), 45-57 (2004).
6. J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung and S. I. Lee, Semiconductor science and technology 26 (3), 034001 (2011).
7. A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn and T. Riedl, Advanced Materials 27 (39), 5961-5967 (2015).
8. N. S. Sangaj and V. Malshe, Progress in Organic coatings 50 (1), 28-39 (2004).

9. S. i. Kimura, Y. Nishioka, A. Shintani and K. Mukai, Journal of the Electrochemical Society **130** (12), 2414–2418 (1983).
10. A. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latreche and M. Wertheimer, Journal of Vacuum Science & Technology A **18** (1), 149–157 (2000).
11. J. McElvain, H. Antoniadis, M. Hueschen, J. Miller, D. Roitman, J. Sheats and R. Moon, Journal of applied physics **80** (10), 6002–6007 (1996).
12. H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N.–X. Hu, A.–M. Hor and G. Xu, Applied physics letters **72**, 2642 (1998).
13. Y.–F. Liew, H. Aziz, N.–X. Hu, H. S.–O. Chan, G. Xu and Z. Popovic, Applied Physics Letters **77** (17), 2650–2652 (2000).
14. L. Liao, J. He, X. Zhou, M. Lu, Z. Xiong, Z. Deng, X. Hou and S. Lee, Journal of Applied Physics **88** (5), 2386–2390 (2000).
15. A. Turak, Rsc Advances **3** (18), 6188–6225 (2013).
16. W. Decker and B. Henry, presented at the PROCEEDINGS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE–SOCIETY OF VACUUM COATERS, 2002 (unpublished).
17. H. Chatham, Surface and Coatings Technology **78** (1), 1–9 (1996).

18. G. L. Graff, P. E. Burrows, R. E. Williford and R. F. Praino, Flexible Flat Panel Displays, 57–77 (2005).
19. G. L. Graff, R. E. Williford and P. E. Burrows, Journal of Applied Physics 96 (4), 1840–1849 (2004).
20. D. Munz and T. Fett, *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. (Springer Science & Business Media, 2013).
21. N. E. Dowling, *Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue*. (Prentice hall, 1993).
22. A. A. Griffith, Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character, 163–198 (1921).
23. C. Inglis, Trans. Roy. Inst. Naval Architects 60, 219–241 (1913).
24. E. OROWAX, Rep. Prog. Phys 12, 185 (1949).
25. T. L. Anderson and T. Anderson, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. (CRC press, 2005).
26. G. R. Irwin, SPIE MILESTONE SERIES MS 137, 167–170 (1997).
27. C. Inglis, Transaction of Naval Architects (London) 60, 213 (1913).

28. Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J.-A. Månson, U. Betz, M. Escola, M. K. Olsson and F. Atamny, Thin Solid Films 460 (1), 156-166 (2004).
29. B.-J. Kim, T. Haas, A. Friederich, J.-H. Lee, D.-H. Nam, J. R. Binder, W. Bauer, I.-S. Choi, Y.-C. Joo and P. A. Gruber, Nanotechnology 25 (12), 125706 (2014).
30. G. Rossi and M. Nulman, Journal of applied physics 74 (9), 5471-5475 (1993).
31. A. Erlat, R. Spontak, R. Clarke, T. Robinson, P. Haaland, Y. Tropsha, N. Harvey and E. Vogler, The Journal of Physical Chemistry B 103 (29), 6047-6055 (1999).
32. S. Majee, M. Cerqueira, D. Tondelier, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, P. Alpuim and J. Bourée, Surface and Coatings Technology 235, 361-366 (2013).
33. A. Roberts, B. Henry, A. Sutton, C. Grovenor, G. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara and M. Yanaka, Journal of Membrane Science 208 (1), 75-88 (2002).
34. S. Grego, J. Lewis, E. Vick and D. Temple, Thin Solid Films 515 (11), 4745-4752 (2007).
35. R. P. Patel and C. A. Wolden, Applied Surface Science 268, 416-424 (2013).
36. J. Lewis, Materials today 9 (4), 38-45 (2006).

37. Z. Chen, B. Cotterell, W. Wang, E. Guenther and S.-J. Chua, Thin Solid Films **394** (1), 201-205 (2001).
38. F. Zernike, Physica **9** (7), 686-698 (1942).
39. R. Allen, G. David and G. Nomarski, Zeitschrift fur wissenschaftliche Mikroskopie und mikroskopische Technik **69** (4), 193-221 (1969).
40. Teonex™, DuPont Teijin Films Luxembourg S.A., P.O. Box 1681, L-1016 Luxembourg.
41. S. K. Park, J. I. Han, D. G. Moon and W. K. Kim, Japanese journal of applied physics **42** (2R), 623 (2003).
42. R. Vernhes, A. Amassian, J. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, Journal of applied physics **99** (11), 114315 (2006).
43. M. Ohring, *Materials science of thin films*. (Academic press, 2001).
44. W. S. Liao, C. H. Lin and S. C. Lee, Applied physics letters **65** (17), 2229-2231 (1994).
45. S. Habermehl, Journal of applied physics **83** (9), 4672-4677 (1998).
46. T. Hirao, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii and M. Kakegawa, Journal of the Society for Information Display **15** (1), 17-22 (2007).

47. Y. L. Shen, S. Suresh and I. Blech, Journal of Applied Physics 80 (3), 1388-1398 (1996).
48. Z. Chen and J. J. Mecholsky, Journal of the American Ceramic Society 76 (5), 1258-1264 (1993).
49. R. M. McMeeking, Journal of Applied Physics 62 (8), 3116-3122 (1987).
50. Y. Leterrier, Progress in Materials Science 48 (1), 1-55 (2003).
51. T. Ye, Z. Suo and A. Evans, International Journal of Solids and Structures 29 (21), 2639-2648 (1992).
52. H. Gleskova, S. Wagner and Z. Suo, Journal of Non-Crystalline Solids 266, 1320-1324 (2000).
53. C. Chiang, D. Wuu, H. Lin, Y. Chen, T. Chen, Y. Lin, C. Wu, W. Chen, T. Jaw and R. Horng, Surface and Coatings Technology 200 (20), 5843-5848 (2006).
54. Y. Leterrier, P. Sutter and J. Månson, The Journal of Adhesion 69 (1-2), 13-30 (1999).
55. J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger and N. Schiller, Thin Solid Films 517 (10), 3075-3080 (2009).
56. G.-H. Lee, J. Yun, S. Lee, Y. Jeong, J.-H. Jung and S.-H. Cho, Thin Solid Films 518 (11), 3075-3080 (2010).

57. L. B. Freund and S. Suresh, *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. (Cambridge University Press, 2004).
58. S. Wiederhorn, International Journal of Fracture Mechanics **4** (2), 171-177 (1968).
59. K. C. Lin and S. C. Lee, Journal of applied physics **72** (11), 5474-5482 (1992).
60. H. Mackel and R. Ludemann, Journal of Applied Physics **92** (5), 2602-2609 (2002).
61. Y. Leterrier, J. Andersons, Y. Pitton and J. A. Månson, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **35** (9), 1463-1472 (1997).
62. P. C. Bouten, P. J. Slikkerveer and Y. Leterrier, Flexible flat panel displays **3**, 99 (2005).
63. J. Finster, E.-D. Klinkenberg, J. Heeg and W. Braun, Vacuum **41** (7), 1586-1589 (1990).
64. K. Zhang, J. Greeley, M. M. B. Holl and F. McFeely, Journal of applied physics **82** (5), 2298-2307 (1997).
65. S. IWAMORF, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion **3**, 457 (2004).
66. T. McMahon, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **12** (2□3), 235-248 (2004).
67. R. Thomson, (1986).

68. R. Thomson, Journal of Materials Science **15** (4), 1014–1026 (1980).
69. F. Bauer, U. Decker, A. Dierdorf, H. Ernst, R. Heller, H. Liebe and R. Mehnert, Progress in organic coatings **53** (3), 183–190 (2005).
70. B. R. Lawn, B. J. Hockey and S. M. Wiederhorn, Journal of Materials Science **15** (5), 1207–1223 (1980).
71. I. Kokcharov and A. Burov, (Part).

Abstract

Recently, the importance of organic light emitting diode (OLED) displays are rapidly growing for many flexible display applications. Since organic materials currently employed in OLED displays are very sensitive to water vapor and oxygen, successful development of the thin film encapsulation layer (TFEL) becomes essential in flexible display industry. Permeation properties of a TFEL have been mainly evaluated by the water vapor transmission rate (WVTR) method, which has disadvantages of time-consuming process and low detection limit. Furthermore, the pathway of gas and moisture transport is mainly attributed to the generation and propagation of cracks after a cyclic bending process. In this study, we propose a new permeation measuring method, which electrically detects the on-set and density of cracks.

We prepared metal/insulator/metal (MIM) specimen for electrical evaluation of an encapsulation layer on polymer substrate. The SiN_x and the SiO_xN_y TFEL using low-temperature plasma enhanced chemical vapor deposition (LT-PECVD) were prepared. Bending test for stressing an encapsulation layer specimen was performed by using 2-point bending machine with various bending radius.

Both the crack density and the leakage current density of the 100 ㎚ thick SiN_x TFEL were gradually increased with increasing the bending cycles. Variations of WVTR of the 100

㎚ thick SiN_x TFEL increased with increasing the crack density. As the number of cracks increased, both the leakage current density and WVTR were increased, indicating that the film water vapor permeability and electrical characteristic are in the direct proportional relationship.

With increasing the thickness of SiN_x TFEL, the water vapor barrier performance improved due to the formation of densely packed SiN_x layer. However, after repeated bending cycles, the critical strain decreased and the crack density abruptly increased with increasing film thickness. This result were attributed to an increase of the residual stress for thicker SiN_x film.

Likewise, with increasing the density of SiN_x TFEL, the barrier performance at the pristine state was improved, but the on-set of cracks occurred earlier. Especially, variations of the film density and bending reliability were closely related with the amount of oxygen content in SiO_xN_y TFEL. With decreasing the oxygen content in SiO_xN_y TFEL, film density was increased but the bending reliability was abruptly decreased due to the generation of sharp crack tips. However, with increasing the oxygen content in SiO_xN_y, bending reliability was improved due to the occurrence of blunt crack tips. These results might be due to the substitution of nitrogen by oxygen in SiO_xN_y TFEL, resulting in the formation of more Si-O bondings and pores, with increasing the oxygen content.

After a cyclic bending test under higher relative humidity, current density of the SiN_x TFEL was rapidly increased due to the moisture-assisted crack growth. This was attributed to the rapid propagation of cracks through the surface oxidation.

In summary, the variations of the leakage current density in the SiN_x TFEL were strongly correlated with the density of cracks after a cyclic bending test. The WVTR in the SiN_x TFEL was shown to be correlated to the density of cracks, indicating that the variations of the WVTR can be quantitatively evaluated by measuring electrical leakage current through the layer.

The barrier characteristic and the bending reliability of the pristine barrier layer were closely dependent on the thickness and density of films, whick were in the trade-off relationship. Therefore, the optimal thickness and density of the barrier layer showed be determined prior to the employment. Degradation of bending reliability at higher relative humidity might be attributed by the rapid crack propagation through the surface oxidation. It can be concluded that the bending reliability is determined by the stoichiometry of film, because it affects the density of film and the shape of crack tips. That is, the bending reliability of the densely packed film is reduced due to the occurrence of a shape crack tips, whereas that of the porous film is improved because of the generation of a blunt crack tips.

Key word : crack, encapsulation, bending, leakage current, permeation

Student number : 2014-20539