

# 유연한 유기태양전지의 수분 투습 방지를 위해 원자층 증착법으로 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 박막에 대한 연구

이볼<sup>1</sup> · 임주현<sup>1</sup> · 권도윤<sup>1</sup> · 오영택<sup>2</sup> · 김시몬<sup>1</sup> · 신진용<sup>1</sup> · 임회연<sup>1</sup> · 이수연<sup>2</sup> · 김승희<sup>1</sup> · 김봉훈<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>송실대학교 유기신소재파이버공학과, <sup>2</sup>송실대학교 스마트웨어러블공학과

## Study on the Atomic Layer Deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3$ Thin Film as Moisture Barrier Layer for High Efficiency Flexible Organic Solar Cell

Bom Lee<sup>1</sup>, Joo Hyun Lim<sup>1</sup>, Do Yun Kwon<sup>1</sup>, Young Taek Oh<sup>2</sup>, Simon Kim<sup>1</sup>, Jin Yong Shin<sup>1</sup>, Heo Yeon Lim<sup>1</sup>, Su Eon Lee<sup>2</sup>, Seung Hee Kim<sup>1</sup>, and Bong Hoon Kim<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

<sup>2</sup>Department of Smart Wearables Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

†Corresponding Author: Bong Hoon Kim  
E-mail: bonghoonkim@gmail.com

Received November 30, 2020

Revised December 21, 2020

Accepted December 23, 2020

© 2020 The Korean Fiber Society

**Abstract:** A moisture barrier layer with high density and uniformity is essential for increasing the lifespan of optoelectronic devices such as flexible organic solar cells, LEDs, and photodetectors. In this study, various surface pre-treatments ( $\text{O}_2$  plasma, UVO treatment, Al seed layer, and thermal annealing process) were performed on a polyethylene naphthalate (PEN) film to form a functional group of chemical adsorption with the atomic layer deposition (ALD) precursor. We investigated the effect of the surface pre-treatment of a PEN substrate for a deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film in terms of the deposition uniformity and water vapor transmittance rate (WVTR). For example, the root mean square roughness of the bare PEN film/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  was  $R_{\text{RMS}}=3.26$  nm, whereas the  $\text{O}_2$  plasma treated PEN film/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  had  $R_{\text{RMS}}=0.99$  nm because of the presence of a functional group. As a result, WVTR of bare PEN film/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  was  $0.83$  g/m<sup>2</sup>/day, whereas that of  $\text{O}_2$  plasma treated PEN film/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  decreased to  $0.38$  g/m<sup>2</sup>/day.

**Keywords:** moisture barrier layer, water vapor transmittance rate, atomic layer deposition, polyethylene naphthalate

## 1. 서 론

차세대 광전자소자인 유연한 유기태양전지는 소자의 기계적 변형이 요구되는 분야에 적용이 가능하며 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 이용하여 대규모 양산이 가능하다는 장점을 갖는다. 유연한 유기태양전지에 일반적으로 사용되는 고분자 기판으로는 polyimide(PI), polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate(PEN) 등이 있으며, 특히 이중에서 비교적 저가인 PEN film을 기판으로 활용하는 유연한 유기태양전지 제조 연구가 활발하게 진행되고 있다 (Figure 1a). 그러나, PEN 고분자의 경우 비교적 낮은 유리전이온도( $T_g$ )를 가지며 동시에 산소와 수분 침투에 매우 취약

하기 때문에 유연한 유기태양전지의 기판으로 사용될 경우 소자 수명이 급격히 저하되는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 유연한 유기태양전지의 수명을 향상시키기 위해서는 PEN film 위에 추가적인 고성능 수분 투습 방지막의 제조가 필수적이다.

유연한 유기태양전지에 사용되는 수분 투습 방지막은 외부 수분을 막는 기본적인 성능뿐만 아니라 기계적 유연성과 기존 태양 전지에서 요구되는 우수한 빛 투과성을 동시에 갖추어야 한다[1]. 이와 같은 조건을 만족하는 수분 투습 방지막을 구현하기 위해서 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 이용하는 연구 결과가 지속적으로 학계에 발표되고 있다[2-7]. ALD 공정의 경우 뛰어난 두께

균일성을 갖으며, 원자 단위로 박막을 증착함으로써 불순물이나 핀홀이 거의 존재하지 않기 때문에 고밀도 무기 박막을 제조할 수 있다는 장점을 갖는다[8]. 단, PEN과 같은 고분자 기판의 경우 유리전이온도( $T_g$ )가 80–120 °C에 불과해 고온 공정이 사용될 경우 기계적 변형이 발생할 수 있기 때문에, 수분 투습 방지막 제조를 위하여 반드시 100 °C 이하에서 이루어지는 저온 ALD 공정을 사용하여야 한다.

ALD 공정의 경우 물리 흡착을 기반으로 하는 physical vapor deposition(PVD) 공정과는 다르게 전구체와 기판 표면 사이의 화학 흡착과 전구체와 반응체 사이의 화학 흡착을 통해 고밀도 박막을 제조하게 된다. 따라서, 기판 표면에 화학 흡착이 가능한 작용기가 존재하지 않는 경우 전구체는 기판 위에 물리 흡착이 일어나 아일랜드 형태로 뭉치게 되고, 이러한 박막의 불균일성은 water vapor transmittance rate(WVTR)가 증가되는 문제의 중요한 원인이 된다[9]. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 기존 연구에서는 NMP 처리, seed layer 증착과 같은 표면처리를 통해 기판 표면에 작용기를 형성하였으며, 이는 전구체의 화학 흡착을 유도하여 균일한 박막 구현을 가능하게 하였다[15].

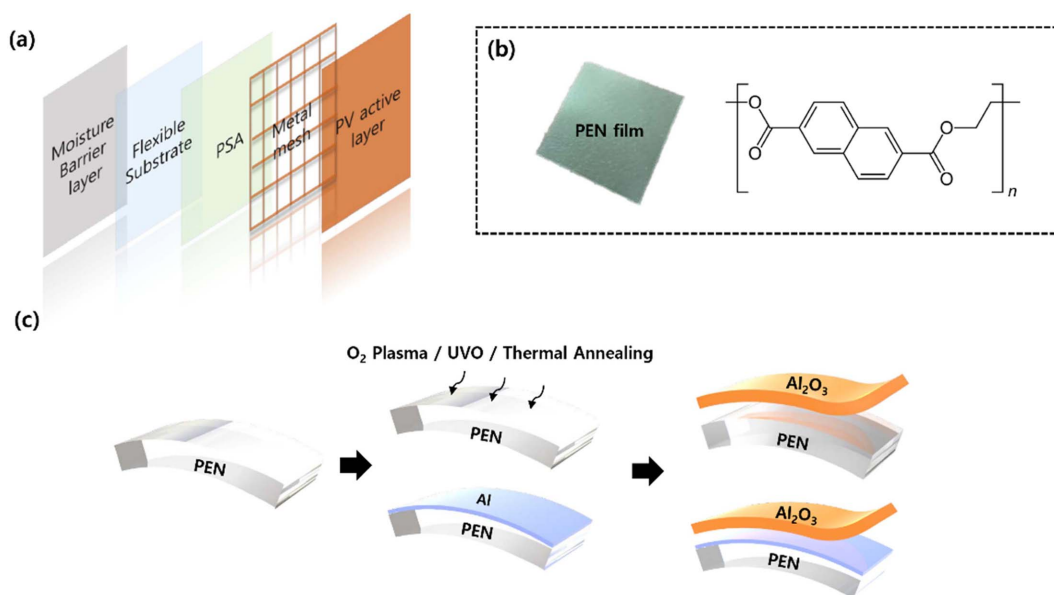
본 연구에서는 비교적 우수한 기체 차단성과 내화학성을 갖는 bare PEN film을 유연한 유기태양전지용 하부 기판으로 사용하고, 추가적인 수분 투습 방지 성능을 위해 저온 ALD 공정을 통해  $Al_2O_3$  박막을 제작하였다. 수분 투습 방지막 제작시 결정질 재료를 사용할 경우 결정 격자 사이로 수분 침투가 발생할 수 있기 때문에, 높은 투명성과 유연성을 갖는 비정질의  $Al_2O_3$  박막을 수분 투습 방지막으로 사용하였다[1]. Figure 1b에 나와있는 화학 구조식에서 확

인할 수 있듯이 bare PEN film 표면에는 화학 흡착을 할 수 있는 작용기가 존재하지 않기 때문에, 그 위에 ALD 공정을 사용하여 수분 투습 방지막을 제작할 경우 우수한 두께 균일성을 갖는 박막을 구현하기 어렵다. 따라서, bare PEN film 표면에 i)  $O_2$  plasma, ii) UVO 처리, iii) Al seed layer 증착과 같은 표면처리를 통해 작용기를 형성함으로써 전구체의 화학 흡착을 유도하였고, iv) 열처리 공정을 통하여 bare PEN film 표면의 거칠기를 감소시켜 유연한 유기태양전지에 사용 가능한 고성능 수분 투습 방지막을 구현하였다. 이를 위해 atomic force microscope(AFM) 측정과 WVTR 분석을 통해 가장 우수한 수분 투습 방지 성능을 구현할 수 있는 표면처리 공정과 ALD 공정 조건을 연구하였다.

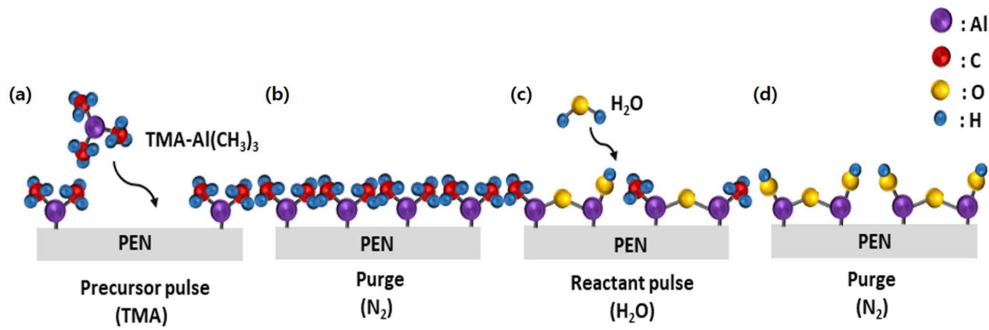
## 2. 실험

### 2.1. Bare PEN film의 표면처리

본 연구에서는 두께가 125  $\mu m$ 인 bare PEN film(Teonex Q65, Teijin Dupont Films)을 사용하였으며, 저온 ALD 공정을 이용하여 균일한  $Al_2O_3$  박막을 구현하기 위해 bare PEN film 표면에 다음의 4가지 종류의 표면처리 방법을 시도하였다(Figure 1c). i)  $O_2$  plasma 처리는 Femto Science 장비를 사용하여  $1 \times 10^{-1}$  torr의 공정 압력과 50 W의 전원으로 30 sec 동안 표면 처리하였으며, ii) UVO 처리는 17.2 mW/cm<sup>2</sup>의 출력을 가진 Minuta 사의 장비를 사용하여 5 min 동안 처리하였고, iii) 3 nm 두께의 Al seed layer는 thermal evaporator를 사용하여 증착하였다. 또한, iv) 열처



**Figure 1.** (a) Structure of flexible organic solar cell, (b) chemical structure of bare PEN film, (c) the schematic illustration of  $Al_2O_3$  layer deposited on pre-treated ( $O_2$  plasma or UVO treatment, Al seed layer deposition, and thermal annealing process) PEN film substrate using low temperature ALD process.



**Figure 2.** The schematic illustration of the low temperature ALD process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer for using TMA(Precursor) and water; (a) the pulsed TMA is physically adsorbed on the bare PEN film, (b) the precursor remaining in the gas phase is removed by N<sub>2</sub> purge gas, (c) the pulsed reactant is chemically adsorbed on the precursor, and (d) the reactant remaining in the gas phase is removed by N<sub>2</sub> purge gas.

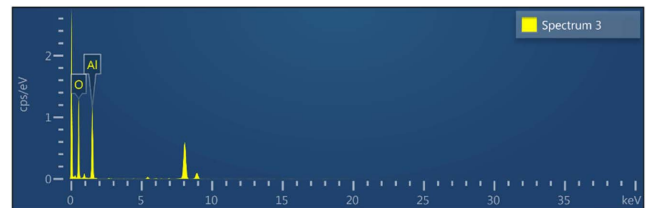
리(thermal annealing process)의 경우 Ultech 사의 ALD 챔버를 이용하여 100 °C에서 90 min 동안 표면 처리하였다 [10–16].

### 2.2. ALD 공정을 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착

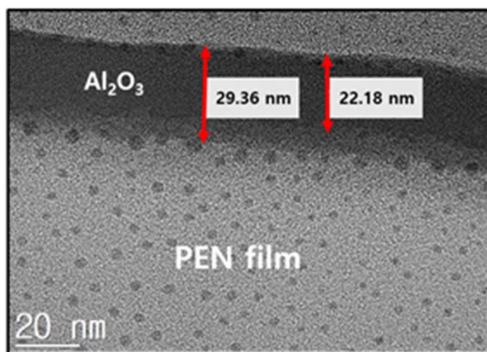
본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 수분 투습 방지막의 성능을 비교하기 위해 bare PEN film과 4가지 표면 처리한 PEN film 각각에 저온 ALD 공정을 사용하여 25 nm의 두께로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착하였다[4]. Figure 2는 저온 ALD 공정을 사용하여 bare PEN film 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착하는 과정을 보여준다. 본 실험에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 증착을 위해 사용된 전구체는 trimethylaluminum(TMA)이며, 반응체와 퍼지 가스로는 H<sub>2</sub>O와 N<sub>2</sub>가 각각 사용되었다. TMA와 H<sub>2</sub>O의 경우 높은 증기압을 갖기 때문에 TMA는 상온에서 H<sub>2</sub>O는 10 °C로 냉각시켜 사용하였으며, N<sub>2</sub> 퍼지 가스는 100 sccm으로 주입하였다. ALD 공정은 100 °C에서 5×10<sup>-3</sup> torr의 압력으로 진행되었으며, TMA/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 가스 주입 시간은 각각 0.2/10/0.5/10 sec이다. 실리콘 기판 위에 증착된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 두께를 엘립소메트리를 이용하여 측정한 결과 1.25 °C/cycle의

**Table 1.** EDS analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on bare PEN film using low temperature ALD process. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer (25 nm) was deposited at 100 °C

Element	Atomic %
O	65.16
Al	34.84
Total	100



증착 속도를 확인할 수 있었으며, 동일한 공정 조건으로 bare PEN film 위에 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 transmission electron microscopy(TEM)을 활용하여 분석한 결과 박막 두께가 22.18 nm임을 확인하였다(Figure 3). EDS 분석을 통해 저온 ALD 공정을 사용하여 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 구성 원소를 분석한 결과 34.84%의 aluminum과 65.16%의 oxygen이 검출되었다(Table 1).

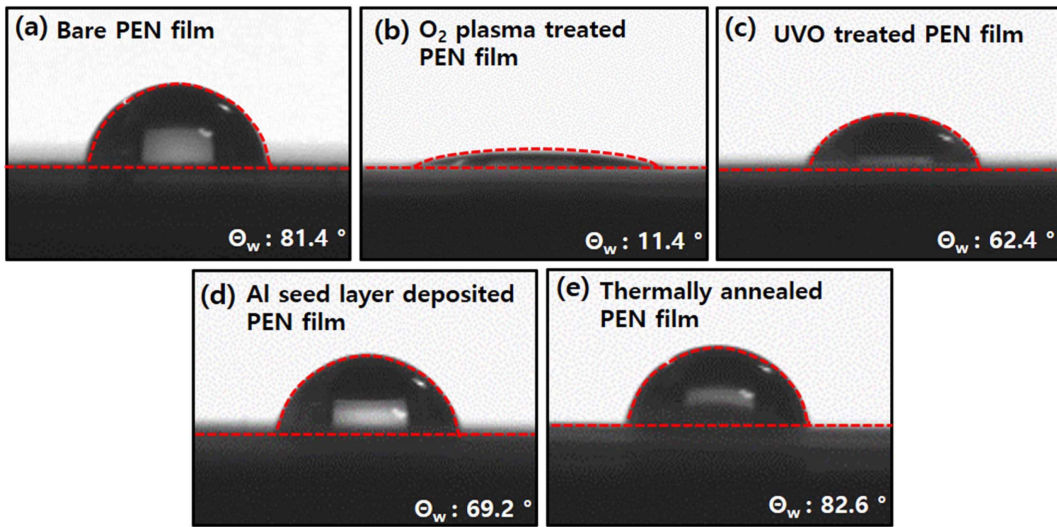


**Figure 3.** A cross sectional TEM image of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on bare PEN film using low temperature ALD process. The precursors used for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition were TMA/H<sub>2</sub>O and process temperature was 100 °C.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Bare PEN film

Bare PEN film의 경우 표면에 친수성기가 존재하지 않기 때문에 81.4 °의 contact angle이 측정되었다(Figure 4). Table 2는 bare PEN film 위에 증착된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 표면의 거칠기를 atomic force microscope(AFM, Bruker, Multimode-N3-AM) 장비를 사용하여 분석한 결과이다. 예를 들어 실리콘 기판 표면에는 충분한 하이드록실기(-OH)가 존재하기 때문에 ALD 공정을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착할 경우 전구체가 기판 표면에 화학 흡착되어 높은 균일도(R<sub>RMS</sub>=



**Figure 4.** Water contact angle images of (a) bare PEN film, (b) O<sub>2</sub> plasma treated (30 sec) PEN film, (c) UVO treated (5 min) PEN film, (d) Al seed layer deposited (3 nm) PEN film, and (e) thermally annealed (90 min) PEN film using ALD chamber at 100 °C.

**Table 2.** The root mean square (RMS) roughness values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on the bare PEN film and pre-treated PEN film

	Before Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> deposition			After Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> deposition		
	Roughness (nm)			Roughness (nm)		
	Mean (R <sub>a</sub> )	RMS (R <sub>q</sub> )	R <sub>max</sub>	Mean (R <sub>a</sub> )	RMS (R <sub>q</sub> )	R <sub>max</sub>
Silicon wafer	2.14	2.56	33.20	0.39	0.64	36.99
Bare PEN film	1.25	2.20	36.99	2.03	3.26	98.73
Thermally annealed PEN film	0.69	1.37	84.08	0.55	0.80	22.09
O <sub>2</sub> plasma treated PEN film	2.09	3.37	50.00	0.63	0.99	21.17
UVO treated PEN film	1.36	2.43	26.34	1.03	1.57	37.31
Al seed layer deposited PEN film	2.12	3.13	40.34	0.74	1.28	56.25

The thermal annealing process was performed at 100 °C for 90 minutes, O<sub>2</sub> plasma and UVO treatment were performed for 30 sec and 5 min, and the Al seed layer of 3 nm was deposited using a thermal evaporator.

**Table 3.** WVTR values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on the bare PEN film and pre-treated (O<sub>2</sub> plasma treatment, Al seed layer deposition, and thermal annealing process) PEN film using low temperature ALD process

Surface treatment	WVTR (g/m <sup>2</sup> /day)
Bare PEN film/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83
O <sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38
Al seed layer deposited PEN film/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76
Thermally annealed PEN film/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57

0.64 nm)를 갖는 박막 제조가 가능하였다. 그러나, bare PEN film의 경우 표면에 작용기가 존재하지 않기 때문에 전구체가 기판 표면에 물리 흡착되어 낮은 균일도(R<sub>RMS</sub>=3.26 nm)를 가는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막이 제조되었으며, WVTR 분석을 통해 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 투습 방지 성능을 확인한 결과 0.83 g/m<sup>2</sup>/day으로 4가지 종류의 표면 처리한 PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값보다 높은 값을 갖는 것을 확인하였다(Table 3).

### 3.2. O<sub>2</sub> plasma 또는 UVO 표면처리

Bare PEN film 표면을 O<sub>2</sub> plasma 또는 UVO 처리할 경우 하이드록실기(-OH) 및 카르복실기(-COOH)가 형성되어 film 표면의 친수성을 향상시킨다. 따라서 bare PEN film의 contact angle 값은 81.4°이나 O<sub>2</sub> plasma 처리 후에는 11.4°, UVO 처리 후에는 62.4°로 각각 감소하였다(Figure 4). UVO 처리의 경우 O<sub>2</sub> plasma와는 다르게 진공 상태가 요구되지 않아 공정 과정이 비교적 간단하고 낮은 에너지를 사용하기 때문에, 고분자 film 표면의 거칠기 변화를 발생시키지 않으면서 친수성기를 형성할 수 있다는 장점을 갖으며 이는 AFM 분석 결과에서도 확인할 수 있다[13]. 예를 들어 O<sub>2</sub> plasma 처리한 PEN film의 경우 표면 거칠기 증가량은 1.17 nm인 반면 UVO 처리한 PEN film의 표면 거칠기 증가량은 0.23 nm로 상대적으로 작은 값을 확인할 수 있었다(Table 2). O<sub>2</sub> Plasma와 UVO 처리를 통해 bare PEN film 표면에 형성한 친수성기는 전구체의 화학 결합

을 유도하여 균일한 박막 증착 구현이 가능하게 유도한다. AFM 분석 결과 O<sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 R<sub>RMS</sub>는 0.99 nm, UVO treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 R<sub>RMS</sub>는 1.57 nm로 측정되었으며, 상대적으로 높은 균일도를 가진 O<sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 분석을 진행한 결과 0.38 g/m<sup>2</sup>/day로 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값인 0.83 g/m<sup>2</sup>/day 보다 감소한 것을 확인하였다(Table 3).

### 3.3. Al seed layer 증착

Bare PEN film 위에 증착된 Al seed layer의 contact angle 을 측정된 결과 69.2°로 bare PEN film의 contact angle 값인 81.4° 보다 감소한 것을 확인하였다(Figure 4). 이는 Al seed layer가 공기 중의 산소와 만나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하였기 때문이다. 산화된 Al seed layer의 경우 전구체의 화학 흡착을 유도하여 Al seed layer 위에 저온 ALD 공정을 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착하는 경우 매우 균일한 박막을 제조할 수 있다. AFM 분석 결과 Al seed layer deposited PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 거칠기 값 R<sub>RMS</sub>는 0.76 nm로 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 거칠기 값 R<sub>RMS</sub>인 3.26 nm보다 감소한 것을 확인할 수 있었다(Table 2). 또한 Al seed layer deposited PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값은 0.76 g/m<sup>2</sup>/day로 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값인 0.83 g/m<sup>2</sup>/day보다 감소한 것을 확인할 수 있었다(Table 3).

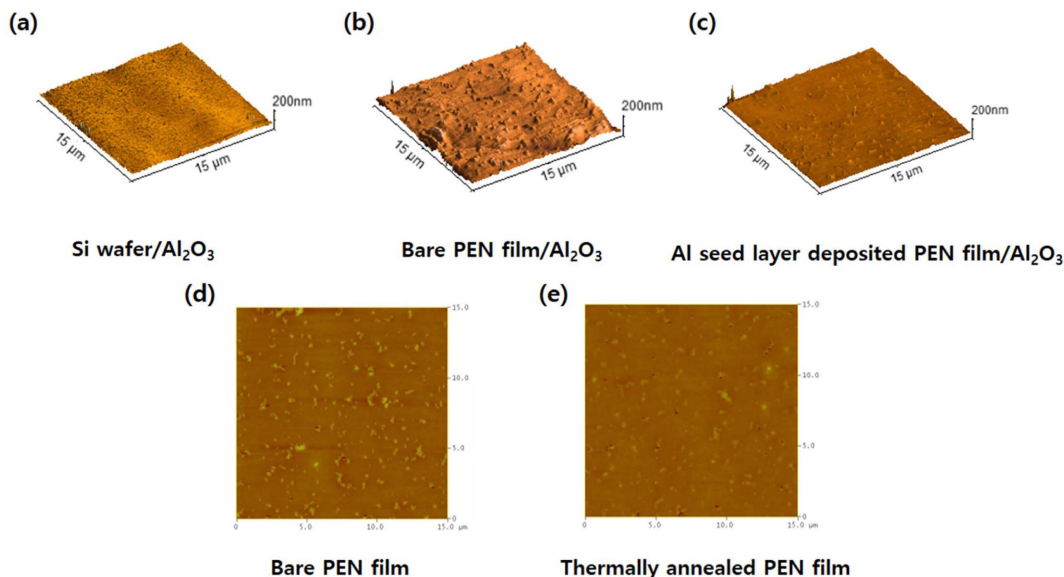
### 3.4. Thermal annealing 공정

Bare PEN film의 표면을 AFM으로 분석한 결과 0.5 μm 사이즈의 particle이 존재하는 것을 확인하였다. Particle을 제거하기 위해 O<sub>2</sub> plasma, UVO 처리, 열처리를 각각 진행

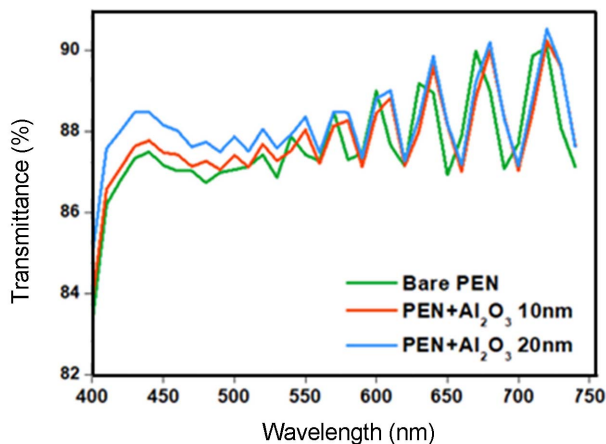
하였으며, 그 결과 다양한 표면처리 중 열처리를 하였을 때가 particle 제거에 가장 효과적임을 확인하였다(Figure 5). 열처리의 경우 O<sub>2</sub> plasma와 UVO 처리와 같이 전구체의 화학 흡착을 유도할 수 있는 작용기가 형성되지 않았기 때문에 열처리한 PEN film의 contact angle 측정 결과는 bare PEN film과 비교하여 변화가 없었다(Figure 4). 열처리 후의 거칠기 값은 열처리 전보다 0.83 nm 만큼 감소하였으며, 이는 열처리가 bare PEN film 표면 균일화에 영향을 준다는 것을 의미한다. 열처리한 PEN film위에 저온 ALD 공정을 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착 후 거칠기 값을 분석한 결과 0.80 nm로 다양한 표면 처리 방법 중 가장 낮은 거칠기 값을 갖는 것을 확인하였다(Table 2). 그러나, WVTR 분석 결과에서 thermally annealed PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 값은 0.57 g/m<sup>2</sup>/day으로 O<sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값인 0.38 g/m<sup>2</sup>/day 다음으로 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다(Table 3). 이는 bare PEN film 표면의 particle을 제거하여 거칠기 값을 줄이는 것보다 표면에 친수성기를 형성하여 전구체와 기판의 화학적 결합을 유도하는 것이 고성능의 균일한 수분 투습 방지막을 구현하는데 효과적이라는 것을 의미한다.

### 3.5. Transmittance 측정

유연한 유기태양전지를 위한 수분 투습 방지막의 경우 기계적인 유연성 뿐만 아니라 태양광을 흡수하기 위해 높은 빛 투과도를 가져야 한다. 이를 위해서 본 연구에서는 bare PEN film, bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 nm), bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20 nm) 샘플의 가시광선 영역의 투과도(transmittance)를 분석하였다(Figure 6). 그 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 증착 후에



**Figure 5.** 3D AFM Images of (a) Si wafer/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) Al seed layer deposited PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2D AFM images of (d) bare PEN film and (e) thermally annealed PEN film with scan size of 15 μm×15 μm.



**Figure 6.** Visible light transmittance of bare PEN film, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 nm) deposited PEN film, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) deposited PEN film using low temperature ALD process.

도 transmittance 값의 감소는 관찰되지 않았으며, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막이 유연한 유기태양전지를 위한 수분 투습 방지막으로 활용될 경우 우수한 광학적 특성을 가진다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

저온 ALD 공정 과정에서 전구체는 기판 표면의 작용기 존재 여부에 따라 물리 흡착 또는 화학 흡착을 하게 되며, 전자의 경우 전구체가 아일랜드 형태로 뭉치게 되어 박막의 거칠기 값이 증가하게 된다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 작용기가 존재하지 않는 bare PEN film 표면에 i) O<sub>2</sub> plasma 또는 UVO 처리, ii) Al seed layer 증착, and iii) thermal annealing process와 같은 표면 처리와 저온 ALD 공정을 통하여 유연한 유기태양전지를 위한 고성능 수분 투습 방지막을 제조하는 실험을 진행하였다[16–18]. 그 결과 i) O<sub>2</sub> plasma 또는 UVO 처리의 경우 bare PEN film 표면에 친수성기를 형성함으로써 전구체와 PEN film 표면 사이의 화학 흡착을 유도하여 고성능 수분 투습 방지막의 구현이 가능함을 보여주었다. ii) Al seed layer 증착의 경우 Al이 공기 중의 산소와 결합하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화되어, ALD를 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 증착시 균일한 박막 증착을 가능하게 해주었다. iii) 열처리된 bare PEN film의 경우 고온에서 bare PEN film 표면의 파티클이 제거되어 표면 거칠기 값이 감소되었으며, 이는 균일한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 제조를 가능하게 하였다.

증착된 박막의 균일도를 분석하기 위해 AFM 분석 방법을 이용하여 박막 거칠기 값을 분석한 결과 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 R<sub>RMS</sub> 값은 3.26 nm인 반면 O<sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 R<sub>RMS</sub> 값은 0.99 nm, 그리고 thermally annealed PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 R<sub>RMS</sub> 값은 0.80 nm로 측정되어 각 경우

에서 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 bare PEN film의 다양한 표면처리가 박막의 균일도 향상에 영향을 준다는 것을 의미한다. 마지막으로 박막의 거칠기 값이 수분 투습도에도 영향을 미치는지 확인하기 위해 WVTR 분석을 진행하였으며, 그 결과 bare PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 WVTR 값이 0.83 g/m<sup>2</sup>/day인 반면 thermally annealed PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.57 g/m<sup>2</sup>/day의 값을 갖고, O<sub>2</sub> plasma treated PEN film/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 0.38 g/m<sup>2</sup>/day로 각각 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 bare PEN film 표면의 거칠기 값을 감소시키는 것보다 film 표면에 친수성기를 형성하여 전구체와 기판의 화학적 결합을 유도하는 것이 고성능 수분 투습 방지막을 구현하는데 효과적임을 의미한다.

**감사의 글:** 본 연구는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2020R1C1C1014980).

#### References

1. S. Lee, Y. S. Song, H. Kim, and S. O. Ryu, "Characterization of ALD Processed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Films for Encapsulation and Barrier of OLEDs", *Semicond. Display Technol.*, 2017, **16**, 1–5.
2. E. Langereis, M. Creatore, S. B. S. Heil, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Plasma-assisted Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Moisture Permeation Barriers on Polymers", *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 081915.
3. C. Y. Chang, C. T. Chou, Y. J. Lee, M. J. Chen, and F. Y. Tsai, "Thin-film Encapsulation of Polymer-based Bulk-heterojunction Photovoltaic Cells by Atomic Layer Deposition", *Org. Electron.*, 2009, **10**, 1300–1306.
4. L. H. Kim, J. H. Jang, Y. J. Jeong, K. Kim, Y. Baek, H. Kwon, T. K. An, S. Nam, S. H. Kim, J. Jang, and C. E. Park, "Highly-Impermeable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub> Moisture Barrier Films Grown by Low Temperature Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition", *Org. Electron.*, 2017, **50**, 296–303.
5. C. A. Wilson, R. K. Grubbs, and S. M. George, "Nucleation and Growth during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition on Polymers", *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5625–5634.
6. T. Nam, Y. J. Park, H. Lee, I. K. Oh, J. H. Ahn, S. M. Cho, H. Kim, and H. B. R. Lee, "A Composite Layer of Atomic-layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Graphene for Flexible Moisture Barrier", *Carbon*, 2017, **116**, 553–561.
7. Y. Duan, F. Sun, Y. Yang, P. Chen, D. Yang, Y. Duan, and X. Wang, "Thin-Film Barrier Performance of Zirconium Oxide Using the Low Temperature Atomic Layer Deposition Method", *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3799–3804.
8. R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A Brief Review of Atomic Layer Deposition: from Fundamentals to Applications",

- Materials Today*, 2014, **17**, 236–246.
9. H. C. Guo, E. Ye, Z. Li, M. Y. Han, and X. J. Loh, “Recent Progress of Atomic Layer Deposition on Polymeric Materials”, *Mater. Sci. Eng.*, 2017, **70**, 1182–1191.
  10. Y. Liu, S. Welzel, S. A. Starostin, M. C. M. van de Sanden, R. Engeln, and H. W. de Vries, “Infrared Gas Phase Study on Plasma-polymer Interactions in High-current Diffuse Dielectric Barrier Discharge”, *Appl. Phys.*, 2017, **121**, 243301.
  11. Y. J. Jang and J. Jang, “Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O<sub>3</sub> Irradiation”, *Text. Coloration Finish.*, 2011, **23**, 284–289.
  12. J. W. Joo and J. Jang, “Photooxidation of Poly(butylene succinate) Films by UV/Ozone Irradiation”, *Text. Coloration Finish.*, 2014, **26**, 159–164.
  13. G. H. Kim, H. N. Hwang, Y. K. Kim, and H. J. Kang, “Effect of Surface Treatment of Polycarbonate Film on the Adhesion Characteristic of Deposited SiO<sub>x</sub> Barrier Layer”, *Polymer(Korea)*, 2013, **37**, 373–378.
  14. K. B. Lim and D. C. Lee, “Effects of Plasma Surface Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Films”, *Kiis*, 2001, **16**, 61–67.
  15. S. J. Jeong, Y. Gu, J. Heo, J. Yang, C. S. Lee, M. H. Lee, Y. Lee, H. Kim, S. Park, and S. Hwang, “Thickness Scaling of Atomic Layer Deposited HfO<sub>2</sub> Films and Their Application to Wafer-scale Graphene Tunnelling Transistors”, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 20907.
  16. T. Tamai, M. Watanabe, Y. Kobayashi, Y. Nakahara, and S. Yajima, “Surface Modification of PEN and PET Substrates by Plasma Treatment and Layer-by-layer Assembly of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films and Their Application in Electroless Deposition”, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 33155–33161.
  17. L. Wang, C. Ruan, M. Li, J. Zou, H. Tao, J. Peng, and M. Xu, “Enhanced Moisture Barrier Performance for ALD-Encapsulated OLEDs by Introducing an Organic Protective Layer”, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4017–4024.
  18. S. J. Kim, S. H. Yong, Y. J. Choi, H. Hwangbo, W. Y. Yang, and H. Chae, “Flexible Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/plasma Polymer Multilayer Moisture Barrier Films Deposited by a Spatial Atomic Layer Deposition Process”, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2020, **38**, 022418.