

나노접촉 인쇄공정을 이용한 폴리머 유기정보표시소자 설계 및 구현

조정대*, 김광영, 이응숙, 최병오(한국기계연구원)

Design and Implementation of Polymer-Light Emitting Diodes by using Nanocantact Printing

Jeongdai Jo, Kwang-Young Kim, Eung-Sug Lee, and Byung-Oh Choi(KIMM)

ABSTRACT

The polymer-light emitting diodes(PLEDs) were comprised a design of OLED array, process develop by using ITO thin glass, and fabrication of PDMS stamp by using nanocontact printing. In the study, we describe a different approach for building OLEDs, which is based on physical lamination of thin metal electrodes supported by a PDMS stamp layer against an electroluminescent organic. We develop that devices fabricated in this manner have better performance than those constructed with standard processing techniques. The lamination approach avoids forms of disruption that can be introduced at the electrode organic interface by metal evaporation and has a reduced sensitivity to pinhole or partial pinhole defects. Also, it is easy to build patterned PLED with feature sizes into the nanometer regime. This method provides a new route to PLED for applications ranging from high performance displays to storage and lithography systems, and PLED can used for organic electronics and flexible display.

Key Words: nanocontact printing(나노접촉인쇄), PLED(Polymer-Light Emitting Diode, 유기정보표시소자), PDMS Stamp(탄성중합체 스탬프), self-assembled monolayer(SAM, 자가조립막)

1. 서론

지난 10 여 년간 전세계적으로 반도체 특성을 띠는 유기물의 개발 및 이를 이용한 전자소자 응용에 관한 연구가 이루어져 왔다. 유기물 반도체는 크게 저분자와 고분자(polymer) 반도체로 나눌 수 있다. Si 에 기초한 무기물 반도체의 소자 적용에 있어 진공 증착과 스퍼터링(sputtering)등의 고온 및 고진공 조건이 필요한 반면, 유기물 반도체는 상온 및 대기중에서의 스핀코팅(spin coating)뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅(inkjet printing)과 같은 간편한 방법에 의한 소자제작이 가능하며, 소자의 대면적화 및 유연성 등의 구현이 가능한 장점을 가지고 있다. 또한, 고효도, 저전압구동, 자기발광, 경량박형, 그리고 광시야각의 장점을 가진 유기물을 이용한 정보표시소자는 차세대 평판 디스플레이 장치의 하나로써 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기정보표시소자는 극미세 박막의 에너지 소비효율이 높으며,

기계적으로 유연한 특성 등의 장점을 가지고 있어 새로이 떠오르는 기술분야로 실용화 가능성 높은 제품이라 할 수 있다. 그러나 기존의 무기물 반도체에 비해 낮은 열적 안정성, 낮은 전하 이동도와 느린 응답속도 등의 단점을 가지고 있어 모든 반도체산업에 적용되기에는 극복해야 할 문제점들이 남아있는 실정이다.[1][2] 특히, 유기소재와 금속전극 사이에서 발생하는 현상은 유기정보표시소자의 성능에 직접적인 연관성을 가지고 있다. 일반적으로 금속을 전도성 고분자 소재 위에 직접 증발증착시켜 전기적 접촉을 구현하는 공정 방식은, 고분자 내에 금속의 확산(diffusion) 현상을 가져오게 된다. 금속의 확산 현상은 소재 형상을 변화시키고, 화학적 구조의 변형을 가져오게 되어, 발광억제 효과와 광자효율의 저하를 가져오게 된다.[3]

본 연구의 고분자 유기정보표시소자는 PLED 설계기술, ITO 유리기판을 이용한 단위공정 개발과 PDMS 스탬프 제작기술로 나누어 수행하였다. 박막

제조를 위한 일반적인 스퍼터(sputter) 또는 CVD 증착 방식의 유기정보표시소자 제작공정 대신에 나노 접촉 인쇄공정으로 제작된 PDMS 스탬프와 기층간의 물리적 결합 방식을 사용하여 발광 효과와 효율 특성을 향상하였으며, 성능 실험결과, 점멸전류(On / Off current), 이동도(Mobility)와 전압 폭(voltage swing) 등이 개선된 소자의 성능을 확인할 수 있었다. 나노크기(scale)로 극미세화된 유기정보표시소자는 광전자분야, 화학 및 바이오 센서 등의 분야에 이상적으로 적용될 수 있다.

2. PLED 설계

나노접촉 인쇄공정은 Fig. 1 과 같으며, 마스터(master)는 퀴artz(quartz) 위에 패턴을 새겨 제작하였으며, 마스터로부터 고해상도의 나노 패턴을 구현하기 위한 PDMS 스탬프는 탄성중합체 특성을 갖는 복합몰드재료를 혼합하여 제작하였다. 나노 패턴을 복제하고 표면이 개질된 PDMS 스탬프의 패턴 부분에 기능성이 부여된 알칸티올(alkanethiols) 잉크 일정량의 용액을 묻힌 후, 균일하게 코팅한다. SAM(self-assembled monolayer)용액이 코팅된 스탬프에 낮은 압력의 질소와 공기로 건조한다. 나노접촉 인쇄에 사용된 잉크는 SAM 형성시간, 확산(diffusion)억제, 고해상도 패턴 구현 및 금속박막 기층과의 표면 접촉력을 고려 DDT(dodecanethiols), ODT(octadecanethiols) 및 HDT (hexadecanethiols) 용액을 사용하였다.

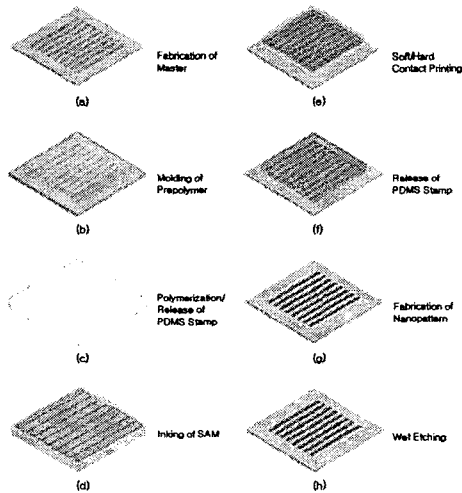


Fig. 1 Process diagram of nano contact printing: (a) fabrication of a master, (b) molding of pre-polymer, (c) fabrication of a PDMS stamp, (d) inking of SAM solution, (e) contact printing of Au coated substrate, (f) forming a SAM solution (g) selected wet etching, and (h) fabrication of nanopatterns

SAM 용액이 적셔진 PDMS 스탬프를 금속박막이 코팅된 실리콘 기층에 패턴을 전이하여 나노 구조물을 제작하였다. 인쇄된 패턴은 식각(etching) 공정으로 마스터와 동일한 패턴을 얻을 수 있었다.[4]

Fig. 2 는 부드러운(soft) PDMS 스탬프와 단단한(hard) PDMS 스탬프의 제작공정을 나타내었다. 나노크기의 패턴을 정확하게 복제하기 위하여 Sylgard 184A 의 특성을 갖는 VDT-731 ((vinylmethylsiloxane) dimethylsiloxane) copolymer), 반응 촉매제인 SIP 6831.1(platinum-divinyltetramethyl -disiloxane complex in xylene), 접착력 강화제인 Fluka 87927 와 Sylgard 184B 특성의 HMS-301 ((vinylmethylsiloxane) dimethylsiloxane)copolymer) 복합몰드재료를 사용하여 PDMS 스탬프를 제작하였다. [5]

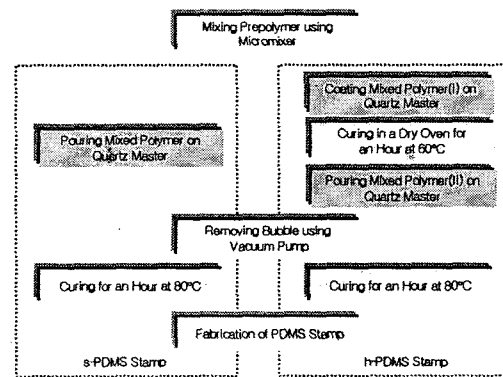


Fig. 2 Fabrication process of PDMS stamp

유기정보표시소자에 대한 기술적 요구는 가볍고 얇은 형태 이외에 저가격, 유연성 등을 요구하고 있다. 이러한 문제를 실현하기 위해서는 가능한 대기중, 상온에서의 제작이 가능하며, 값비싼 장비가 요구되지 않는 제작공정이 개발되어야 한다.[6]

고분자 유기정보표시소자의 설계 및 제작은 PLED 설계기술, ITO 유리기판을 이용한 단위공정 개발과 PDMS 스탬프 제작 기술로 나눌 수 있다. 유기(organic)층은 스핀코팅(spin coating)과 젯팅(dropping) 방법을 혼합한 공정으로 대면적 패턴닝을 수행하였다. 제작공정은 Fig. 3 과 같으며, 금박막 전극을 입힌 투명한 PDMS 스탬프 기판과 발광소재와 ITO 전극을 입힌 투명기판을 접촉시키는 방법이다. 유기광전자 소재(EL layer)와 금박막 전극 사이에 물리적 결합 방식을 사용하였으며 상온에서 공정이 가능하여 소재의 화학적 변형(disruption)과 금속 확산 현상을 최소화 할 수 있었다. PDMS 스탬프 제작은 나노접촉 인쇄공정기술을 이용하였으며, Au/Cr 증착 및 식각공정으로 전극 패턴을 형성하였다. 6 인치 마스크를 분할하여 제작하는 방법과 정렬키 방법을 이용하여 패턴닝 및 적층 공정을 수행하였다.

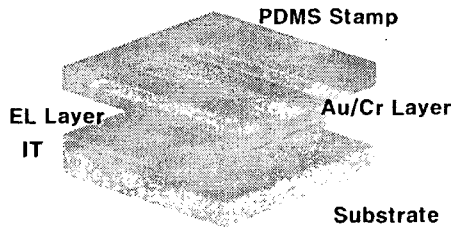


Fig. 3 Schematic of P-OLED fabrication process by using nanocontact printing (PDMS Stamp: 5mm, Substrate: Glass, Pattern size: 100nm)

3. 실험결과 및 고찰

나노접촉 인쇄공정의 100nm 이하 해상도는 스탬프의 제작에 사용되는 엘라스토머(elastomer)의 계수(modulus)와 관련이 있다. PDMS 스탬프 제작은 VDT-731, SIP 6831.1, Fluka 87927 와 HMS-301 복합몰드 재료를 사용하여 제작하였다. 일정한 비율의 몰드 재료를 혼합한 후, 웨이크 마스터 위에 붓고 스펀 코터를 사용하여 500 μm 이하의 두께로 코팅하였다. 코팅된 마스터를 열 건조기(hot chamber)에 넣어 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 경화 시킨 후, Sylgard 184A/B(Dow Corning Co.)를 혼합하여 마스터에 몰딩하고, 발생된 기포는 진공펌프를 사용하여 제거한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 열 건조기에서 1 시간 동안 경화 시켜 제작하였다.

고분자 유기정보표시소자의 실험은 Fig. 4 와 같은 방법으로 수행하였다. 스퍼터(sputter)로 100 의 Cr 접착층(adhesion layer) 및 500 의 Au 를 증착한 PDMS 스탬프는 에칭 마스크로 사용되는 SAM 용액을 선택적으로 도포하여 (+) 전극 패터닝에 사용하였다. ITO 코팅된 기판 위에 PR 박막을 입히고, Evg620-NIL/uCP 장비를 이용하여 패터닝 공정을 수행하여 100nm 에서 500nm 의 선(line)을 구현하였다. 패터닝 공정 수행 후, 식각공정으로 잔류 층을 제거하여 (-) 전극 패터닝을 형성하였다. 유기(organic) 박막층은 스펀코팅과 젯팅을 혼합한 drop casting 방법으로 증착하였다.

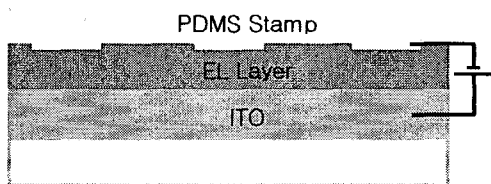


Fig. 4 Schematic diagram of test method of P-OLED

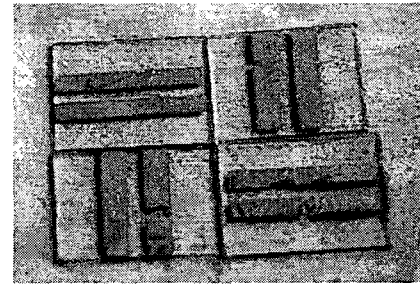


Fig. 5 Result of PLED fabrication by using PDMS Stamp

유기반도체의 이동도는 소자제작에 있어서 매우 중요한 인자이다. 이동도를 높이는 방법으로는 고분자의 결정성을 높이는 것이 기본적인 개념이지만, 결정성의 증가는 용해도 및 가공성을 낮추는 결과를 가져오므로, 적당한 용해도, 적당한 결정성을 갖는 시료 설계와 합성의 제작공정에 대한 연구가 동시에 수행되어야 할 것이다.[7]

4. 결론

고분자 유기정보표시소자를 구현하기 위하여 PLED 설계기술, ITO 유리기판을 이용한 단위공정 개발과 PDMS 스탬프 설계 및 제작을 수행하였다. 실험결과, 선폭(channel length)에 따라서 접점전류(On / Off current), 이동도(Mobility)와 안정성의 소자의 성능이 변화됨을 확인할 수 있었다. 효과적인 소자제작 공정개발에 있어서 대기안정성, 열적안정성이 높은 유기소재의 개발과 유기소재의 비정렬(disordered)와 구조적 결함(defects)에 의한 원인도 어느 정도 영향을 미치는 것으로 이에 대한 이론적인 연구도 필요하다. 나노스케일 영역에서 유기전자소자의 기능성을 극대화 하기 위해서는 유기 능동 소재층과 금속 전극 층과의 결합(compatibility) 등의 계면(interfacial) 공정의 개발이 필요하다.

참고문헌

1. H.J. Lee et al, Polymer Science and Technology, Vol. 14, No. 6, pp. 717-725, 2003.
2. J.A. Rogers et al, PNAS Vol. 101, No. 2, pp. 429-433, 2004
3. J.A. Rogers et al, IEEE Electron Devices, Letters, 21, 100(2000)
4. Jeongdai Jo et al, Proc. of Int. Conf. on APCOT MNNT2004, pp. 1018-1022, 2004.23, 2000
5. Jeongdai Jo et al, Proc. of Int. Conf. on Photonics Asia pp1180~1185, 2004.
6. M. Leufgen et al, Appl. Phys. Lett., 84, 1582(2004)
7. A.P. Kam et al, Microelectronic Engineering, Vol. 73-74, pp809-813.2004