

고분자 전기 발광 다이오드(PLEDs)를 위한 포토리소그래피 패터닝 방법에 관한 연구

김미경, 이정익, 김덕일, 황치선, 양용석, 오지영, 박상희, 추혜용, 김숙경*, 황도훈*, 이형중**
한국전자통신연구원, 금오공과대학교*, 젠포토닉스(주)**

The Investigation of Photolithographic Patterning Method for Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs)

Mi Kyung Kim, Jeong-Ik Lee, Duck Il Kim, Chi Sun Hwang, Yong Suk Yang, Jiyoung, Oh, Sang-He Ko
Park, Hye Yong Chu, Suk-Kyung Kim*, Do-Hoon Hwang*, Hyung-Jong Lee**
ETRI, Kumoh National Univ. of Tech.*, ZEN PHOTONICS CO.**

Abstract

We have investigated the photolithographic patterning method of light emitting polymer film for polymer light emitting diodes (PLED). Blue light emitting polymers based on polyfluorene, which can be cured photochemically to yield an insoluble form, have been synthesized using Ni(0) mediated Yamamoto polymerization. The relationship between patterning property and several variables such as the intensity of the exposed UV light, the concentrations of additives, has been studied by using optical microscope analysis, UV/visible spectroscopy, and photoluminescence. We have successfully fabricated PLEDs composed of the patterned emissive layer and their electroluminescence property has been also investigated. In this presentation, the detailed photolithographic patterning method and its application for polymer light emitting display will be discussed.

Key Words : polymer light emitting diodes, PLED, photolithographic patterning, polyfluorene

1. 서론

고도의 정보화 시대를 맞이하여 이동통신 단말기를 비롯한 PDA 및 웹패드 등 각종 휴대형 정보기기 사용량이 기하급수적으로 늘어나고 있으며, 이에 따라서 휴대기기 디스플레이로 응용할 수 있는 고품질 자발광 특성을 가진 유기 전기 발광 다이오드(OLED)에 대한 관심이 집중되어지고 있다. 최근에는 저분자의 진공 증착법이 보편화되면서 다색 유기 전기 발광 다이오드를 성공적으로 제조할 수 있게 되었고, 또한 전기 발광 고분자 소재의 발달로 스피ن 코팅에 의한 용액 공정으로 더 값싸고 더 간편한 공정과정을 거쳐 제조가 가능해 졌다.

그러나, 고분자 전기 발광 다이오드는 고해상도의 패터닝 방법에 대한 한계로 아직까지는 상업화하는 데 어려움이 있다. 이러한 한계로 인해 고분자 패터닝에 대한 관심이 집중되었고, 마이크로콘택트 프린팅, 스크린 프린팅, 잉크젯팅, 레이저 열전사 이미징법 등 다양한 방법들이 시도되고 있다. 최근에는 포토리소그래피 방법과 같은 화학적인 방법을 통한 공액 고분자의 포토패터닝 기술에 관심이 모아지고 있다. 이 기법은 광분해에 의한 개시제의 발생을 통하여 광이 노출된 부분과 그렇지 않은 부분간의 용해도 변화를 응용한 것이다.

본 연구에서는 위와 같은 화학적인 특성을 바탕

으로 포토레지스트 특성을 가진 청색 발광 고분자를 합성하고, 용액 공정으로 고분자 박막의 포토리소그래피 패터닝 방법에 대해 다양한 실험을 시도하였다, 특히 광개시제 및 경화 첨가제 농도 등의 다양한 경화 반응 조건에 따른 패터닝 특성에 대해서 집중적으로 연구하였다.

2. 실험

그림 1과 같은 구조를 갖는 광경화성 기능을 포함하는 스피로플루오렌 고분자는 Ni(0) 촉매를 이용한 Yamamoto 중합법으로 합성할 수 있었다. 패터닝된 고분자 전기발광다이오드 제작은 공통적으로 다음과 같은 공정과정을 거쳤다. 먼저, ITO 코팅된 유리 기판을 습식 세척한 후 UV 오존에 의해 건식 세척을 하였다. 그런 다음 hole 주입층으로서 PEDT:PSS를 유리 기판 위에 스핀 코팅에 의해 박막을 제조하고 그 기판을 120°C에서 5분간 가열하였다. 약 100 nm으로 두께 조절된 고분자 혼합 용액 (제조된 고분자 소재, 용매인 *p*-xylene, 1-5 % 광개시제, 및 0-50 % 경화 첨가제)을 PEDT:PSS 도핑된 기판에 스핀 코팅하고 질소 분위기하에서 그 위에 shadow mask를 올려 UV (Hg arc lamp, 365nm)에 수초/수분간 노출하였다, 또한, 그 경화 반응을 촉진하기 위해서 95°C, 2분간 가열하였고, THF 용매에 세척하여 UV 노출되지 않은 부분의 고분자가 녹아 나가는 것을 확인하였다. 마지막으로 광개시제의 활성을 제거하기 위해 180°C에서 5분간 가열하고 전극으로 LiF/Al 진공 증착하였다. 이상으로 만들어진 소자의 면적은 2 mm x 2 mm 이며 상온에서 전기발광 특성을 측정하였다. EL 스펙트럼과 I-V-L 특성은 Minolta CS-1000과 Minolta LS-100을 Keithley 238 Source-measure unit과 함께 컴퓨터로 제어하며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

광경화성 기능을 포함하는 스피로플루오렌 고분자는 Ni(0)를 이용한 Yamamoto 중합법에 의해 제조하였다. 그 제조된 고분자의 구조는 그림 1에 나타내었고 핵자기 공명분광기 (¹H NMR), 적외선 분광기 (FT-IR) 및 질량분석법을 통해 확인하였다. 제조된 고분자 소재의 포토패터닝 가능한 적절

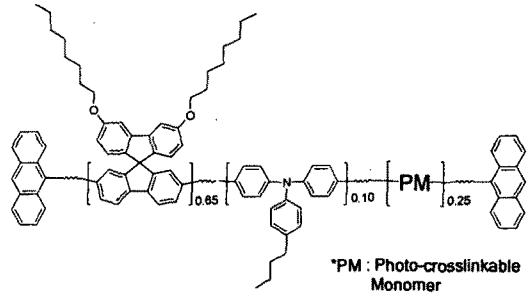


그림 1. 광경화성 기능을 포함하는 청색 발광 고분자의 구조.

한 조건을 조사하기 위해 먼저, 고분자 소재를 *p*-xylene에 녹인 다음, 1-5 % 광개시제와 0-50 % 경화 첨가제를 혼합하여 두께를 적절히 조절한다. 그 용액을 PEDT:PSS로 도핑된 유리 기판에 스핀 코팅하였다. 코팅된 고분자 두께는 약 100 nm으로 관찰되었다. 코팅된 기판은 고분자의 산화를 방지하기 위하여 질소분위기하에 shadow mask를 통해 수초/수분간 UV (365 nm)에 노출한 후, 경화 속도를 높이기 위한 공정으로 약 95°C에서 2분간 가열하였다. 결과적으로, UV 노출되지 않은 부분은 용매 (THF)에 녹아나갔고, UV 노출된 부분은 광개시제에 의한 경화 반응으로 인해 고분자 네트워크가 형성되어 어떠한 일반적인 용매에도 녹아나가지 않는 결과를 나타내었다. 그 결과는 그림 2와 같이 현미경 분석기와 패터닝 후 기판으로부터 발광하는 형광 이미지에 의해 확인할 수 있다 (그림 2).

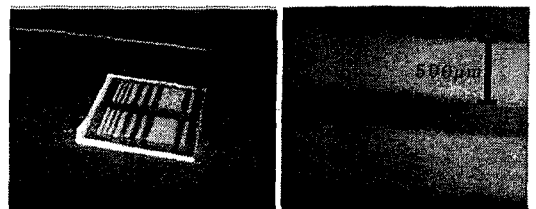


그림 2. 유리 기판 위에 제조된 고분자의 포토패터닝 공정 후 사진.

또한, 제조된 고분자 소재의 전기적인 특성을 조사하기 위해, ITO/PEDT:PSS/polymer/LiF/Al 구조

의 소자를 제작하였고 그 결과 그림 3과 같은 전기발광 스펙트럼을 보였다. 고분자 박막으로는 패터닝 공정 전 고분자(P1), 30% 경화 첨가제를 포함하는 패터닝 공정 전 고분자와 (P2), 30% 경화 첨가제 및 2% 광개시제를 포함하는 패터닝 공정 후 고분자(P3)를 사용하였다. P2의 전기루미네선스 스펙트럼의 경우 P1과 비교하였을 때 최대 파장이 장파장으로 이동함을 보였고, 이는 고분자와 경화 첨가제 혼합물간의 상분리 효과에 의한 것으로 추측된다. P3 경우 P1과 비교하여 최대 파장이 단파장으로 이동함을 보였고, 이는 경화 반응 이후 고분자 박막의 두께 또는 구조 변화가 일어나 이러한 결과를 보이는 것으로 예측된다.

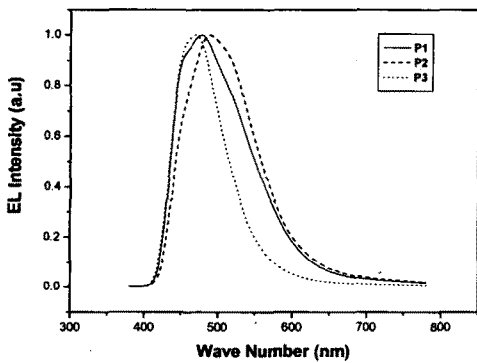


그림 3. ITO/PEDOT/polymer/LiF/Al 구조의 소자로부터 얻은 전기발광 스펙트럼 (P1; 패터닝 공정 전 고분자, P2; 패터닝 공정 전 고분자와 30% 경화 첨가제의 혼합물, P3; 패터닝 공정 후 고분자, 30% 경화 첨가제 및 2% 광개시제의 혼합물).

본 연구에서는 포토레지스트 성질을 갖는 청색 고분자 전기발광다이오드의 포토리소그래피 패터닝 방법에 대해 조사하였다. 패터닝 공정 후 광개시제와 경화 첨가제의 농도 변화에 따른 전기발광, 형광 및 흡수 등 그 고분자의 광학 특성을 향후에 좀 더 자세히 다루고자 한다.

4. 결론

포토리소그래피 방법에 의해 광개시제를 사용한

전기발광 고분자 패터닝을 시도하였고 그 패터닝 된 발광층으로 구성된 고분자 전기발광다이오드를 성공적으로 제조하였다. 그 결과는 현미경 분석기와 패터닝된 고분자 필름의 형광 이미지를 통해 확인 할 수 있었다. 경화 첨가제와 광개시제 농도 변화에 따른 패터닝 전후의 고분자 광학 특성에 관해서는 후에 좀 더 자세히 다루고자 한다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 연구비로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] R.H. Friend et al, Nature, Vol. 397, p 121, 1999.
- [2] A. Kraft, A. C. Grimsdale & A. B. Holmes, Angew. Chem. Int. Edn Vol. 37, p 402, 1998.
- [3] A. Kumar, G. M. Whiteside, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, p 2002, 1993.
- [4] D. A. Pardo, G. E. Jabbour & N. Peyghambarian, Adv. Mater. Vol. 12, p 1249, 2000.
- [5] J. Bharathan, Y. Yang, Appl. Phys. Lett. Vol. 72, p 2660, 1998.
- [6] J. Yu, M. Abley, C. Yang, S. Holdcroft, Chem. Commun. p 1503, 1998
- [7] M. L. Renak, G. C. Bazan, D. Roitman, Adv. Mater. Vol. 9, p 392, 1997.
- [8] P. F. Tian, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. Vol. 71, p 3197, 1997.
- [9] T. L. Seong, et al. SID Digest Tech. Pap. Vol. 33, p 784, 2002.
- [10] H. Ito, C. G. Wilson, J. M. Frechet, M. J. Farrall, E. Eichler, Macromolecules Vol. 16, p 150, 1983.