

Needle 코팅을 이용한 미세 PEDOT:PSS 스트라이프 제작

이진영*·박종운**†

*한국기술교육대학교 창의융합공학협동과정,

**한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

Fabrication of Fine PEDOT:PSS Stripes Using Needle Coating

Jinyoung Lee* and Jongwoon Park**†

*Interdisciplinary Program in Creative Engineering,

**† School of Electrical & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

We have investigated the feasibility of fabricating fine stripes using needle coating for potential applications in solution-processed organic light-emitting diodes (OLEDs). To this end, we have employed an aqueous poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) solution that has been widely used as a hole injection layer (HIL) of OLEDs and performed needle coatings by varying the process parameters such as the coating gap and coating speed. As expected, the stripe width is reduced with increasing coating speed. However, the central thickness of the stripe is rather increased as the coating speed increases, which is different from other coating processes such as slot-die and blade coatings. It is due to the fact that the meniscus formed between the needle tip and the substrate varies depending sensitively on the coating speed. It is also found that the stripe width and thickness are reduced with increasing coating gap. To demonstrate its applicability to OLEDs, we have fabricated a red OLED stripe and obtained light emission with the width of about 90 μm .

Key Words : Needle coating, Fine stripe, PEDOT:PSS, Solution process, OLED

1. 서 론

용액 공정(solution process)은 저비용, 고효율, 높은 확장성 등의 장점으로 인해 미세 박막 형성을 요하는 센서, 메탈 전극, 태양전지, 디스플레이 등 다양한 분야에서 적용되고 있다[1]. 용액 공정은 미세 패턴 형성에 적합한 프린팅(printing) 공정과 대면적 박막 형성이 용이한 코팅(coating) 공정으로 나뉜다[2]. 잉크젯, 노즐, 그라비아, 오프셋과 같은 프린팅 기술은 수십 μm 이하의 미세 패턴 형성이 용이하지만 박막 표면 거칠기 및 두께 균일도가 상대적으로 좋지 않으며 다양한 점도의 잉크를 사용할 수 없는 문

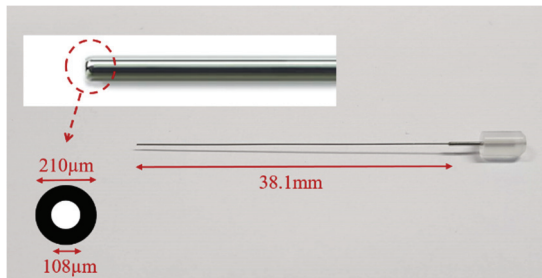
제를 가지고 있다. 이에 반해 스펀, 블레이드, 슬롯과 같은 코팅 기술은 대면적 고균일 박막 형성이 용이한 반면 해상도가 낮아 미세 stripe 패턴 형성이 어렵다. 하지만 우리는 이전 연구에서 슬롯 다이 코팅(slot-die coating)을 이용하여 89 μm 폭을 갖는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) stripe를 제작할 수 있음을 보였다[3].

본 연구에서는 슬롯 다이 코팅 외에도 니들 코팅(needle coating)을 이용하여 미세 stripe 박막 형성이 가능한지 연구하였다. Needle 코팅 기술은 미세한 시린지(syringe) needle을 사용하여 미세 패턴을 형성하는 기술로 비용이 저렴하고 공정이 간단한 장점을 가지고 있다. 이러한 needle 코팅을 이용하여 은나노와이어(AgNWs)를 기반으로 하는 용량성

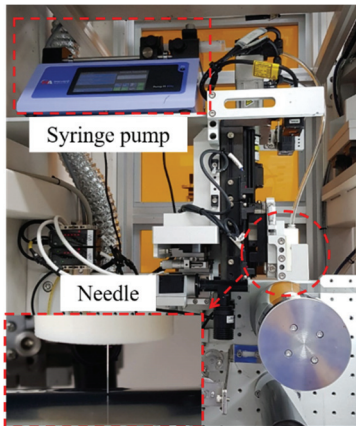
†E-mail: pjwup@koreatech.ac.kr

센서(capacitive sensor)가 제작되었고[4] 하이브리드 폴리머를 사용한 나노테르밋(nanothermite) 스틱을 제작하는 연구[5], 전자 회전 PVP 나노파이버(nanofiber)를 제작하는 연구[6] 등이 진행되었다. 최근까지 needle 코팅을 이용하여 제작된 미세 패턴의 폭은 500 μm 이상으로 매우 넓으며 적용된 분야 또한 전극, 센서 등으로 협소하다. Needle 코팅을 디스플레이나 반도체 분야에 적용하기 위해서는 보다 좁은 폭을 갖는 스트라이프 박막을 형성할 필요가 있다. 이를 위해서 코팅 시 needle에 형성되는 용액 분포를 정밀하게 분석하였으며 코팅 갭, 코팅 속도 등 공정 변수(process parameters)에 따른 박막 특성 변화를 측정/분석하였다.

2. 실험 방법



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Image of a needle nozzle and (b) roll-to-roll coating system used for experiments.

실험을 위해 210 μm 외경과 108 μm 내경을 갖는 needle (Hamilton 사 구매)를 사용하였다 (Fig 1(a)). 코팅은 롤투롤 장비를 이용하였으며 Fig 1(b)와 같이 needle을 거치대에

고정한 후 polyethylene terephthalate (PET) 를 기판 필름과 수직이 되도록 설치하였으며 시린지 펌프(11 Elite I/W single, Harvard Apparatus)와 연결하였다. 코팅 용액으로 OLED 정공 주입층(hole injection layer, HIL)용으로 널리 쓰이는 수계 PEDOT:PSS (Clevios AI 4083)을 사용하였으며 젖음성을 높여 용액이 필름 위에 코팅이 잘되도록 하기 위해 불소계 계면활성제를 0.1wt% 첨가하였다. 최소 폭을 갖는 stripe를 제작하기 위하여 코팅 속도(coating speed), 기판과 needle 간의 코팅 갭(gap) 등의 변수들을 조절하면서 코팅을 진행하였다. 코팅 도중 needle tip 과 기판 사이에 형성되는 메니스커스(meniscus) 및 용액 분포를 area scan camera (acA1300-30gm, BASLER)를 사용하여 측정하였다. 3D laser microscope (VK-8700, KEYENCE)를 사용하여 코팅된 stripe의 프로파일을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 needle 코팅의 여러 변수들을 조절하여 최소 코팅 폭을 형성할 수 있는 최적의 조건을 조사하였다. 이를 위해 코팅 갭은 20 μm , 유량은 0.001ml/min로 설정한 후 코팅 속도를 변경하며 stripe 폭 및 두께 변화를 측정하였으며 그 결과를 Figs. 2-4 와 Table 1에 정리하였다. Figs. 2-3에서 보듯이, 토출량이 일정한 상태에서 코팅 속도가 증가하면 코팅된 stripe의 폭(width, W)은 줄어들면서 중심 두께(thickness, T)는 증가함을 알 수 있다. 이는 needle tip과 기판 사이에서 형성되는 meniscus의 폭이 코팅 속도가 증가하면서 감소하기 때문이다(Fig. 4). 즉, 코팅 속도가 감소하면 토출된 용액이 많아 needle tip 외경으로 용액이 퍼지기 때문에 Fig 4(a)와 같은 넓은 분포를 갖는다. 하지만 코팅 속도가 증가하면 Fig 4(b)와 같이 용액이 팁 내경으로 몰리면서 코팅 폭이 좁아지게 된다. 이때 토출량이 일정한 상태에서 메니스커스 폭이 줄어들기 때문에 중심두께는 증가하게 된다. 코팅속도 30 mm/s에서 최소 stripe 폭을 얻을 수 있지만 stripe 폭 편차(31.5%)가 크고 중심두께 편차가 너무 크게 나타났다. 이는 코팅 속도가 빨라지면 메니스커스의 흔들림이 커지기 때문이다. 따라서 최소 폭을 가지면서 폭 균일도가 우수한 stripe 박막을 얻을 수 있는 최적(고) 코팅 속도는 27 mm/s이며 이 조건에서 폭 106 μm , 두께 145nm를 갖는 stripe를 얻었다. 한편, 코팅 속도가 10mm/s이하로 너무 낮으면 stripe 두께 균일도가 급격히 나빠진다. 이는 Fig 4(a)에서 보듯이 코팅 속도가 낮으면 needle tip 외경으로까지 용액이 분포되고 모세관 현상에 의해 용액이 needle을 타고 상승하다가 일정 이상 용액이 쌓이면 떨어지기를 반복하면서 두께 편차가 커지기 때문이다.

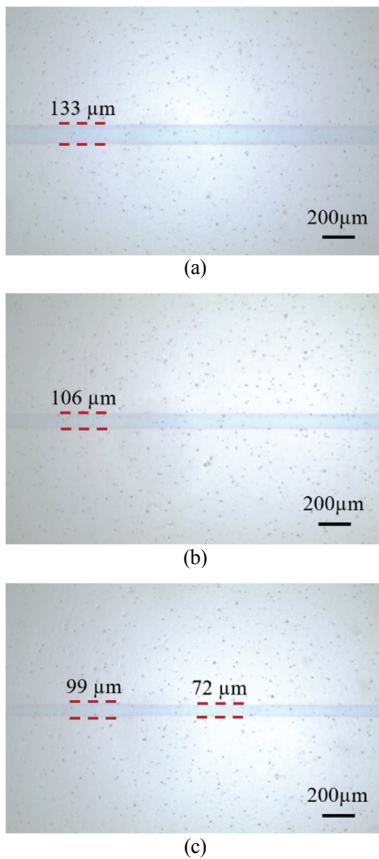


Fig. 2. Measured optical image of the PEDOT:PSS stripes coated at (a) 20mm/s, (b) 27mm/s, and (c) 30mm/s when the flow rate is 0.001ml/min and coating gap is 20 μm .

Table 1. Summary of measured thickness (T) and width (W) of PEDOT:PSS stripes coated at different coating speeds

Speed (mm/s)	W (μm)	T (nm)
20	130-136	117-126
27	104-109	139-151
30	72-99	-

다음으로 코팅 갭에 따른 박막 특성 변화를 조사하기 위하여 최적(고) 코팅속도 27 mm/s에서 코팅 갭을 20 μm , 50 μm , 70 μm 로 변화시키며 코팅을 진행하였다. Fig. 5에서 보듯이 코팅 갭이 증가하면 stripe 폭 및 두께가 감소함을 알 수 있다. 즉, strip 폭은 106 μm (코팅 갭=20 μm)에서 103 μm (코팅 갭=50 μm), 91 μm (코팅 갭=70 μm)으로 감소하였으며

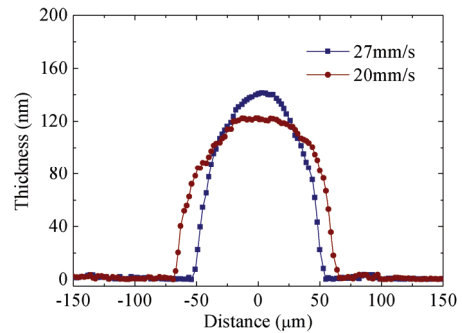


Fig. 3. Measured profiles of the PEDOT:PSS stripes coated at different coating speeds when the flow rate is 0.001ml/min.

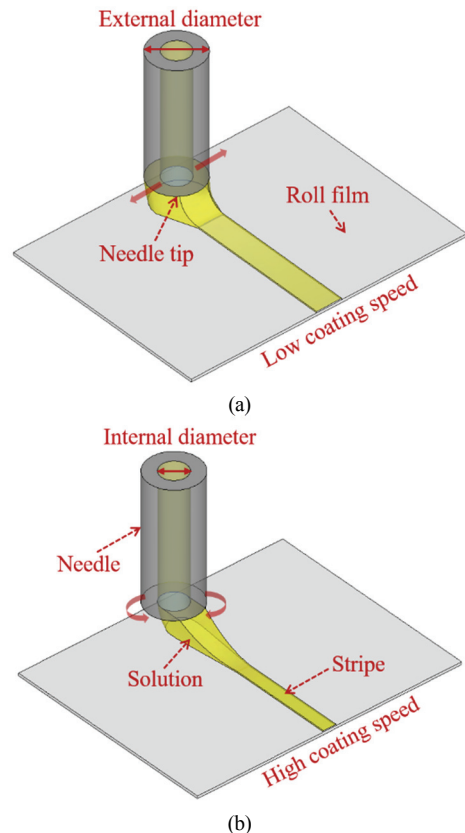


Fig. 4. Schematic view of solution distribution during needle coating when the coating speed is (a) low and (b) high.

stripe 두께도 145nm(코팅 갭=20 μm)에서 114nm(코팅 갭=50 μm), 98 nm(코팅 갭=70 μm)로 감소하였다. 이는 Fig. 6에 보여지듯이, 코팅 갭이 증가하면서 needle tip과 기판 사이

에 형성되는 meniscus (또는 용액분포)가 좁아지기 때문이다. 코팅 갭이 $90\mu\text{m}$ 이상으로 매우 높을 경우에는 기관과 needle tip 간의 간격이 너무 멀어서 meniscus가 needle tip과 기관 사이에서 bridge 역할을 할 수 없어 stripe이 끊기거나 stripe이 형성되더라도 균일한 박막을 얻을 수 없다.

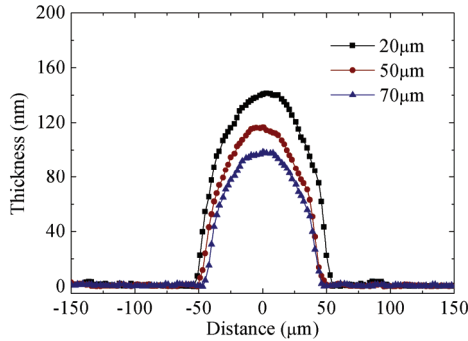


Fig. 5. Measured stripe profiles for different coating gaps at the coating speed of 27mm/s.

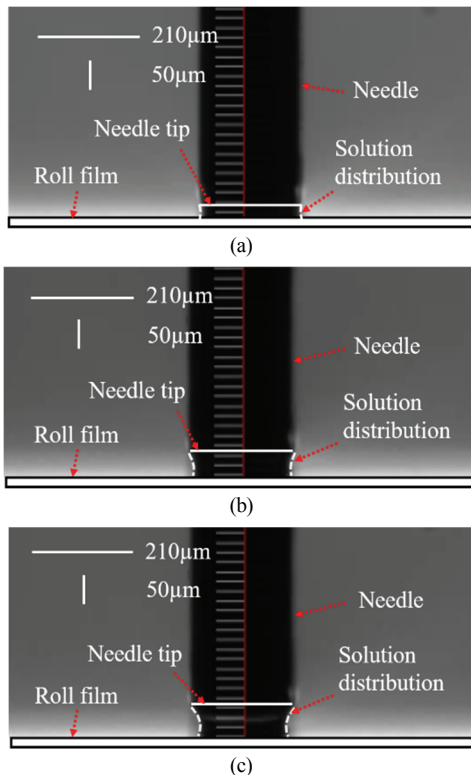


Fig. 6. Measured flow distribution near the needle tip at 27mm/s when the coating gap is (a) $20\mu\text{m}$, (b) $50\mu\text{m}$ and (c) $70\mu\text{m}$.

Al (100nm)
LiF (1nm)
Alq ₃ (30nm)
Bphen (10nm)
CBP : Ir(mphmq) ₂ acac (8 wt% ,15nm)
TPD (40nm)
KHI-001 (15nm)
Needle coated PEDOT:PSS anode
Substrate (PET film)

Fig. 7. A layer structure of phosphorescent red OLED device.

마지막으로 needle 코팅을 습식기판 OLED 디스플레이 공정에 적용할 수 있는지 알아보기 위하여 전도성 PEDOT:PSS (PH1000, Clevious)를 이용하여 미세 OLED stripe를 제작하였다 (Fig. 7). 롤 필름 위에 needle 코팅을 이용하여 토출량 $0.001\text{ml}/\text{min}$, 코팅 갭 $70\mu\text{m}$, 코팅 속도 $27\text{mm}/\text{s}$ 에서 미세 PEDOT:PSS를 stripe 코팅 한 뒤 열 증착기(thermal evaporator)를 사용하여 적색 인광 OLED 소자를 제작하였다. 정공 주입층(HTL, hole transport layer)으로 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (TPD)를 40nm 증착하였고 정공 수송층(HTL, hole transport layer)으로 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (TPD)를 40nm 증착하였다. 발광층(EML, emission layer)으로는 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)에 Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)-4-methyl-quinoline] (acetylacetonate) iridium(III) Ir(mphmq)₂acac을 8wt% 도핑하여 15nm 두께로 증착하였다. 정공 차단층(HBL, hole blocking layer)으로는 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)을 10nm 증착하였으며, 전자 수송층(ETL, electron transport layer)으로는 tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)를 30nm 증착하였다. 전자 주입층(EIL, electron injection layer)으로는 lithium fluoride (LiF)를 사용하여 1nm 두께로 증착한 후 음극으로 aluminum (Al)을 100nm 두께로 증착하였다. Fig. 8은 4cm 길이를 갖는 적색 인광 OLED stripe의 발광 이미지를 광학현미경과 카메라로 측정된 결과이다. Fig. 8에서 보듯이, OLED stripe의 발

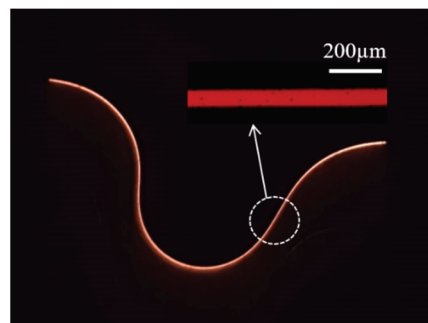


Fig. 8. Image of light emission from 4-cm-long red OLED stripe at the bias current of $150\mu\text{A}$.

광 폭은 대략 90 μm 으로 PEDOT:PSS stripe 폭과 거의 같으며 경계 구분이 뚜렷하게 보였다. 또한 전 영역에서 균일하게 발광하는 것을 확인하였다. 하지만 봉지(encapsulation) 공정을 거치지 않았기 때문에 소수의 dark spot이 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 needle 코팅을 이용하여 OLED화소 형성에 적용할 수 있는 미세 PEDOT:PSS stripe 제조 가능성을 연구하였다. 외경 210 μm , 내경108 μm 를 갖는 needle을 이용하여 토출량 0.001ml/min, 코팅 갭 70 μm , 코팅 속도 27 mm/s에서 폭 91 μm 와 두께 98nm를 갖는 PEDOT:PSS stripe를 제조하였다. 또한 이를 이용하여 비슷한 폭(발광)을 갖는 인광 적색 OLED stripe를 제작하는데 성공하였다. 본 연구에서 다른 코팅(슬롯, 블레이드) 공정과 달리, needle 코팅은 코팅 속도가 증가할수록 오히려 중심두께가 증가하는 현상을 발견하였다. 이는 needle tip과 기판 사이에 형성되는 meniscus가 코팅속도가 증가하면서 변화(좁아짐)하기 때문이다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) (NRF-2018R1D1A1B07042248) funded by the Ministry of Education.

참고문헌

1. Ye, D., Ding, Y., Duan, Y., Su, J., Yin, Z, and Huang, Y., "Large-Scale Direct-Writing of Aligned Nanofibers for Flexible Electronics," *Small*, Vol. 14, p. 1703521, 2018.
2. Kim, B. et al., "High-Resolution Patterns of Quantum Dots Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing for Light-Emitting Diodes", *Nano Lett.*, Vol. 15, pp. 969-973, 2015.
3. Yoo, S., Lee, J., and Park, J., "Simulation of Capillary Flow Along a Slot-die Head for Stripe Coatings," *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, Vol. 18, pp. 51-52, 2019.
4. Li, R., Hu, A., Zhang, T., and Oakes, K., "Direct Writing on Paper of Foldable Capacitive Touch Pads with Silver Nanowire Inks," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, pp. 21721-21729, 2014.
5. Wang, H. et al., "Direct Writing of a 90 wt% Particle Loading Nanothermite," *Adv. Mater.*, Vol. 31, p. 1806575, 2019.
6. Matatagui, D. et al., "Real-Time Characterization of Electrospun PVP Nanofibers as Sensitive Layer of a Surface Acoustic Wave Device for Gas Detection," *J. Nanostruct.*, Vol. 21, pp. 1-8, 2014.

접수일: 2019년 9월 10일, 심사일: 2019년 9월 19일,
게재확정일: 2019년 9월 23일