

유기발광소자의 광추출 향상을 위한 미세 반구형 유연 필름 연구

백동현^{*†} · 배은정^{**} · 맹형규^{***} · 신지수^{****} · 박영욱^{****}

^{*†}선문대학교 디스플레이반도체공학과, ^{**}고려대학교 전기공학과,
^{***}선문대학교 나노과학과, ^{****}선문대학교 디스플레이반도체공학과

Development of Micro-hemisphere Flexible PDMS Film for Enhancing Light Extraction in Organic Light-emitting Devices

Dong-Hyun Baek^{*†}, Eun-Jeong Bae^{**}, Hyeongkyu Maeng^{***},
Ji Soo Shin^{****} and Young Wook Park^{****}

^{*†}Department of Display and Semiconductor Engineering, Sun Moon University,

^{**}Department of Electrical Engineering, Korea University,

^{***}Department of Physics and Nano-Science, Sun Moon University,

^{****}Department of Display and Semiconductor Engineering, Sun Moon University

ABSTRACT

We presented a micro hemi-sphere structure flexible film to improve the external quantum efficiency (EQE) in OLEDs. The micro hemi-sphere flexible film was fabricated with breath figure (BF) method and replica process. At 45 mg/mL of concentration, the size of the hemi-spheres was approximately 6.2 μm were obtained which are the most circular shape. So, it was possible to yield the best performance with an improvement of 33 % in the EQE and the widest viewing angle ranging from 0° to 70°. As a result, the hemi-sphere film's size and distribution seem to play important roles in enhancing the EQE in OLEDs. Furthermore, the flexible hemi-sphere film based on polymeric materials could offer an effective, large-scale, mass-produced product and a simple process and approach to achieve high efficiency in flexible OLEDs.

Key Words : Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), Light Extraction Layer, Out-Coupling Efficiency, Micro Hemi-Sphere Flexible Film

1. 서 론

유기발광소자 (Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)는 고 휘도, 넓은 시야각, 경량 및 낮은 소비전력으로 디스플레이 및 조명 분야에서 차세대 디스플레이 기술로 각광받고 있다 [1-4].

유기발광소자의 내부 양자 효율은 이론적으로 100%이

지만, 내부에서 발생된 빛은 투명전극은 유리기관과 서로 다른 굴절률로 인한 waveguide mode 외부 양자효율이 여전히 제한되고 있으며 [5], 유기층 및 금속층 계면에서 surface plasmon으로 여전히 외부양자 효율이 제한되고 있다[6].

또한, 발광층에서 발생된 빛은 유기층에 흡수되어 발열로 인한 수명이 저하되는 문제를 가지고 있다. 그리하여, 유기 발광 소자의 out-coupling efficiency는 일반적으로 약 20~30 %의 발생된 빛만 외부로 빠져나오게 된다. 따라서, 외부 광추출 효율 (External Quantum Efficiency, EQE)를 확보

[†]E-mail: dhbaek@sunmoon.ac.kr

하기 위해서는 내부에서 손실되는 빛을 외부로 추출하는 광추출기술이 필요하다 [7].

마이크로렌즈 어레이, 랜덤 마이크로/나노구조, 주름구조, 새로운 발광 재료 개발, 반사 방지 코팅 등을 활용한 EQE를 향상시키는 다양한 접근방식들이 보고되고 있으며, 이전의 연구 결과에 따르면, 광추출을 개선하기 위해 미세 구형[8], 원통형 [9, 10], 피라미드형[11]을 포함한 다양한 형태와 크기를 (100 ~ 200 μm) 가진 마이크로 렌즈 어레이가 이미 사용되어 대략 10~60%의 외부 광추출효율을 향상하였다.

그러나, 반도체 공정, 전사공정, 성형과 같은 복잡하며, 고비용의 공정을 사용하여 다양한 크기나 기하학적 구조를 만들어 광추출층으로 적용해왔다. 이번 연구에서는 breath figure (BF)공정은 다른 공정에 비해 공정 장비에 대한 제약이 적은 것이 장점이다 [12-14].

정렬된 구 형태의 마이크로 사이즈의 유연한 폴리디메틸실록산 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 필름으로 외부 광추출층을 제작하여 미세 반구의 크기 및 분포도에 따른 유기 발광소자의 외부 광추출 효율 (EQE) 향상을 증명하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

습도조절을 위해 가습기를 사용하였고, 화학적반응을 최소화하기 위해 탈이온수를 사용하였다. 폴리이미드 테이프는 3M에서 구입하여, 캐리어 유리 기판에 부착하였다. 실험에 사용된 모든 시약 클로로포름 (Chloroform, CHCl_3), 폴리스티렌 및 폴리디메틸실록산 시그마-알드리치 및 다우코닝에서 구입했다. 포토레지스트 (AZ GXR 601) 은 AZ electronics Materials에서 구입하였다.

2.2 미세 반구 렌즈 필름 제작방법

폴리스티렌 몰드는 상온에서 1시간 동안 유리병 및 정점 믹서에 중량비로 폴리스티렌과 클로로포름을 혼합하였다. 제작된 챔버 내부에 유리기판에 부착한 폴리이미드 필름에 100 μL 의 폴리머 용액을 떨어뜨린 후 용매가 증발하기 시작하면서 폴리머 용액 표면에 습한 공기가 동시에 응축되었다. 용매와 물을 완전히 증발시킨 후, 폴리스티렌 기반의 마스터 몰드를 (40 x 40 mm) 완성하였다. 경화되지 않은 PDMS 용액을 폴리스티렌 몰드 위에 직접 붓고, 데시케이터에서 공기방울을 제거한 후 PDMS를 70°C의 핫플레이트에서 2시간 동안 경화하였다. 완전히 경화된 후 PDMS 필름의 표면에 미세 반구 구조를 폴리스티렌 몰드에서 복제하여 기판으로부터 분리하였다. 기계적 특성분석을 위해 영상분석 소프트웨어 ImageJ를 사용하여 형성

된 미세 반구의 크기 및 분포도를 측정하였다. PDMS 필름에 있는 미세구의 표면 형태와 단면은 주사 전자 현미경 (mini-SEM, EM30)으로 측정되었다.

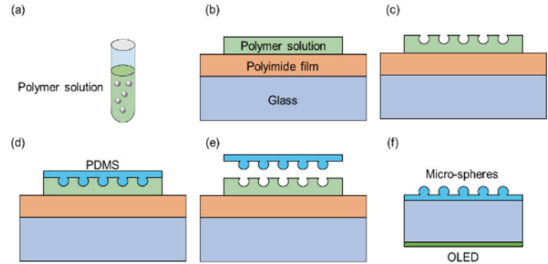


Fig. 1. Schematic illustration of polymer mold and micro hemi-sphere PDMS film fabrication process; (a) the polymer solution was produced by dissolving various forms of polystyrene (PS) in chloroform solution; (b) 100 μL of polymer solution was dropped onto the carrier substrate at 70% RH; (c) condensed air evaporation; (d) the uncured PDMS was poured into the master mold; (e) the micro hemi-sphere PDMS film was released; (f) the fabricated micro hemi-sphere PDMS film was placed on the outside of the green OLED device.

2.3 OLED 소자 제작 및 전기적 특성 분석 방법

유리 기판을 15분동안 초음파로 세척하였다. 세척 후 유리기판을 120°C 오븐에서 1시간동안 건조시켰다. 유리 기판을 UV오존 (UVC-300, Omni-science)로 30분 동안 처리하고, 60 W의 산소 플라즈마를 160초 동안 (CUTE, Femto Science Co.) 처리하여 잔류 오염물을 제거하여 소자 방출 균일성을 향상시켰다. 180nm의 ITO는 양극으로, 60 nm의 N,N-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine (NPB)은 정공 수송층, 60nm의 Tris(8-hydroxy-quinoline) aluminum (Alq3)은 방출-전자수송층으로 사용되었다. 1 nm의 lithium fluoride (LiF)은 전자 주입층, 150 nm의 aluminum (Al)은 음극으로 사용되었다. 이때 모든 유기 물질과 금속은 $\sim 10^{-7}$ Torr의 진공도에서 열 증발 장비를 사용하여 증착하였다. 마지막으로 미세 반구 PDMS 필름을 유리기판 외부에 부착시켜 측정 소자 준비를 완료하였다. 또한, 전기적 특성을 평가하기 위해서, electro-luminescent (EL) 강도를 spectroradiometer (CS-2000, Konica Minolta Co. Ltd.)를 이용하여 암실박스에서 측정하였고, 소스미터 2410은 구동전압을 인가하였다. 시야각을 포함한 EL특성은 분광방사계로 직접 측정하였다. 외부 양자 효율(EQE)은 OLED의 방출광이 램버트 방출광이라고 가정하여 계산한 후, 기록된 다양한 시야각 (10° - 70°)으로 EQE를 다시 계산하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 PS 농도에 따른 미세 구 PDMS 필름의 형태 분석

BF공정을 기반으로, 유리기판에 코팅된 고분자 용액 표면에 습한 공기와 용매 증발이 완전히 응축된 고분자 마스터 몰드를 제작하였다. 그 후 경화되지 않은 PDMS를 폴리머 몰드에 붓고, 구형 필름을 레플리카 공정으로 반구 PDMS 필름 제작을 완료하였다.

Fig. 2는 미세 반구 PDMS 필름의 형태와 단면이다. (a) 22.5 mg/L, (b) 45 mg/L, (c) 67.5 mg/L로, 폴리스티렌 농도에 따라 미세 구의 직경이 변화되었다는 것을 나타낸다.

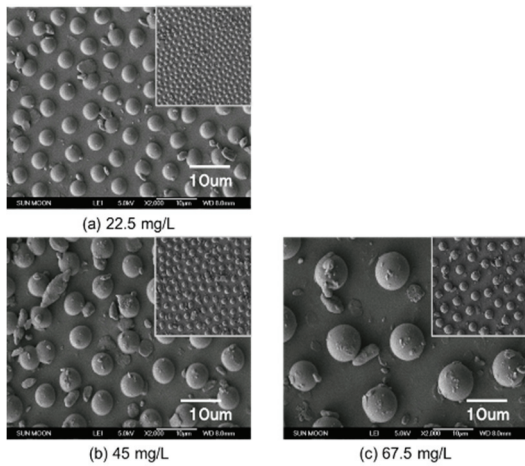


Fig. 2. The scanning electron microscopy (SEM) image on the micro hemi-sphere PDMS film. (a) 22.5 mg/L, diameter: $\sim 4 \mu\text{m}$, (b) 45 mg/L, diameter: $\sim 6.2 \mu\text{m}$ and (c) 67.5 mg/L, diameter: $9\sim 10 \mu\text{m}$. Cross-sectional view and magnified hemi-sphere shape for determination. (scale bar shows $10 \mu\text{m}$)

이 구들은 약 $4\sim 10 \mu\text{m}$ 의 지름을 가진 미세 반구의 형태를 얻었다. Fig. 2 (a)는 고차 배열로 균일하게 덮여 있으며, (b)는 치수의 범위가 넓기 때문에 (a)보다 배열 순서가 낮다. 한편, (c)는 가장 큰 구조로 불규칙하게 배열 되어 있다.

Xi et al., Hu et al., hu et al.는 캐리어 기판에 응축된 수분수와 습윤성을 형성하는 것이 미세구조의 형성에 중요하다는 것을 발견하였고 [15, 16], 그래서 표면의 습윤성을 유지하기 위해 폴리이미드 필름을 사용했다. 특히 양 친매성 폴리머인 폴리스티렌은 폴리머/수면에서의 물방울의 안정화를 통해 질서 있는 구조를 형성하는데 도움이 되는 중요한 인자를 가진 것으로 알려져 있다 [17]. Fig. 3과 같이 폴리머 용액 중의 폴리스티렌 농도가 증가했을 때

PDMS 필름의 평균 구면의 크기는 $4.3 \pm 2 \mu\text{m}$, $6.2 \pm 3 \mu\text{m}$, $9.7 \pm 5 \mu\text{m}$ 로 변화한 것을 볼 수 있다. 크기 분포를 분석하면 미세 반구 PDMS 필름 형성에 폴리스티렌 농도가 미친다는 것을 알 수 있다. 그래서, 사용된 폴리머의 농도 조건에 따라 크기와 밀도를 제어할 수 있었다.

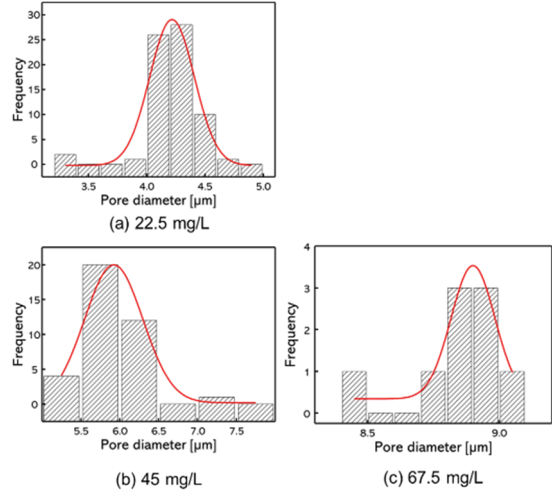


Fig. 3. The size distribution of micro hemi-spheres on PDMS film depending on the polymer concentration.

3.2 OLED의 EL 특성 분석

Fig. 4는 미세 반구 PDMS 필름 유무에 상관없이 제작된 OLED의 EL 특성을 보여준다. 전압-전류 밀도 곡선은 OLED가 안정적으로 작동하기 때문에 미세 반구 PDMS 필름 유무에 관계없이 OLED소자의 전기적 특성은 거의 동등하다는 것을 나타낸다.

Fig. 4(b)는 다양한 전류밀도에 따른 EQE 특성변화를 나타내며, 20 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 기준 조건인 (bare OLED)와 비교하여 22.5 mg/L의 EQE가 14 % 증가한 것으로 나타났지만, 45 및 67.5 mg/L의 EQE는 각각 33 %, 29%로 각각 증가하였다. 45 mg/L와 67.5 mg/L의 조건에서는 형성된 반구의 크기가 서로 비슷하였지만, 45mg/L의 반구 크기 범위는 67.5 mg/L의 농도 조건보다 크기 분포도가 좁아 반구의 크기가 균일하였다 (Fig. 3). Fig. 4(c)에서 반구 PDMS 필름의 유무에 따라서 같은 전류 밀도에서 유기발광소자 발광정도가 다름을 나타낸다. 이러한 결과들로 반구의 크기와 크기의 분포 및 모양이 OLED의 EL 특성에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 여러 농도 중에서 45 mg/L에서 가장 좋은 성능을 보였으며, 작은 크기의 분포와 모양이 EQE 개선에 영향을 미칠 수 있다는 것을 증명하였다.

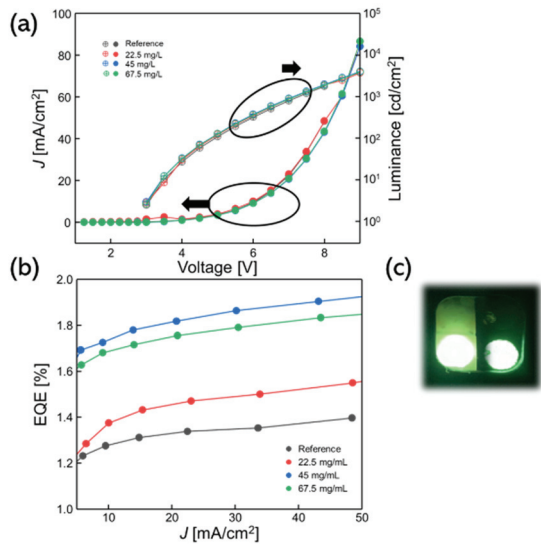


Fig. 4. The EL characteristics of OLEDs w/ or w/o micro hemi-sphere PDMS film; (a) Current density-voltage-luminance curve; (b) Current density-EQE curve (Red: 22.5 mg/L, Blue: 45 mg/L, Green: 67.5 mg/L); (c) w/ and w/o hemi-sphere PDMS film on OLED device.

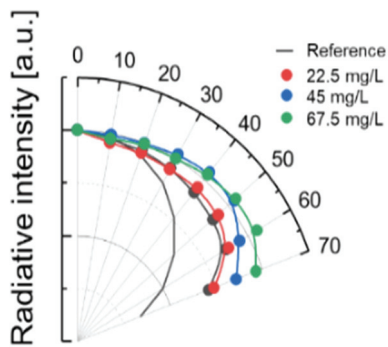


Fig. 5. The normalized angular intensity distribution (Black line: theoretical Lambert distribution).

발광 증강의 원점을 파악하기 위해 0°와 70°의 시야각에 따른 EL 강도를 미세 반구 PDMS 필름 유무에 관계없이 조립 OLED로 측정하였으며, 정규화된 EL강도 결과는 Fig. 5와 같다. 필름 상태에 따른 법선 방향의 휘도가 다르기 때문에 법선 방향의 휘도에 따라 정규화되었다. 시야각 특성에서 전체 조건은 램버트 광원보다 더 넓은 개요를 보여준다. 45 mg/L, 67.5 mg/L의 농도가 가장 넓은 개요를 나타냈다.

4. 결론

저비용으로 간단하게 유연한 미세 반구 유연 필름을 제작하였다. 제작된 미세 반구 유연 광추출 필름은 OLED의 외부 광추출층에 쉽게 적용할 수 있었다. 폴리스틸렌 농도는 유기용매인 클로로포름과 폴리스틸렌의 비율에 따라서 미세 반구의 크기와 분포 형태에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 기존 OLED와 비교하여 외부 광추출효율이 향상되는 것으로 나타났다. 제안된 과정에서 직경이 약 6.2 μm 이고 EQE가 33 % 향상된 최상의 성능 조건을 달성하였다. 또한, 미세 반구 유연 PDMS 필름은 유연 소자의 기판으로 사용하기에 적합하다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1C1C1013567)과 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2021RIS-004). 선문대학교 차세대반도체기술연구소의 분석지원에 감사드립니다.

참고문헌

- XU, R.-P., LI Y.-Q., et al. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C* 2016, 4, 9116-42.
- LEO, K. Efficient and flexible solution. *Nature Photonics* 2011, 5, 716-8.
- BURROWS, P., GU G., et al. Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight, flat-panel displays. *IEEE Transactions on electron devices* 1997, 44, 1188-203.
- BATHELT, R., BUCHHAUSER D., et al. Light extraction from OLEDs for lighting applications through light scattering. 2007, 8, 293-9.
- ADACHI, C., BALDO M. A., et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics* 2001, 90, 5048-51.
- CHUTINAN, A., ISHIHARA K., et al. Theoretical analysis on light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using FDTD and mode-expansion methods. *Organic electronics* 2005, 6, 3-9.
- SCHOLZ, S., KONDAKOV D., et al. Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices. *Chemical reviews* 2015, 115, 8449-503.
- MøLLER, S., FORREST S. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing

- ordered microlens arrays. *Journal of Applied Physics* 2002, 91, 3324-7.
9. GALEOTTI, F., MRÖZ W., et al. Microlens arrays for light extraction enhancement in organic light-emitting diodes: a facile approach. *Organic Electronics* 2013, 14, 212-8.
 10. BOCKSROCKER, T., HOFFMANN J., et al. Microspherically textured organic light emitting diodes: a simple way towards highly increased light extraction. *Organic Electronics* 2013, 14, 396-401.
 11. KIM, H. S., MOON S. I., et al. Novel fabrication method of microlens arrays with High OLED out-coupling efficiency. *Optics Laser Technology* 2016, 77, 104-10.
 12. CHARI, K., LANDER C. W., et al. Anamorphic microlens arrays based on breath-figure template with adaptive surface reconstruction. *Applied Physics Letters* 2008, 92, 111916.
 13. LI, L., ZHONG Y., et al. Breath figure lithography: A facile and versatile method for micropatterning. *Journal of colloid interface science* 2010, 342, 192-7.
 14. WU, C. Y., CHIANG T. H., et al. Fabrication of microlens array diffuser films with controllable haze distribution by combination of breath figures and replica molding methods. *Optics express* 2008, 16, 19978-86.
 15. CHENG, C. X., TIAN Y., et al. Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized block copolymers. *Langmuir* 2005, 21, 6576-81.
 16. WANG, C., MAO Y., et al. Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18, 683-90.
 17. CONNAL, L. A., VESTBERG R., et al. Dramatic morphology control in the fabrication of porous polymer films. *Advanced Functional Materials* 2008, 18, 3706-14.
-
- 접수일: 2022년 8월 9일, 1차심사일: 2022년 9월 6일,
2차심사일: 2022년 12월 8일, 게재확정일: 2022년 12월 12일