Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 8, pp. 489-493 August 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.8.489
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

OLED 레이저 실링용 글라스 프릿에서 V_2O_5 함량 및 가소성 분위기가 접합 특성에 미치는 영향

정현진[1], 이미재[1], 이영진[1], 김진호[1], 전대우[1], 황종희[1,a], 이정수[2], 양윤성[2], 육수경[2], 박태호[2], 문윤곤[3]

[1] 한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터
[2] (주) 베이스 R & D 센터
[3] (주) 악셀 R & D 센터

Effect of V_2O_5 Content and Pre-Sintering Atmosphere on Adhesive Property of Glass Frit for Laser Sealing of OLED

HyeonJin Jeong[1], Mijai Lee[1], Youngjin Lee[1], Jin-Ho Kim[1], Dae-Woo Jeon[1], Jonghee Hwang[1,a], Jungsoo Lee[2], Yunsung Yang[2], Sookyung Youk[2], Tae-Ho Park[2], and Yun-Gon Moon[3]

[1] Optical & Display Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea
[2] R & D Center, Bass Co., Ltd., Asan 31420, Korea
[3] R & D Center, Axel Co., Ltd., Jincheon 27843, Korea

(Received July 5, 2016; Revised July 23, 2016; Accepted July 24, 2016)

Abstract: In this study, the effect of vanadium oxide (V_2O_5) content and pre-sintering atmosphere on sealing property of glass frit that consisted of V_2O_5-BaO-ZnO-P_2O_5-TeO_2-CuO-Fe_2O_3-SeO_2 was investigated by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The content of V_2O_5 was changed to 15, 30, and 45 mol%, and the pre-sintering was carried out in air and N_2 condition, respectively. XPS analysis conducted before and after laser irradiation with identical sample. Before laser treatment, glass frits that were pre-sintered at air condition showed both $V^{4+}$and V^{5+}, but the valence state was changed to V^{5+} after laser irradiation when the glass frits contained 30 and 45 mol% V_2O_5; this change led to non-adhesive property. On the other hand, glass frits that were pre-sintered at N_2 condition exhibited only V^{4+} and it showed fine adhesion irrespective of the V_2O_5 content. As a result, the existence of V^{4+} seems to be a major factor for controlling the adhesive property of glass frit for laser sealing.

Keywords: Laser sealing, Glass frit, Glass composition, Adhesive, XPS

1. 서 론

최근에 유기발광 다이오드(OLED) 패널 제조에 있어 열적 접합 기술의 대안으로 레이저 실링 기술이 많이 사용되고 있다. 레이저 실링 기술이란 접합할 패널 사이에 레이저 흡수 성분이 포함된 실링재를 적용하고, 이 실링재가 패널기판을 투과한 레이저를 흡수하여 국

a. Corresponding author; jhhwang@kicet.re.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

부적인 용융에 의해 패널 기판을 접합시키는 기술이다. 특히 글라스 프릿을 이용한 접합 공정은 기존의 접합 공정에 비해 불순물의 영향을 적게 받고, 부식에 의한 문제가 없다. 또한 열적 접합 공정보다도 밀봉 성능이 우수하다. 모재인 유리의 열팽창계수와 실링 유리 간의 열팽창 계수가 유사하여 접합 시 발생되는 응력에 의한 문제를 제거함으로써 높은 밀봉 성능을 필요로 하는 접합 공정에 다양하게 적용할 수 있다 [1-3].

최근 연구 결과에 따르면 실링 유리에서 V_2O_5가 중간제 역할을 하여 유리 전이 온도 및 유리 표면 응력을 감소시켜 실링 거동에 유리하게 작용한다고 보고된 바 있다 [4]. 따라서 본 연구에서는 V_2O_5-BaO-ZnO-P_2O_5-TeO_2-CuO-Fe_2O_3-SeO_2계 글라스 프릿을 이용한 레이저 실링재에서 V_2O_5 함량변화에 따른 접합 특성을 비교하고자 하였다. 그 결과, V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따라 접합이 되고 안 되고 하는 현상을 발견하였다. 이러한 현상에 대한 원인 분석을 위해 레이저 조사 후 유리 내 V 성분의 결합구조 변화를 분석하고자 하였으며, 천이원소의 결합에너지(binding energy, BE)로부터 산화 및 화학결합 상태를 분석하는 가장 보편적이고, 정확한 방법인 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (Sigma Probe, Thermo VG Scientific, UK) 분석법을 사용하였다 [5].

2. 실험 방법

본 연구에서는 레이저 실링을 위해 V_2O_5-BaO-ZnO-P_2O_5-TeO_2-CuO-Fe_2O_3-SeO_2 조성의 글라스 프릿을 사용하였다. 글라스 프릿의 유리 전이 온도 (T_g) 및 연화 온도 (T_s)가 각각 300~400℃, 400~500℃인 저융점 유리를 사용하였으며, 글라스 프릿 제조 과정은 다음과 같이 그림 1에 나타내었다.

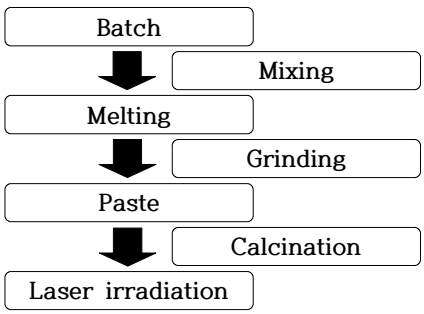

Fig. 1. Process of laser sealing.

Table 1. Experimental conditions.

V_2O_5 content (mol%)	Others (mol%)	Pre-sintering atmosphere
15	BaO-ZnO-P_2O_5-TeO_2-CuO-Fe_2O_3-SeO_2	Air
		N_2
30		Air
		N_2
45		Air
		N_2

각 원료는 건식 혼합 후 알루미나 도가니에 넣고 1,000~1,300℃에서 용융하였다. 이어서 용융된 유리는 롤러 퀜칭한 후, 제트밀로 분쇄하여 대략 0.5~5 μm의 평균 입도를 가진 분말형태로 제조하였다. 제조된 글라스 프릿은 알코올계, 케톤계 및 에테르계 융제의 혼합 유기용매에 분산시켜 페이스트로 제조하였다. 제조한 페이스트는 접합 부위에 도포하고, 유기 바인더 제거를 위해 질소 분위기 또는 산소를 포함하는 대기 분위기에서 가소성하였다. 가소성 된 글라스 프릿에 750~850 nm 파장대를 가지는 레이저를 조사하여 접합을 진행하였다. 접합 모재는 석영 유리를 이용하였으며, 레이저 출력은 28 W, 스팟 사이즈 3 mm, 조사는 15 mm/sec의 속도로 전 시료에 대해 동일한 조건으로 조사하였다.

본 실험에서는 표 1과 같이 V_2O_5 함량이 다른 3종의 시료를 각각 대기 중과 질소 분위기에서 가소성한 후 각각 레이저를 조사하여 조사 전후에 따른 총 12가지 조건에 대해 XPS 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 레이저 조사 전 V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따른 XPS 분석 결과

V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따른 실링용 글라스 프릿 내 V 원소에 대한 정밀 분석을 위해 XPS 분석을 시행하였다. 측정 전 피크 이동에 대하여 C1s 284.50 eV를 기준으로 보정하였으며, 통과 에너지(pass energy) 및 스탭(step)은 각각 23.5 eV, 0.05 eV으로 측정하였다 [6]. 레이저 조사 전, V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따른 XPS 측정 결과에 대한 피크 피팅 결과는 각각 그림 2와 표 2에 나타내었다. V 원소에 대한 XPS 정밀 분석 결과에서 V^{4+} 및 V^{5+} 피크의 결합에너지는 각각 516.3 eV와 517.2 eV 부근에서 나타난다 [7,8].

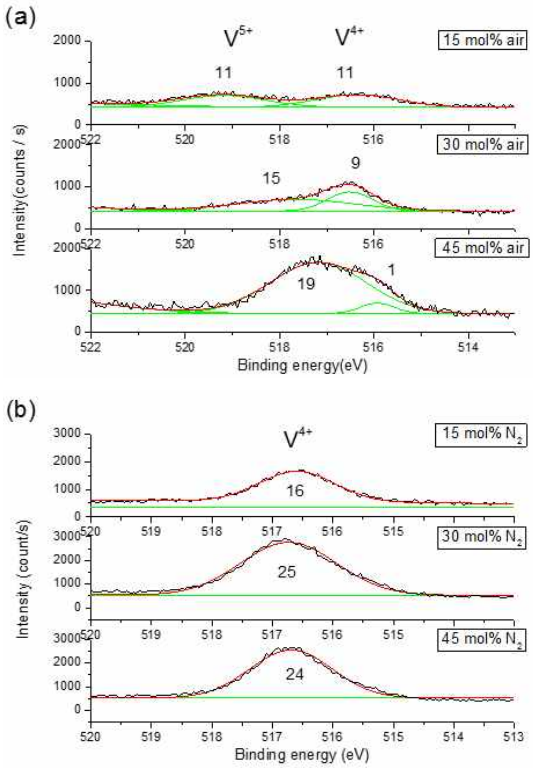

Fig. 2. XPS peak analysis results depend on V_2O_5 content in different atmosphere before laser irradiation: (a) air condition, and (b) N_2 condition.

글라스 프릿의 V_2O_5 함량이 15 mol%인 경우, 519.19 eV에서 나타난 V^{5+} 피크는 525 eV까지 이동될 수 있으므로 [9], V^{5+} 상태로 존재하는 것으로 판단된다. 기본 V^{5+}의 517.2 eV 피크 대비 1.99 eV 만큼 이동되어 나타난 것으로 보인다. 따라서 대기 분위기에서 가소성한 경우에는 V_2O_5 함량에 관계없이 모든 시료에서 V^{4+} 및 V^{5+} 피크가 모두 존재하는 것으로 보인다. V_2O_5 함량이 15 mol%인 경우 V^{4+} 및 V^{5+}가 약 1:1 비율로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, V_2O_5 함량이 30, 40 mol%로 증가함에 따라 V^{5+}가 V^{4+}보다 상대적으로 약 1.6, 16배 이상 더 존재하는 것을 확인하였다. 그림 2(b)는 레이저 조사 전, 질소 분위기에서 가소성한 글라스 프릿 내 V 원소에 대한 XPS 분석 결과이다. 질소 분위기에서 가소성한 경우에는 글라스 프릿의 V 성분의 함량에 관계없이 V^{4+} 피크만 존재하였고, V_2O_5 함량이 15 mol%에서 30, 45 mol%로 증가함에 따라 V^{4+}의 상대적인 양은 연속적으로 증가하지 않고 두 경우 모두 약 1.6배 증가하였다.

Table 2. XPS V^{4+}, V^{5+} peak analysis results depend on V_2O_5 content in different atmosphere before laser irradiation.

Atmos-phere	V_2O_5 content (mol%)	Valance	Peak (eV)	Peak shift (eV)	Area fit TP
Air	15	V^{4+}	516.36	0.06	10.92
		V^{5+}	519.19	1.99	10.70
	30	V^{4+}	516.51	0.21	9.48
		V^{5+}	517.67	0.47	14.97
	45	V^{4+}	515.93	0.37	1.18
		V^{5+}	517.18	0.02	18.75
N_2	15	V^{4+}	516.59	0.29	15.43
	30	V^{4+}	516.73	0.43	25.71
	45	V^{4+}	516.69	0.39	24.30

3.2 레이저 조사 후 V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따른 XPS 분석 결과

레이저 조사 후, V_2O_5 함량 및 가소성 분위기에 따른 XPS 측정 결과에 대한 피크 피팅 결과는 각각 그림 3과 표 3에 나타내었다.

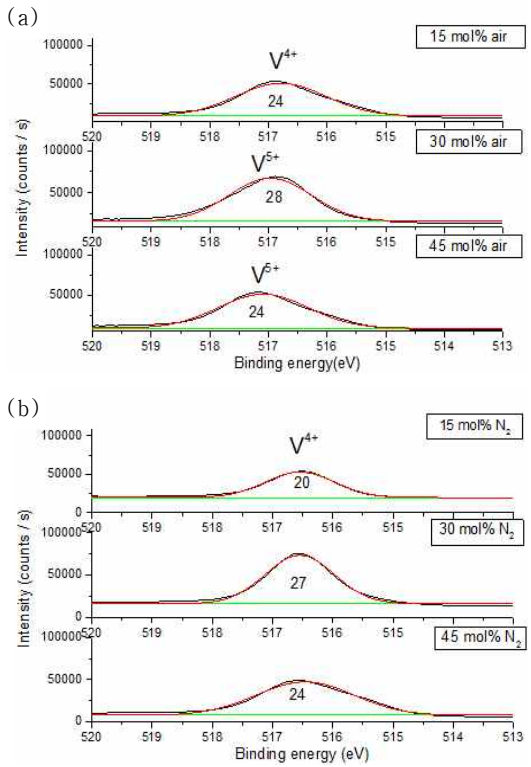

Fig. 3. XPS peak analysis results depend on V_2O_5 content in different atmosphere after laser irradiation: (a) air condition, and (b) N_2 condition.

Table 3. XPS V^{4+}, V^{5+}peak analysis results depend on V_2O_5 content in different atmosphere after laser irradiation.

Atmos-phere	V_2O_5 content (mol%)	Valance	Peak (eV)	Peak Shift (eV)	Area fit TP
Air	15	V^{4+}	516.79	0.49	24.36
	30	V^{5+}	516.97	0.23	28.20
	45	V^{5+}	517.09	0.11	24.36
N_2	15	V^{4+}	516.44	0.14	19.88
	30	V^{4+}	516.55	0.25	27.82
	45	V^{4+}	516.46	0.16	24.75

그림 3(a)는 대기 분위기에서 가소성한 글라스 프릿에 대해 레이저 조사 후, 유리 내에 존재하는 V 원소에 대한 정밀 분석 결과이다. 대기 분위기에서 가소성한 V_2O_5 함량이 15 mol%인 글라스 프릿에 레이저를 조사한 경우에는 유리 내 V^{4+}만 존재하고, V_2O_5 함량이 30, 45 mol%인 경우에는 V^{5+}만 존재하였다. 반면, 그림 3(b)에서 알 수 있듯이 질소 분위기에서 가소성한 글라스 프릿에 레이저를 조사한 경우에는 글라스 프릿의 V_2O_5 함량과 관계없이 유리 내 V^{4+}만 존재하는 것으로 나타났다.

3.3 레이저 실링 결과와 XPS 분석 결과 비교

레이저 조사 전후 글라스 프릿의 XPS 분석 결과 및 레이저 조사 후 접합 여부를 표 4에 나타내었다.

Table 4. Comparison of XPS peak analysis and adhesive properties.

V_2O_5 content (mol%)	Air		
	Before laser irradiation	After laser irradiation	Sealing
15	$V^{4+}=V^{5+}$	V^{4+}	O
30	$V^{4+}<V^{5+}$	V^{5+}	X
45	$V^{4+}<V^{5+}$	V^{5+}	X
V_2O_5 content (mol%)	N_2		
	Before laser irradiation	After laser irradiation	Sealing
15	V^{4+}	V^{4+}	O
30	V^{4+}	V^{4+}	O
45	V^{4+}	V^{4+}	O

O: adhesive
X: non-adhesive

레이저 조사 전후의 XPS 분석 결과를 비교해 보면, V_2O_5 함량이 15 mol%인 글라스 프릿을 대기 분위기에서 가소성한 경우, 레이저 조사 전에는 V^{4+} 및 V^{5+}가 동일하게 약 1:1 비율로 존재 하였다. 하지만 레이저 조사 후에는 V^{5+}가 사라져 V^{4+}만 존재하였으며, 이 경우에는 접합이 되는 것을 확인하였다. 글라스 프릿의 V_2O_5 함량이 30, 45 mol%인 경우에도 레이저 조사 전에는 V^{4+}와 V^{5+}가 공존하였다. 하지만 레이저 처리 후, V^{4+}가 사라짐으로써 V^{5+}만 존재하였으며, 이 경우에는 접합이 되지 않았다.

반면, 질소 분위기에서 가소성한 글라스 프릿에 레이저를 조사한 경우에는 V_2O_5 함량과 관계없이 레이저 조사 전후 모두 동일하게 오직 V^{4+}만 존재하였으며, 모두 접합이 되는 것을 확인하였다. 따라서 레이저 조사 후, 유리 내 V가 V^{5+}으로만 존재할 경우에는 접합이 되지 않는 것으로 나타났다.

유리의 구조에서는 유리 내 V 원소의 원자가가 변화함에 따라 구조 차이가 발생한다. 즉, V가 V^{4+}로 존재할 경우, VO_2 구조를 가지고, V^{5+}로 존재할 경우에는 V_2O_5의 구조를 갖는다. VO_2는 본 연구에서 사용한 750~850 nm 파장대의 레이저를 약 60% 흡수하고, V_2O_5는 약 20%를 흡수한다 [10,11]. 따라서 V가 V^{4+}보다 V^{5+}로 존재할 때에는 레이저 투과율이 높기 때문에 용융에 필요한 열이 부족하여 접합이 되지 않고, V^{4+}로 존재할 때는 레이저 흡수가 증가하여 실링재가 잘 녹아 접합이 잘 되는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 XPS 분석법을 이용하여 V_2O_5-BaO-ZnO-P_2O_5-TeO_2-CuO-Fe_2O_3-SeO_2 조성의 레이저 실링용 글라스 프릿에서 V_2O_5 함량 및 가소성 분위기가 접합 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 레이저 조사 전, 대기 분위기에서 가소성한 모든 글라스 프릿 내 V 성분은 V^{4+}와 V^{5+} 상태 모두 존재하지만, 레이저 조사 후에는 글라스 프릿의 V_2O_5 함량에 따라 V^{4+} 또는 V^{5+}만 존재하였다. 특히, 레이저 조사 후, 유리 내 V^{5+}만 존재할 경우에는 접합이 되지 않았다. 반면, 질소 분위기에서 가소성한 모든 글라스 프릿에는 V^{4+}만 존재하는 것을 확인하였으며, 레이저 조사 후에도 V^{4+}만 존재하였고 모두 접합이 잘 되었다. 이러한 결과는 레이저 처리 후, 유리 내 V의 원자가 상태에 따른 구조적 특성이 차이 때문인 것으로 확인 되었다. 즉, 유

리 내 V가 V^{4+}로만 존재할 경우, VO_2 구조를 가져 유리의 용융에 필요한 에너지를 충분히 흡수하여 접합이 잘 되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업기술혁신사업, 우수기술연구센터(ATC)업 (10038993)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

[1] H. Kind, E. Gehlen, M. Aden, A. Olowinsky, and A. Gillner, *Phys. Procedia*, **56**, 673-680 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2014.08.075]

[2] S. J. Cho and K. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **52**, 103-107 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2015.52.2.103]

[3] S. J. Cho and K. H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **51**, 170-176 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2014.51.3.170]

[4] K. Sharma, G. P. Kothiyal, L. Montagne, F. O. Méar, and B. Revel, *Int. J. Hydrogen. Energy,* **38**, 15542-15552 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.052]

[5] C. G. Pantano, C. J. Simmons, and O. H. El-Bayoumi *eds.*, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Glass: An Introduction* (Amer. Ceramic Society, USA, 1993) p. 129.

[6] K. L. Smith and K. M. Black, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, 744-747 (1984). [DOI: http://dx.doi.org/10.1116/1.572562]

[7] J. Kasperkiewicz, J. A. Kovacich, and D. Lichtman, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **32**, 123-132 (1983). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(83)85090-7]

[8] W. E. Slink and P. B. DeGroot, *J. Catal.*, **68**, 423-432 (1981). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(81)90113-5]

[9] P. Mezentzeff, Y. Lifshitz, and J. W. Rabalais, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **44**, 296-301 (1990). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(90)90642-8]

[10] Y. Li, S. Ji, Y. Gao, H. Luo, and M. Kanehira, *Sci. Rep.,* **3**, 1370 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1038/srep01370]

[11] G. A. Khan and C. A. Hogarth, *J. Mater. Sci.*, **26**, 412-416 (1991). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/BF00576535]