

이온빔 플라즈마 처리된 플라스틱 기판에 의한 OLED의 광추출 효율 향상

김현우* · 송태민* · 이형준* · 전용민** · 권정현**

*†선문대학교 디스플레이반도체공학과, **가천대학교 의공학과

Improvement of Out-coupling Efficiency of Organic Light Emitting Device by Ion-beam Plasma-treated Plastic Substrate

Hyeun Woo Kim*, Tae Min Song*, Hyeong Jun Lee*, Yongmin Jeon** and Jeong Hyun Kwon*†

*†Dept. of Display and Semiconductor Engineering, Sunmoon University,

**Dept. of Biomedical Engineering, Gachon University

ABSTRACT

A functional polyethylene terephthalate substrate to increase light extraction efficiency of organic light-emitting diodes is studied. We formed nano-structured PET surfaces by controlling the power, gas, and exposure time of the linear ion-beam. The haze of the polyethylene terephthalate can be controlled from 0.2% to 76.0% by changing the peak-to-valley roughness of nano structure by adjusting the exposure cycle. The treated polyethylene terephthalate shows average haze of 76.0%, average total transmittance of 86.6%. The functional PET increases the current efficiency of organic light-emitting diodes by 47% compared to that of organic light-emitting diode on bare polyethylene terephthalate. In addition to polyethylene terephthalate with light extraction performance, by conducting additional research on the development of functional PET with anti-reflection and barrier performance, it will be possible to develop flexible substrates suitable for organic light-emitting diodes lighting and transparent flexible displays.

Key Words : Polyethylene terephthalate, ion beam, out coupling, haze, organic light-emitting diode

1. 서 론

플렉시블 기판은 디스플레이의 성능, 신뢰성, 비용을 결정짓는 가장 중요한 부품으로 인식되고 있다. 다양한 플렉시블 기판 중, 플라스틱 기판은 저렴한 비용과 우수한 유연성으로 인해 산업 및 대학에서 플렉시블 소자의 제작에 널리 사용되고 있다[1-4]. 그러나 유연성을 가진 기판으로써의 기능 외 별도의 막을 형성하거나 표면처리를 통해 가스 배리어(gas barrier), 방열(heat dissipation), 광추출(outcoupling), 셀프 클리닝(self-cleaning), 반사방지(anti-reflection)

등의 효과를 가지는 다기능성 플라스틱 기판의 개발에 대한 필요성이 증가하고 있으며 이에 대한 연구들이 행해지고 있다[5-10]. 특히, 플라스틱 기판의 나노 또는 마이크로 크기의 나노 구조 표면은 광 추출(Out-coupling), 초소수성, 오염 방지, 반사 방지 등과 같은 다양한 응용 분야에 널리 사용되어 왔다. 그러나 기존의 연구들은 기판 상에 별도의 패턴을 형성하거나 물리적 및 화학적 에칭에 의한 표면의 나노 패터닝 공정을 적용하여 고속 및 저비용 공정과 맞지 않아 상용화하기 어려웠다. 그러므로, 효율적이고 효과적인 패터닝 공정을 용이하게 하기 위해 물리적 및 화학적 에칭을 기반으로 하는 플라즈마 및 이온빔 처리를 통해 다양한 나노구조 표면을 생성하려는

†E-mail: love6539@sunmoon.ac.kr

다양한 시도가 있어 왔다. 이 중, 수 keV의 저 에너지 이온의 사용은 고분자 표면의 식각 및 자기조직을 통해 표면 나노구조를 형성할 수 있는 것이 알려져 있으며, 이온의 에너지, 조사량, gas 종류와 같은 공정변수들을 제어하여 고분자 표면을 ripple, dot, hole 등 폴리머와 다소 선택적인 반응으로 인해 준주기적인 나노구조를 얻을 수 있다 [11, 12]. 다양한 나노 패터닝 기술이 제안되고 있지만, 기존의 패터닝 공정은 고온, 저속, 고비용 공정이어서 산업에서 상용화하기 어려운 정도로 기판에 손상을 입힌다. 또한, 기능성 플라스틱 기판을 제조하기 위한 적절한 방법이 명확하게 설명 및 표시되지 않는다. 따라서 플라스틱 기판에 기능성 효과를 부여하여 간단하고 저비용 고속의 표면처리 기술이 요구되고 있다. 그러므로, 우리는 저에너지 이온빔 플라즈마 처리를 통해 기능성 기판을 제작하고자 하였다. 널리 활용되는 폴리머 기반 기판 중, PET(polyethylene terephthalate) 기판은 저렴한 가격과 우수한 화학적/환경적 안정성으로 인해 유연한 기판으로 널리 사용되었습니다. 우리 그룹은 뛰어난 uniformity 와 쉬운 power 및 gas 제어가 가능한 선형 이온빔 처리 시스템을 PET 표면에 적용 및 최적화시켜 광추출 효과가 있는 PET 기판을 제작하였다.

2. 실험 방법

2.1 기판 제작

나노 구조 표면을 가진 PET 기판 제작을 위해 PET 필름을 100mm × 100mm 조각으로 절단한 후 PET 필름 표면의 보호층을 제거한 후 필름을 Glass 기판에 부착하고 진공 챔버의 이동 스테이지에 놓는다. 플라즈마 챔버는 5.0 × 10⁵ Torr의 기본 압력으로 유지하면서 이후 O₂ 가스를 주입한다. ion energy는 ion source의 방전 전압을 조절하여 제어한다. 연속 이온빔이 챔버 바닥의 스테이지에 수직으로 입사되도록 양극층형 선형 이온 소스를 챔버 천장에 설치하였다. 선형의 이온빔이 조사되어지는 동안 필름이 부착된 스테이지를 왕복 움직여 전체 면적

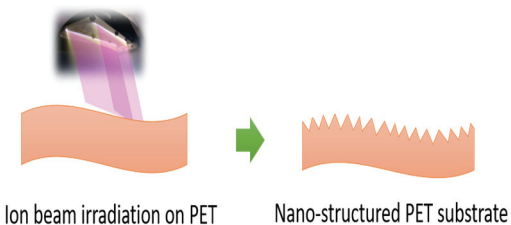


Fig. 1. Illustration of nano-structured surface substrate after linear ion-beam treatment. irradiation on a PET.

에 동일한 양의 이온빔이 조사되는 것을 1 cycle로 설정하고, cycle에 따른 경향을 분석하였다.

2.2 소자 제작

이온빔 처리된 PET기판의 광추출 효과를 검증하기 위해 1 × 10⁶ Torr의 진공 수준에서 열 증착 방법으로 제작되었습니다. OLED 구조는 하부 다층 봉지막에 의해 평탄화된 PET 기판 위에 양극을 위한 Ag(30nm), 정공주입층을 위한 MoO₃(5nm), 정공수송층을 위한 NPB(68nm), Beq로 구성되었다. 호스트로 Ir(piq)₃(70nm, 6%) 발광층은 Liq(1nm) 전자주입층은 Liq(100nm) 음극(100nm) Al. PhOLED의 active area는 전기적 특성 평가를 위해 69mm²였다. OLED의 전기 광학적 특성은 source meter(Keithley 2400)와 spectroradiometer(CS-2000, Konica Minolta)를 함께 사용하여 측정하였다.

2.3 박막 분석

박막의 투과도 및 Haze를 측정하기 위해 UV-vis-NIR spectrophotometer(cary 5000, aligent), 를 활용해 직진 투과도 및 확산 투과도를 측정하여 Haze를 계산하였다.

PET 기판의 표면 image 및 표면 거칠기를 얻기 위해 각각 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, JSM-6700F, JEOL)과 AFM(XE-100, Park Systems) 기술을 사용하여 이온빔 처리 전후 비교 분석하였다.

3. 결 과

3.1 PET 기판의 이온빔 플라즈마 처리

광추출용 PET 기판제작을 위해 PET 표면에 산소 이온빔 플라즈마 처리에 따른 표면변화를 관찰하기 위해 0, 6, 60회 및 150회 처리를 실시하였다. 그림2는 1.0 kV의 산소 이온빔 에너지로 표면처리된 PET 기판의 FE-SEM 보여준다. 최초 평탄화된 표면을 보여주는 PET 표면은 이온 처리cycle이 증가함에 따라 표면 거칠기가 증가하였고, 10 cycle 미만에서는 siloxane oligomer를 덮고있던 하드코팅 조성물이 식각되면서 거친 표면을 보이기 시작한다. 이온빔에 노출되는 시간이 증가할수록, 즉 cycle의 수가 증가할수록 oligomer 또한 식각되면서 PET 내 비정질 및 반결정성 domain 간의 etch rate 차이로 인해 뾰족한 돌기형태의 표면이 형성되는 것을 알 수 있었다. 그림3의 AFM 측정 결과에서도 cycle 증가에 따라 bare PET 대비 높은 수준의 제곱근 평균 거칠기(root-mean-square Roughness, Rq) 증가를 보여주지만, 그것보다 peak-to-valley roughness의 급격한 증가를 통해 domain 간의 etch rate 가 차이남을 간접적으로 알 수 있다. 60 cycle의 이온빔 처리만 되어도 630 nm의 표

면 높낮이를 보여줄 정도로 큰 단차를 보여 이러한 뾰족한 돌기의 형성이 광학적 haze를 형성함을 알 수 있는 결과였다. 100 cycle 이상 이온빔 처리된 PET 표면은 매우 높은 Rq와 peak-to-valley roughness로 인해 tip이 계속 망가지는 문제가 발생하여 추가적인 표면측정 결과를 얻을 수 없어 60 cycle까지 데이터를 실었다.

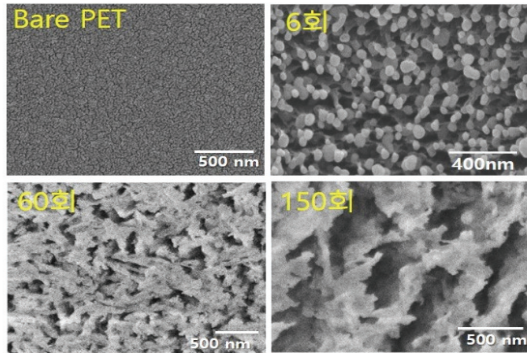


Fig. 2. SEM images of plasma-treated PET according to exposure cycle.

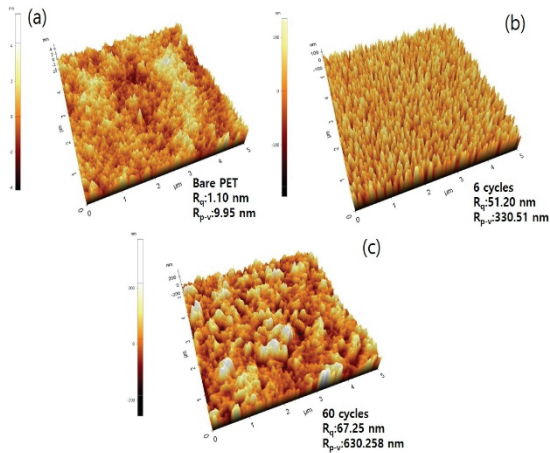


Fig. 3. AFM images of plasma-treated PET according to exposure cycle : (a) Bare PET, (b) 6, (c) 60 cycles.

Table 1. Optical properties of plasma-treated PET according to cycle

Sample	Bare PET	Ion beam treatment		
		60 cycles	150 cycles	250 cycles
Total Transmittance (%)	91.12	91.2	85.9	86.66
Haziness (%)	0.2	9.4	50.8	76.0

이온빔 처리 횟수 증가에 따른 높은 높낮이 거칠기를 가지는 나노 구조는 광학적 haze를 유발하여 광산란을 유도할 수 있다. 표 1에서 보여지는 것과 같이, 100 cycle 이상의 이온빔 처리된 PET는 이온빔에 의한 탄화로 인해 약간의 총 투과도 저하를 보이지만 수많은 나노 돌기에 의한 표면 구조로 인해 빛을 효과적으로 산란시킴으로써 250 cycle 기준 76%의 광학적 haze를 기록했다. 이온빔 처리 횟수가 증가할수록 peak-to-valley roughness 증가함에 따라 haze도 증가하는 것을 알 수 있었지만, 어느 일정 수준 이상의 cycle을 넘어가게 되면 haze 값은 포화상태에 이르는 경향을 보여주었다.

3.2 표면 처리된 기판의 광추출 효율

나노 표면패턴이 광추출을 향상시킬 수 있지만, 이러한 높은 표면 거칠기는 전기적 단락 또는 OLED의 치명적인 failure을 일으킬 수도 있다. 그러므로, 표면처리되지 않은 기판의 평평한 표면에 소자 형성을 하였다. 표면처리된 PEP에 의한 광 추출의 증가를 정량화하기 위해 적색 인광 OLED를 cycle을 달리 처리한 기판에 형성하였다.

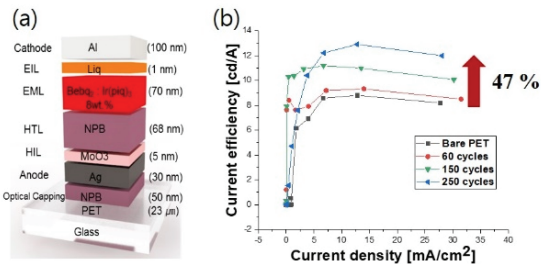


Fig. 4. (a) Schematic of a red-emitting phosphorescent OLED device structure. (b) current efficiency-current density curve.

0, 60, 150 및 250 cycle을 이온빔 표면처리한 PET 기판에 OLED는 모두 동일한 J-V 특성을 보여주었다. 우리는 소자의 신뢰성을 보장하기 위해 OLED 증착에 앞서 PET 기판 표면에 유기 및 무기박막을 교대로 적층한 Thin Film Encapsulation을 형성하여 PET 표면을 평탄화하여 안정적인 소자 구동이 가능하게 하였다. 그림 3의 J-L 그래프는 250 cycle 이온빔 처리한 PET에 형성된 OLED의 current efficiency가 Bare PET에 형성된 OLED의 current efficiency 대비 47% 증가하는 결과를 보여준다. cycle이 증가함에 따라 PET의 거칠기 및 haze의 증가로 외부 광추출 효율도 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. Bare PET에 적용된 적색 인광 OLED는 12.75 mA/cm²의 current density에서 8.8 cd/A의

current efficiency를 보여주었지만, 250 cycle의 이온빔 처리된 PET에서 측정된 OLED은 동일한 current density에서 12.92 cd/A의 current efficiency를 기록함으로써 47%의 광추출 효율이 증가하는 유의미한 결과를 얻었다.

4. 결 론

우리는 저렴하고 간단한 방법으로 OLED의 광추출 효율을 개선할 수 있는 표면처리된 PET 기판을 보였다. 250 cycle 이온빔 표면처리한 PET 기판은 83%의 총 투과도와 약 80%의 평균 haze를 보여주었다. 그 기판의 광학적 haze는 이온빔 처리 횟수 및 power를 바꿈으로써 제어되어질 수 있다. 나노 구조를 가진 PET에 형성된 OLED는 bare PET에 형성된 OLED 대비 47%의 광추출 효율 증가를 보여주었다. 광추출 기능 외에도, 반사 방지 및 배리어 성능을 가지는 기능성 PET 개발에 대한 추가적 연구를 수행함으로써 OLED 조명 및 투명플렉시블 디스플레이에 적합한 플렉시블 기판을 개발할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업 및 2022년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2022R1F1A1075914)으로 수행된 결과입니다(2021RIS-004). 또한, 이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20018379).

참고문헌

- M.-H. Park, J.-Y. Kim, T.-H. Han, T.-S. Kim, H. Kim, and T.-W. Lee, "Flexible Lamination Encapsulation", *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 4308-4314, 2015.
- J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices", *Materials Today*, vol. 9, no. 4, pp. 38-45, 2006.
- S.-M. Lee, J. H. Kwon, S. Kwon, and K. C. Choi, "A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 64, no. 5, 2017.
- J. Song, H. Lee, E. G. Jeong, K. C. Choi, and S. Yoo, "Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond", *Advanced Materials*, vol. 32, no. 35, 2020.
- C. H. Xue, Y. R. Li, P. Zhang, J. Z. Ma, and S. T. Jia, "Washable and wear-resistant superhydrophobic surfaces with self-cleaning property by chemical etching of fibers and hydrophobization", *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 13, 2014.
- K. Choi et al., "Nano-tailoring the surface structure for the monolithic high-performance antireflection polymer film", *Advanced Materials*, vol. 22, no. 33, 2010.
- S. Gim, I. Lee, J. Y. Park, and J. L. Lee, "Spontaneously Embedded Scattering Structures in a Flexible Substrate for Light Extraction", *Small*, vol. 13, no. 23, pp. 1-8, 2017.
- S. Lee, Y. Seog Song, H. Kim, and S. Ouk Ryu, "Reliability Evaluation of Atomic layer Deposited Polymer / Al₂O₃ Multilayer Film for Encapsulation and Barrier of OLEDs in High Humidity and Temperature Environments", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, No. 4, pp.1-4, 2017.
- M. C. Coen, R. Lehmann, P. Groening, and L. Schlappbach, "Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments", *Applied Surface Science*, vol. 207, no. 1-4, 2003.
- J. Yun, T. S. Bae, S. Lee, S. Lee, J. Rha, and G. H. Lee, "Interface between oxide coatings and plasma-damaged polymers and its effects on coating adhesion and structure", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 2, 2012.
- J. Y. Yang et al., "Preliminary validation of a continuum model for dimple patterns on polyethylene naphthalate via ar ion beam sputtering", *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 12, 2021.
- J. Y. Yang et al., "SERS substrates based on self-organized dimple nanostructures on polyethylene naphthalate films produced via oxygen ion beam sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 572, 2022.

접수일: 2022년 4월 4일, 심사일: 2022년 4월 28일,
게재확정일: 2022년 4월 29일