

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0034527
(43) 공개일자 2023년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 50/00 (2023.01) C09D 5/34 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/62 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 50/115 (2023.02)
C09D 5/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0117382

(22) 출원일자 2021년09월03일

심사청구일자 2021년09월03일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도곡동, 아카데미스위트)

이용희

서울특별시 동대문구 제기로6가길 3, 203호

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 13 항

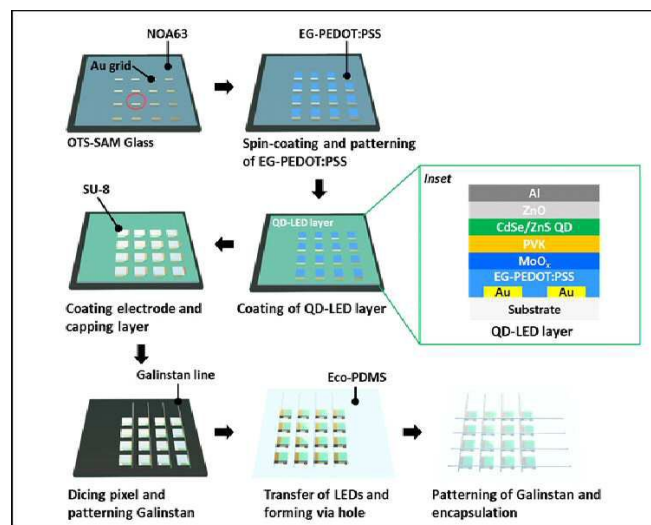
(54) 발명의 명칭 곱힘 가능한 양자점 발광 다이오드 어레이 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 곱힘 가능한 양자점 발광 다이오드 어레이 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 양자점 발광 다이오드 곱힘 상태에서도 발광 다이오드가 전기적으로 연결되며 유연 기판 위에 양자점 발광 다이오드를 어레이 형태로 집적한 후, 곱힘 상태에서도 전도성을 유지하는 액체 금속으로 연결선으로 구성함으로써 변형 됐을 때도 안정적으로 구동한다. 따라서 웨어러블 전자 소자의 디스플레이로서의 활용성이 월등히 뛰어나다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/025 (2021.01)
C09K 11/0811 (2021.01)
C09K 11/62 (2013.01)
G09F 9/301 (2013.01)
H10K 71/621 (2023.02)
H10K 71/80 (2023.02)
H10K 77/111 (2023.02)
C09K 2200/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109732
과제번호	2019R1A2B5B03069545
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 지지기판을 형성한 후 상기 지지기판 상에 고분자 용액을 스핀 코팅하고 경화하여 굽힘 가능한 고분자 필름을 형성하는 단계;
- (B) 상기 고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Au 전극을 형성하는 단계로서, 상기 (B)단계는 하기 (B-1) 및 (B-2) 단계를 포함하며;
- (B-1) 고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Cr/Au를 증착시킨 후 포토리소그래피 공정을 통해 패터닝시키는 단계; 및
- (B-2) 에틸렌 글리콜이 도핑된 PEDOT:PSS를 코팅하는 단계;
- (C) 상기 코팅된 PEDOT:PSS 상단에 순차적으로 산화몰리브덴층, 폴리(9-비닐카바졸)층, 양자점층, 산화아연층을 스핀 코팅후 경화하여 생성시킨 후 Al/Au 전극을 증착시켜 양자점 발광 다이오드를 생성시키는 단계;
- (D) (C) 단계의 양자점 발광 다이오드를 다이싱하는 단계;
- (E) 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 1차 액체 금속 라인을 형성하여 전기적으로 연결시키고, 전기적으로 연결된 양자점 발광 다이오드 위에 제1엘라스토머층을 형성시킨 뒤 제1엘라스토머층을 탈착하여, 지지기판으로부터 제1엘라스토머층 상으로 양자점 발광 다이오드를 이동시키는 단계;
- (F) 다이싱된 양자점 발광 다이오드의 제1엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제2엘라스토머층을 형성시킨 후 1차 액체 금속 라인에 대하여 수직인 방향으로 2차 액체 금속 라인을 형성하여 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 전기적으로 연결시키는 단계; 및
- (G) 제2엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제3엘라스토머 층을 형성시켜 2차 액체 금속 라인을 밀봉하는 단계;를 포함하는, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (A)단계의 지지기판은 옥타데실트리클로로실란을 포함하는 유리기판인 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

- (A)단계의 굽힘 가능한 고분자 필름은 NOA63인 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

- (B-1)단계의 증착된 Cr/Au는 포토리소그래피 공정을 통해 별집 구조로 패터닝되는 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

- (B-2)단계의 에틸렌글리콜의 도핑 농도는 3 내지 7 wt%인 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

(C)단계의 양자점층은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

(C)단계 종료 후 Al/Au 전극 상면에 SU-8을 코팅하는 단계;를 추가로 포함하는 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

액체 금속은 갈린스탄인 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제1엘라스토머 층, 제2엘라스토머층 및 제3엘라스토머층은 각각 폴리디메틸실록산 및 에코플렉스를 포함하는 엘라스토머를 포함하는 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

제1엘라스토머 층, 제2엘라스토머층 및 제3엘라스토머층 각각에 포함된 엘라스토머는 폴리디메틸실록산의 프리폴리머와 경화제를 18 내지 23 대 1의 중량비로 혼합하여 폴리디메틸실록산을 준비한 후, 준비된 폴리디메틸실록산과 에코플렉스를 3 내지 5 대 1의 중량비로 혼합하여 제조하는 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조한 양자점 발광 다이오드 어레이.

청구항 12

제11항에 있어서, 양자점 발광 다이오드 어레이는 굽힘 가능하며,

굽힘 상태에서 전기적으로 연결된 것인, 양자점 발광 다이오드 어레이.

청구항 13

제11항의 양자점 발광 다이오드 어레이를 포함하는, 플렉서블 디스플레이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드 어레이 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 생체 신호의 모니터링을 위한 고성능 웨어러블 전자소자의 개발에 극적인 발전이 있다. 웨어러블 기기는 생체 신호에서 얻은 전기적 신호를 시각적인 패턴으로 표시하여 사용자에게 보다 직관적으로 정보를 제공한다. 이를 위해 전기적 신호를 표현해 줄 수 있는 디스플레이 장치가 필수적이다.

[0003] 발광 다이오드는 전류가 흐를 때 빛을 내는 소자로, 특히 그 중에서도 양자점 발광 다이오드는 빛을 내는 발광

층에 양자점을 사용하였다. 양자점은 기존의 발광층으로 사용되는 유기 발광층보다 안정성과 성능이 더 높은 장점을 가진다. 양자점 발광 다이오드는 낮은 전압에서 높은 밝기와 좁은 대역폭(bandwidth)으로 인해 높은 색순도를 가진다. 또한 무기물에서 오는 높은 환경 안정성과 공정 용이성도 장점이라 할 수 있다.

[0004] 선행 문헌(Adv. Mater. 2017, 29, 1700217.)에서는 연기관에 ITO 전극을 사용하여 양자점 발광 다이오드를 어레이 형태로 제작하였으나, 디스플레이가 굽힘 가능하지 않고, ITO의 크랙 및 성능 저하가 발생할 가능성이 있다는 점이 보고된 바 있다. 다른 선행문헌(ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 819-826)에서는 굽힘 가능한 기관에 PEDOT:PSS 전극과 ZnS:Cu 발광층을 사용하여 굽힘 가능한 발광소자를 제작한 바 있으나, 점등하는데 수백 kV의 높은 전압이 필요하고, 어레이 형태의 제작이 불가능 하여 디스플레이로의 사용이 제한적이라는 단점이 존재하였다.

[0005] 특히, 웨어러블 전자 소자는 신체의 생체 신호를 수시로 확인하기 위해, 신체에 장기적으로 착용하고 있어야 한다. 또한, 피부는 인체의 움직임으로 인해 다양한 변형이 생기는데, 이러한 변형에도 쉽게 떨어지지 않아야 이 상적인 웨어러블 소자라 말할 수 있는데, 일반적인 디스플레이는 단단한 형태로 신체에 부착하기엔 무리가 있어 소형화 하여 시계 및 안경 등의 악세서리 형태로 제공된다. 또한, 지금까지 발명되었던 유연소자 기반의 양자점 발광 다이오드 디스플레이는 신축성이 없는 기관 (PET 등)을 사용하여 제작되었다. 따라서, 신축성이 좋은 웨어러블 전자 소자의 디스플레이로 적용하기에 어려움이 있던 실정이었다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 전자 소자로 활용 가능성이 있는 굽힘 가능한 디스플레이를 제작하였다. 제작한 디스플레이는 유연 기관 위에 양자점 발광 다이오드를 어레이 형태로 집적한 후, 굽힘 상태에서도 전도성을 유지하는 액체 금속인 갈린스탄을 연결선으로 구성함으로써 변형 됐을 때도 안정적으로 구동할 수 있음을 확인하였다. 또한, 20 μm 의 얇은 NOA63 기관 상에 Au 그리드와 PEDOT:PSS로 구성된 전극은 소자의 휘어짐 등의 변형에도 발광 다이오드에 안정적으로 전압을 공급할 수 있다. 이로 인해 소자가 당겨진 상황에서도 밝기의 저하없이 구동이 가능하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Adv. Mater. 2017, 29, 1700217.
(비특허문헌 0002) ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 819-826

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한

[0009] 본 발명의 일 실시예는

[0010] (A) 지지기관을 형성한 후 상기 지지기관 상에 고분자 용액을 스핀 코팅하고 경화하여 굽힘 가능한 고분자 필름을 형성하는 단계;

[0011] (B) 상기 고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Au 전극을 형성하는 단계로서, 상기 (B)단계는 하기 (B-1) 및 (B-2) 단계를 포함하며;

[0012] (B-1)고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Cr/Au를 증착시킨 후 포토리소그래피 공정을 통해 패터닝시키는 단계; 및

[0013] (B-2) 에틸렌 글리콜이 도핑된 PEDOT:PSS를 코팅하는 단계;

[0014] (C) 상기 코팅된 PEDOT:PSS 상단에 스핀 코팅후 경화하여 순차적으로 산화몰리브덴층, 폴리(9-비닐카바졸)층, 양자점층, 산화아연층을 생성시킨 후 Al/Au 전극을 증착시켜 양자점 발광 다이오드를 생성시키는 단계;

[0015] (D) (C) 단계의 양자점 발광 다이오드를 다이싱하는 단계;

[0016] (E) 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 1차 액체 금속 라인을 형성하여 전기적으로 연결시키고, 전기적으로 연결

된 양자점 발광 다이오드 위에 제1엘라스토머층을 형성시킨 뒤 제1엘라스토머층을 탈착하여, 지지기판으로부터 제1엘라스토머층 상으로 양자점 발광 다이오드를 이동시키는 단계;

[0017] (F) 다이싱된 양자점 발광 다이오드의 제1엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제2엘라스토머층을 형성시킨 후 1차 액체 속 라인에 대하여 수직한 방향으로 2차 액체 금속 라인을 형성하여 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 전기적으로 연결시키는 단계; 및

[0018] (G) 제2엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제3엘라스토머 층을 형성시켜 2차 액체 금속 라인을 밀봉하는 단계;를 포함하는, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한

[0020] 본 발명의 다른 일 실시예는

[0021] 상기 제조방법으로 제조한 양자점 발광 다이오드 어레이를 제공한다.

[0022] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한

[0023] 본 발명의 또 다른 일 실시예는

[0024] 상기 양자점 발광 다이오드 어레이를 포함하는, 플렉서블 디스플레이를 제공한다.

[0025] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명의 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법은

[0027] (A) 지지기판을 형성한 후 상기 지지기판 상에 고분자 용액을 스핀 코팅하고 경화하여 굽힘 가능한 고분자 필름을 형성하는 단계;

[0028] (B) 상기 고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Au/Au 전극을 형성하는 단계로서, 상기 (B)단계는 하기 (B-1) 및 (B-2) 단계를 포함하며;

[0029] (B-1)고분자 필름 위 일부 또는 전부에 Cr/Au를 증착시킨 후 포토리소그래피 공정을 통해 패터닝시키는 단계; 및

[0030] (B-2) 에틸렌 글리콜이 도핑된 PEDOT:PSS를 코팅하는 단계;

[0031] (C) 상기 코팅된 PEDOT:PSS 상단에 스핀 코팅후 경화하여 순차적으로 산화몰리브덴층, 폴리(9-비닐카바졸)층, 양자점층, 산화아연층을 생성시킨 후 Al/Au 전극을 증착시켜 양자점 발광 다이오드를 생성시키는 단계;

[0032] (D) (C) 단계의 양자점 발광 다이오드를 다이싱하는 단계;

[0033] (E) 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 1차 액체 금속 라인을 형성하여 전기적으로 연결시키고, 전기적으로 연결된 양자점 발광 다이오드 위에 제1엘라스토머층을 형성시킨 뒤 제1엘라스토머층을 탈착하여, 지지기판으로부터 제1엘라스토머층 상으로 양자점 발광 다이오드를 이동시키는 단계;

[0034] (F) 다이싱된 양자점 발광 다이오드의 제1엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제2엘라스토머층을 형성시킨 후 1차 액체 속 라인에 대하여 수직한 방향으로 2차 액체 금속 라인을 형성하여 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 전기적으로 연결시키는 단계; 및

[0035] (G) 제2엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제3엘라스토머 층을 형성시켜 2차 액체 금속 라인을 밀봉하는 단계;를 포함하는, 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 상기 양자점 발광 다이오드 어레이 또는 양자점 발광 다이오드 어레이 기판을 제조하는 제조방법의 상세한 원리를 하기에 상세히 설명한다.

[0037] (1) 기판 및 Au 전극 형성 (A)단계 및 (B)단계

[0038] 발광 다이오드의 빛이 통과하기 위한 투과성이 있는 고분자 필름과 전극을 지지기판 상에 형성한다. 구체적으로, 코팅된 물질의 쉬운 탈착을 위해 지지기판을 형성한 후 상기 지지기판 상에 고분자 용액을 스핀 코

팅하고 UV 경화 과정을 진행하여 고분자 필름을 형성한다 (A 단계)

[0039] 이렇게 제작된 고분자 필름에 Cr/Au를 증착하고, 포토리소그래피를 통해 패터닝 하여 투명도를 확보한다 (B-1 단계). 그 후, 비어있는 윈도우 부분의 전도성을 위해 에틸렌 글리콜이 도핑된 PEDOT:PSS를 코팅하여 AU 전극을 형성한다.(B-2 단계)

[0040] **(2) 양자점 발광 다이오드 제작 (C 단계)**

[0041] 상기 제작한 전극 상단에 MoO_x , PVK, 양자점, ZnO를 순차적으로 스핀코팅을 사용하여 코팅하고 각 층을 적절한 조건에서 소결시킨다. 코팅이 완료된 후 금속 새도우 마스크를 덮고 Al/Au 전극을 증착하여 발광 다이오드의 음극부를 형성한다.

[0042] **(3) 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드 어레이 제작 (D 단계 내지 F 단계)**

[0043] 상기 제작된 발광 다이오드를 크기에 맞게 다이싱한 후(D 단계), 이외의 부분을 제거한다. 굽힘 가능한 연결선을 형성하기 위해 금속 새도우 마스크를 덮고 1차 액체 금속 라인을 형성시킨다. 제1엘라스토머층을 형성시키기 위해 엘라스토머 혼합물을 1차 액체 금속라인으로 연결된 발광 다이오드에 부어 경화시킨 후, 지지기판으로부터 발광 다이오드를 탈착하여 제1엘라스토머층으로 발광 다이오드 어레이를 이동시킬 수 있다. (E 단계) 그 후, 음극과 양극을 분할하기 위해 다이싱된 양자점 발광 다이오드의 제1엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제2엘라스토머층을 형성시킨 후 1차 액체 속 라인에 대하여 수직한 방향으로 2차 액체 금속 라인을 형성하여 다이싱된 양자점 발광 다이오드를 전기적으로 연결시킨다. (F단계) 마지막으로 제2엘라스토머층이 형성된 면의 반대면에 제3엘라스토머 층을 형성시켜 2차 액체 금속 라인을 밀봉한다. (G 단계)

[0044] 여기서, 상기 (A) 단계의 지지기판은 옥타데실트리클로로실란을 포함하는 유리기판인 것일 수 있으나, 소수성 처리된 표면이 매끄러운 기판이 사용될 수 있다.

[0045] 상기 (A)단계의 굽힘 가능한 고분자 필름은 NOA63 고분자인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 굽힘 가능한 고분자 필름으로 사용가능한 임의의 다른 고분자 필름이 사용될 수 있다.

[0046] 상기 (B-1)단계의 증착된 Cr/Au는 포토리소그래피 공정을 통해 별집 구조로 패터닝되는 것이 바람직하다. 별집 구조로 패터닝됨에 따라 발광 다이오드 어레이의 투과성을 용이하게 확보할 수 있다.

[0047] 상기 (B-2)단계의 에틸렌글리콜의 도핑 농도는 3 내지 7 wt%인 것인 바람직하다. 상기 도핑농도를 충족하지 못하는 경우 전도성이 떨어져 소자의 휘어짐에 따른 변형에 의해 발광 다이오드에 안정적으로 전압을 공급하지 못할 수 있다.

[0048] 상기 (C)단계의 양자점층은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직한 일 예시로서 CdSe 및 ZnS 가 조합된 양자점이 사용될 수 있다.

[0049] 상기 (C)단계 종료 후 Al/Au 전극 상면에 SU-8을 코팅하는 단계;를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 상기 SU-8의 코팅에 의해 전극이 안전하게 보호될 수 있다.

[0050] 또한, 상기 액체 금속은 갈린스탄인 것일 수 있다. 상기 갈린스탄은 1차 액체 금속 라인 및 2차 액체 금속 라인 모두 다이싱된 양자점 발광 다이오드 어레이를 전기적으로 연결시키기 위해 사용되며, 일 예시로서 상기 갈린스탄은 상업적으로 이용 가능한 갈륨, 인듐, 주석의 합금(68.5% Ga, 21.5% In, 10% Sn)으로 제공될 수 있다.

[0051] 상기, 제1엘라스토머 층, 제2엘라스토머층 및 제3엘라스토머층은 폴리디메틸실록산 및 에코플렉스를 포함하는 엘라스토머를 포함하는 것일 수 있다. 상기 제1엘라스토머 층, 제2엘라스토머층 및 제3엘라스토머층 각각에 포함된 엘라스토머는 폴리디메틸실록산의 프리폴리머와 경화제를 18 내지 23 대 1의 중량비로 혼합하여 폴리디메틸실록산을 준비한 후, 준비된 폴리디메틸실록산과 에코플렉스를 3 내지 5 대 1의 중량비로 혼합하여 제조한 것일 수 있다. 상기 엘라스토머 층은 폴리디메틸실록산의 투명성과 에코플렉스의 유연성을 살린 조합으로 각각을 사용하였을 때보다 뛰어난 신축성과 투명성을 나타내어 웨어러블 디바이스에 적용하기에 적합할 수 있다.

[0052] 상기 엘라스토머로 이루어지는 제1엘라스토머층, 제2엘라스토머층, 제3엘라스토머층은 양자점 발광 다이오드를 덮어 굽힘 가능성을 부여할 뿐 아니라, 1차 액체 금속 라인 및 2차 액체 금속 라인을 밀봉하여 전기적으로 연결된 양자점 발광 다이오드를 보호할 수 있다. 상기 제1엘라스토머층, 제2엘라스토머층, 제3엘라스토머층은 일 예시로서 모두 동일한 물질로 사용될 수 있으나, 필요에 따라 폴리디메틸실록산 및 에코플렉스의 비율을 달리하여

사용될 수 있다.

[0053] 본 발명에서는 또한 상기 제조방법으로 제조한 양자점 발광 다이오드 어레이가 제공된다.

[0054] 상기 양자점 발광 다이오드 어레이는 굽힘 가능하며, 굽힘 상태에서 전기적으로 연결된 상태를 유지하는 것일 수 있다.

[0055] 본 발명에서는 또한 상기 양자점 발광 다이오드 어레이를 포함하는, 플렉서블 디스플레이를 제공한다.

발명의 효과

[0056] 본 발명의 양자점 발광 다이오드 어레이는 굽힘 상태에서도 발광 다이오드가 전기적으로 연결되며 유연 기판 위에 양자점 발광 다이오드를 어레이 형태로 집적한 후, 굽힘 상태에서도 전도성을 유지하는 액체 금속으로 연결선으로 구성함으로써 변형 됐을 때도 안정적으로 구동하며 빛이 투과할 수 있도록 광 투과도를 확보하였다. 따라서 웨어러블 전자 소자의 디스플레이로서의 활용성이 월등히 뛰어나다.

[0057] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드의 제작과정과 양자점 발광 다이오드의 층간 구성을 나타낸 개략도이다.

도 2는 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드 픽셀의 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드 단일 픽셀의 투명도 및 성능을 나타낸 것이다.

도 4는 굽힘 가능한 양자점 발광 다이오드 어레이의 기계적 성능 테스트 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0060] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

재료

[0062] 하기 실시예에서 사용된 재료의 재원은 하기와 같다:

[0063] 몰리브덴 파우더(Alfa Aesar); 에탄올(Sigma Aldrich); 35% 과산화수소 용액 (Alfa Aesar); 아세트산 아연 이산화물 (Sigma Aldrich); 메탄올 (Sigma Aldrich), 수산화 칼륨 (Sigma Aldrich); 헥산 (Sigma Aldrich); 이소프로필 알코올 (Sigma Aldrich), NOA63 (Norland Products, Inc.); 옥타데실트리클로로실란 (Sigma Aldrich), 포지티브 포토레지스트 (MicroChem, AZ5214); 현상액 (developer, Merck, AZ 300 MIF); Au 에칭트 (Transene, Gold Etch-Type TFA); Cr 에칭트 (Sigma Aldrich); 3-(아미노프로필)트리에톡시실란 (Sigma Aldrich); 에틸렌글리콜 (Sigma Aldrich), PEDOT:PSS (Clevios, PH1000); 65 wt% 질산 (Sigma Aldrich); 85 wt% 인산 (phosphoric acid, Sigma Aldrich); 99.5 wt% 아세트산 (Sigma Aldrich); 폴리(9-비닐카바졸) (Sigma Aldrich); CdSe/ZnS 양자점 파우더 (Zeus, CZO-530); SU-8 (MicroChem, SU-8 3025); 에코플렉스 (Smooth on, Ecoflex 0030); PDMS (Dow Corning, Sylgard 184); 및 갈린스탄 (Rotometals).

[0064] 한편 하기 실시예에서 사용된 장비의 재원은 하기와 같다:

[0065] 마스크 얼라이너 (MIDAS system, MDA-400M); 스핀-코터 (Laurell, WS-650); 반응성 이온 에칭기 (JVac, JVRIE-

8M); 및 E-빔 증발기 (Korea Vacuum Tech, KVE-T4065).

[0066] 실시예 1. 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조 방법

[0067] (1) 산화몰리브덴(MoO_3) 용액의 합성:

[0068] 0.5 g의 몰리브덴 분말을 10 ml의 에탄올에 분산시켰다. 10분간 교반한 후, 1 ml의 35% 과산화수소 용액을 첨가한 후 24시간 동안 교반하였다. 그 후, 만들어진 산화몰리브덴 용액을 에탄올과 1:7 v/v 비율로 혼합시켰다.

[0069] (2) 산화아연(ZnO) 용액의 합성:

[0070] 1.23 g의 아세트산 아연 2수화물(zinc acetate dehydrate)을 55 ml의 메탄올에 용해시켰다. 그 후 용액을 60 °C로 가열시켰다. 0.48 g의 수산화칼륨을 25 ml의 메탄올에 용해시킨 후, 앞서 제조한 용액에 60 °C 에서 30분간 주입하였다. 주입이 완료된 후, 60 °C 에서 2시간 동안 유지하여 반응을 진행시켰다. 상기 제조된 ZnO 나노입자 용액 10 ml에 20 ml의 헥산과 5 ml의 이소프로필알콜을 첨가한 후, 2000 rpm에서 15 분간 원심 분리하였다. 상청액을 제거한 후, 10 ml의 메탄올을 첨가한 후 20 ml의 헥산과 5 ml의 이소프로필알콜을 첨가한 후, 4000 rpm에서 15분 원심분리하였다. 최종적으로 얻어낸 침전물에 2 ml의 부탄올을 넣어 분산시켰다.

[0071] (3) 기판 및 전극 준비:

[0072] 옥타데실트리클로로실란(Octadecyltrichlorosilane, OTS) 및 헥산을 1 v/v%로 혼합한 용액에 글래스를 30분간 담지하였다. 그 후 클로로포름과 이소프로필알콜로 순차적으로 세척하였다. OTS 처리된 글래스 상에 NOA63을 4000 rpm에 40초간 스핀-코팅한 후, 365 nm UV 램프를 사용해 40분 이상 경화하였다. 코팅된 NOA63 기판 위에 5 nm/60 nm의 Cr/Au를 각각 e-빔 증발기를 사용하여 증착시켰다. 투명전극을 형성하기 위해 포토리스그래피 공정을 사용하였다. 포토레지스트 코팅 조건은 4000 rpm, 40초, 110 °C 에서 1분간 어닐링을 진행시키는 조건이었으며, 365 nm UV의 조사 시간은 8초였다. 그리드 패턴을 전사 한 후, 현상액(developer)과 에천트(etchant)를 사용하여 Cr/Au 필름을 그리드 형태로 제작하였다. 제작된 그리드 패턴은 50 sccm, 60 W 조건에서 O_2 이온작용에칭(reactive-ion etching)을 사용하여 표면처리 하였다. 그 후, 1 wt%의 3-(아미노프로필)트리에톡시실란 용액에 20분간 담지하였다. 그 이후에, 5 wt%의 에틸렌글리콜이 도핑된 PEDOT:PSS를 2000 rpm에 1분간 스핀-코팅한 후, 110 °C에서 20분 경화하였다. 제작된 PEDOT:PSS 필름의 전극 범위를 제한하기 위해 Ag를 증착한 후, 포토리스그래피 공정을 통해 패터닝하였다. Ag의 에칭은 질산 (65 wt%), 인산 (85 wt%), 아세트산 (99.5 wt%), 증류수를 1:16:16:2의 부피비로 혼합한 용액을 사용하였다. PEDOT:PSS의 식각은 20 sccm, 100 W 조건에서 O_2 이온작용에칭을 진행하였다. 최종적으로 이소프로필 알코올로 세척한 후, 110 °C에서 20분간 건조시켰다.

[0073] (4) LED 제작

[0074] 상기 제작한 PEDOT:PSS 전극 상에 산화몰리브덴 용액을 스핀-코팅(이하 모든 스핀 코팅 조건은 별다른 언급이 없는 한 4000 rpm에서 40초간 수행하였으며, 이하 코팅은 모두 스핀-코팅으로 수행하였음)한 후, 60 °C에서 10분간 어닐링하였다. 그 후, 클로로벤젠에 10 mg/ml로 녹인 폴리 (9-비닐카바졸)을 스핀-코팅한 후, 110 °C에서 10분간 어닐링하였다. 다음으로 발광층인 CdSe/ZnS 양자점을 옥탄에 20 mg/ml의 농도로 분산시킨 후, 스핀-코팅하였다. 그후 110 °C에서 10분간 어닐링하였다. 최종적으로 ZnO 용액을 코팅한 후, 110 °C에서 20분간 어닐링하였다. 그 후, 새도우 마스크를 사용하여 Al/Au 전극을 120 nm/100 nm 증착 한 후, 전극 보호를 위해 Cr/Au를 10 nm/100 nm 증착시켰다. LED의 보호를 위해 SU-8(3025)를 SU-8 신너와 1:2 비율로 희석시킨 후 LED에 코팅시켰다. 120 °C에서 5분간 어닐링 하고, UV를 8초간 가한 후, 다시 80 °C에서 1분간 어닐링하였다. 그 후, 반응하지 않은 SU-8은 현상액을 사용하여 제거하였다.

[0075] (5) 양자점 발광 다이오드 어레이의 제조

[0076] LED를 매트릭스 형태로 연결하기 위해서 로우 라인과 컬럼 라인을 형성시켰다. 상기 두 라인은 쇼트가 나지 않기 위해서 서로 연결되지 않도록 제조에 주의를 기울였다. 구체적으로, 상기 (4)에서 제작한 LED 어레이의 LED 이외의 부분을 제거하여 LED 픽셀만을 글래스 상에 남겼다. 새도우 마스크를 덮고 갈린스탄을 스프레이 방식으로 LED 어레이 상에 적용시켜 액체 금속 라인(liquid metal line)으로서 갈린스탄을 사용하여 로우 라인을 형성시켰다. 그 후, 폴리디메틸실록산의 프리폴리머와 경화제를 중량비로 20 대 1로 혼합하여 준비한 후, 준비된 폴리디메틸실록산과 에코플렉스를 중량비로 4 대 1로 혼합하여 엘라스토머를 제작하였다. 준비된 엘라스토머를 LED 어레이와 액체 금속 라인 상에 부어준 후, 60 °C에서 40분간 경화시켰다. 엘라스토머를 글래스에서 떼어내면 자동적으로 어레이가 같이 엘라스토머 상으로 이동한다. 컬럼 라인을 형성시키기 위해 반대쪽 전극에 액체

금속을 쌓아준 후, 엘라스토머를 얇게 도포하여 로우 라인을 밀봉시키고, 반대 전극은 드러날 정도로 스핀-코팅하여 다시 경화시켰다. 최종적으로, 로우 라인에 수직하면서 발광 다이오드가 전기적으로 연결되도록 컬럼 라인을 새도우 마스크를 사용해 다시 스프레이 시켜 형성시키고, 엘라스토머로 밀봉시켜 양자점 발광 다이오드 어레이를 완성하였다.

[0077] **실시예 2. 굽힘 가능한 어레이 기판과 전극 특성 분석**

[0078] 단단한 NOA63 아일랜드를 엘라스토머로 감싸 신축 가능한 구조를 제작하였으며 그 모식도를 도 3의 a에 나타내었다. 폴리디메틸실록산의 프리폴리머와 경화제를 중량비로 20 대 1로 혼합하여 폴리디메틸실록산을 준비한 후, 준비된 폴리디메틸실록산과 에코플렉스를 중량비로 4 대 1로 혼합하여 엘라스토머를 제작하였다. 해당 구조의 최적화를 위해 계산을 수행하였다. 아일랜드 부분은 늘어나지 않기 때문에 모든 스트레인은 엘라스토머 상에 가해지게 된다. 단위 셀의 크기(10)가 4 mm, 아일랜드의 크기가 2.73 mm 일 때 50 %의 스트레인을 가해주면 엘라스토머에 약 157 %의 스트레인이 가해졌다. 이는 도 3의 b에 나타난 엘라스토머의 스트레인 한계치와 비교하여 적합함을 알 수 있었다. 또한, LED 소자를 커버하기 위한 엘라스토머는 투명해야 한다. 도 3의 c에 나타난 에코플렉스는 투명도가 떨어져 사용이 부적합함을 확인할 수 있었다. 최종적으로, PDMS와 에코플렉스를 섞은 엘라스토머를 사용함으로써 투명도와 신축이라는 두 가지 특성을 최적화 할 수 있었다. 도 3의 d에는 LED 전극의 투명도를 비교하였다. 기존에 주로 사용되던 ITO 전극은 전도성이 높으나 휨 등의 변형에 깨지는 취약한 성질을 나타내었다. 이를 개선하고자, PEDOT:PSS(PH1000)에 에틸렌글리콜을 5 wt%로 도핑하고 Au 그리드 상에 코팅하여 투명전극을 제작하였다. 제작된 투명전극은 전도성 측면이나 투명도에서 ITO와 유사한 성능을 나타내었다. 도 3의 f에서 NOA63, 글래스 기판 상의 제작한 전극과 ITO 전극에 대해 전압에 대한 면적당 휘도를 나타내었다. 제작한 전극은 두가지 기판 (NOA63, 글래스) 위에서 모두 ITO와 유사한 성능을 나타내었다.

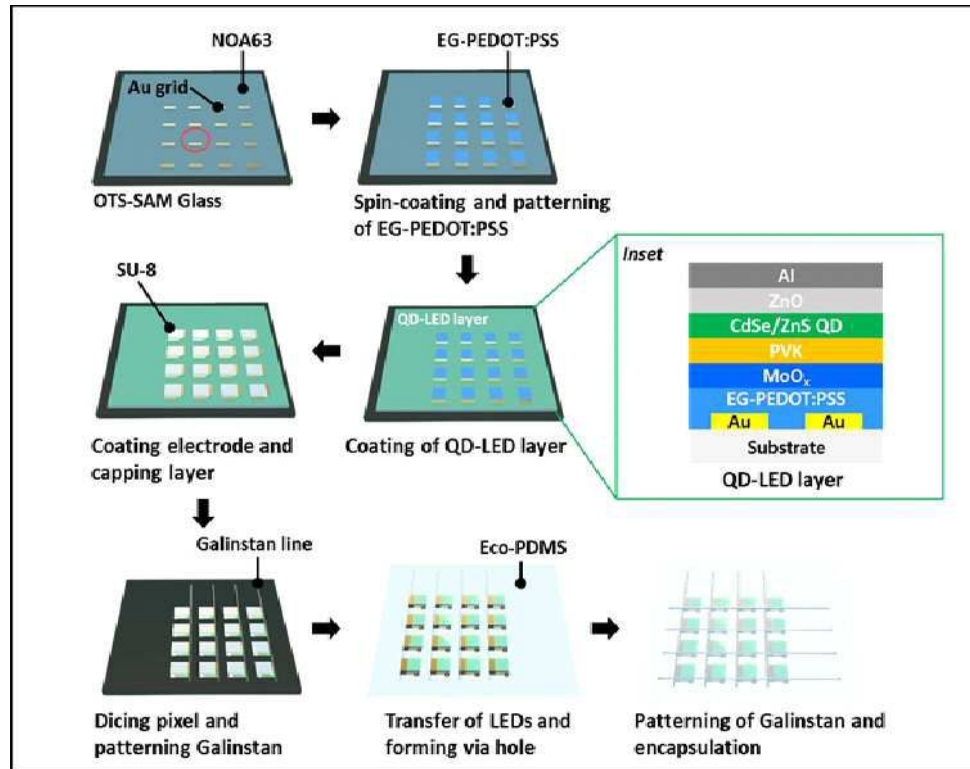
[0079] **실시예 3. 굽힘 상태에서의 기계적 특성 분석 및 전기적 연결성 평가**

[0080] 상기 설계했던 굽힘 가능한 기판 디자인이 적합한지 실제 테스트와 시뮬레이션을 수행한 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. LED를 켜 상태에서 단방향 50 %, 양방향 30 %로 신장시켰고, 신장시킨 후에도 점등이 잘 되는 것을 확인하였다. 도 4의 c, d 및 e에서는 밝기를 측정하여 신장시키는 중의 밝기의 변화정도를 확인하였다. 밝기의 변화량이 0에 가까울수록 변화가 없음을 의미한다. 단방향 50 %까지는 일정한 밝기를 유지하였고, 40 %에서 10000회 반복 시에도 밝기가 유지됨을 확인하였다. 또한 양방향 30 %의 스트레인에서도 밝기의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 추가적으로, 도 4f에서 굽힘이 아닌 다양한 변형에서도 소자가 안정적으로 구동함을 확인할 수 있었다.

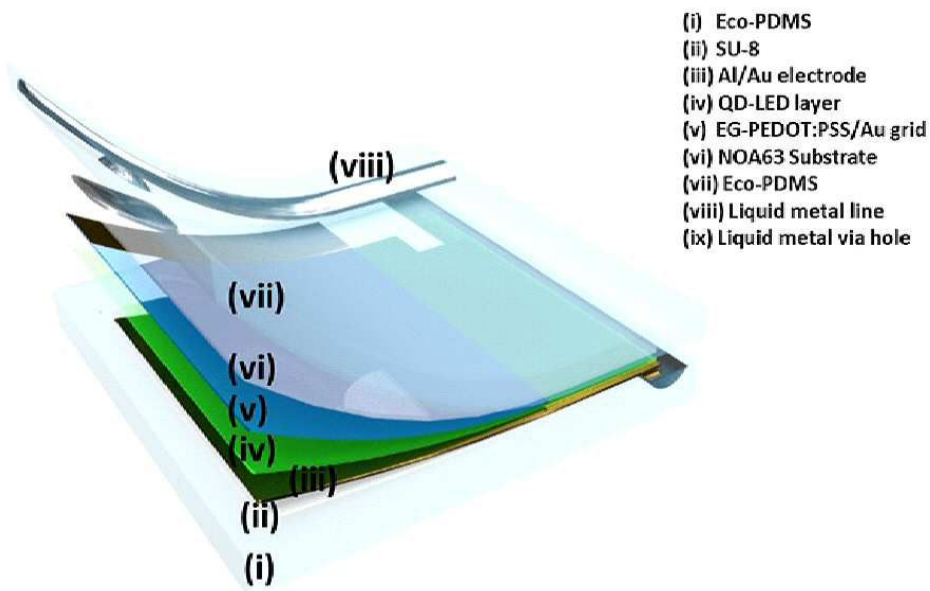
[0082] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구 범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

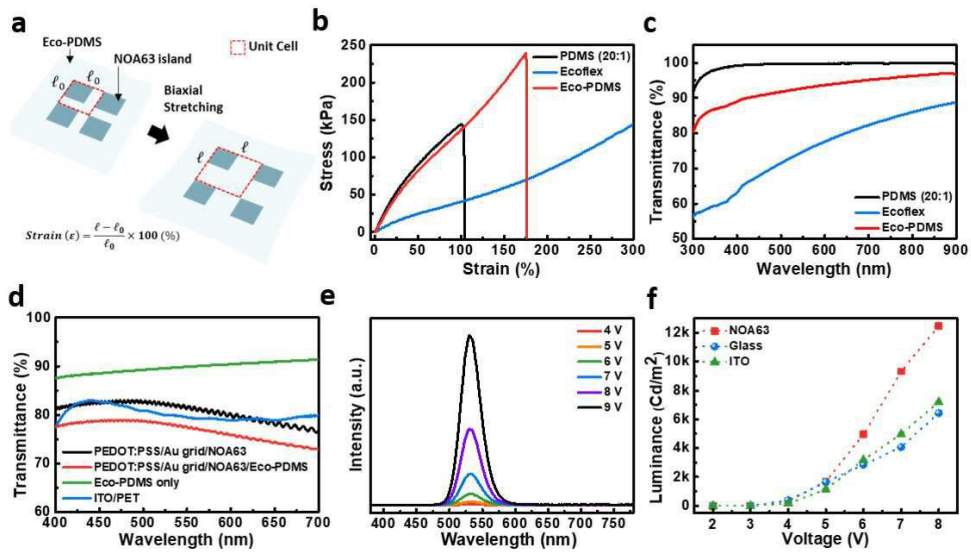
도면1



도면2



도면3



도면4

