

플렉시블 OLED 소자 제작을 위한 접합층 특성 연구

문철희[†]

호서대학교 반도체공학과

(2023년 07월 07일 접수, 2023년 08월 01일 수정, 2023년 08월 04일 채택)

Characteristics of the Adhesion Layer for the Flexible Organic Light Emitting Diodes

Cheol-Hee Moon[†]

Department of Semiconductor Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

(Received July 07, 2023, Revised August 01, 2023; Accepted August 04, 2023)

요약 : OLED 소자를 용액공정으로 제작함에 있어 음극 전극의 용액공정화가 기술적인 난제이므로 별도의 기판에 음극 전극을 형성하고 PEI 층을 접합층으로 사용하여 이를 다른 기판의 소자와 물리적, 전기적으로 연결하는 연구를 진행하였다. PEI 용액의 농도, PEI 층의 두께 및 첨가제 혼합 등을 변수로 하였으며 접착력 측정기와 EOD 소자 제작을 통하여 특성을 확인한 결과는 다음과 같다. PEI 용액의 농도가 높을수록 접착 강도가 증가하였으나 막 두께의 증가로 전류 밀도가 감소하였다. 0.1 wt% PEI 용액에 첨가제로서 조비톨과 PEG를 혼합한 결과 PEG를 0.5 wt%의 농도로 혼합한 조건에서 900 mA/cm²의 최대 전류 밀도를 얻었으며 양호한 접착 상태와 소자의 점등도 확인되었다.

Abstract: To fabricate all-solution-processed flexible Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), we demonstrated a bonding technology using a polyethyleneimine (PEI) as an adhesion layer between the two substrates. As the adhesion layer requires not only a high adhesion strength, but also a high current density, we have tried to find out the optimum condition which meets the two requirements at the same time by changing experimental factors such as PEI concentration, thickness of the layer and by mixing some additives into the PEI. The adhesion strength and the electrical current density were investigated by tensile tests and electron only device (EOD) experiments, respectively. The results showed that at higher PEI concentration the adhesion strength showed higher value, but the electrical current through the PEI layer decreased rapidly due to the increased PEI layer thickness. We added Sorbitol and PolyEthyleneGlycohol (PEG) into the 0.1 wt% PEI solution to enhance the adhesion and electrical properties. With the addition of the 0.5 wt% PEG into the 0.1 wt% PEI solution, the device showed an electrical current density of 900 mA/cm² and a good adhesion characteristic also. These data demonstrated the possibility of fabricating all-solution-processed OLEDs using two-substrate bonding technology with the PEI layer as an adhesion layer.

Keywords: Adhesion layer, Flexible, OLED, Current density, Solution process

[†] Corresponding author: Cheol-Hee Moon (chmoon@hoseo.edu)

1. 서론

고 OLED(Organic light emitting diodes)는 색상이 우수하며 낮은 전압에서 구동이 가능하고 구성층이 얇으므로 픽셀을 미세하게 제작하는 것이 용이하다는 장점이 있어 이미 스마트폰, 고화질 TV 등에 필수적인 요소로 활용되어지고 있다. OLED는 또한 구성 층의 성분이 유기물을 바탕으로 하고 있으므로 유연 기판에 제작하여 플렉시블, 롤러블, 스트레처블 등의 유연한 형태로 제품화할 수 있어 향후 유연한 평판원, 의류부착형 디스플레이, 다양한 형태의 유연 소자, 생활밀착형 메시지 소자 등에 적용될 것으로 기대되고 있다. 이러한 새로운 적용분야에 있어서는 OLED의 고정세, 고화질 등의 특성보다는 저가로 대량 생산할 수 있는 기술이 요구된다. 현재 OLED 소자 제작은 진공에서 증착하는 방법으로 대부분의 공정이 이루어지고 있는데 이는 고가의 장비를 필요로 하며 공정 시간이 오래 소요되므로 연구자들은 오래 전부터 용액공정을 이용한 제조공정 개발에 노력을 기울여왔다. 그 결과로서 대부분의 층을 용액공정으로 효과적으로 대체하는 데 긍정적인 결론이 도출되고 있지만 아직까지도 음극을 용액공정화하는 것에 대해서는 기술적인 난제들이 많이 남아있다. 음극의 용액공정화에 있어서는 알루미늄 잉크, 은 페이스트 등을 활용한 연구 결과들이 많이 알려지고 있으나[1,2] 다음과 같은 문제점들을 해결하지 못하고 있다. 첫째로 음극을 패턴 형태로 제작해야 하는데 여기에 대한 해답이 나오지 못하고 있다. 먼저, 스크린 프린팅 방식으로 패턴을 형성하는 경우 접촉식 인쇄 방식이므로 인쇄 과정에서 하부 막을 물리적으로 손상시킨다는 점이다. 그렇다고 비접촉 방식인 스핀 코팅이나 잉크젯으로 제작하는 경우에는 점도가 낮은 재료의 특성상 패턴 형성 자체가 어려우며 용액 내의 용매가 하부 층으로 침투하는 것을 막기 어렵다[3]. 둘째는 패턴을 형성한다 하더라도 음극 용액 내에 포함된 유기용매들이 하부 층을 침식하여 용액 간에 혼합되는 현상에 대한 대책이 없다. 이는 음극뿐만 아니라 OLED를 구성하는 기능층인 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 순서적으로 용액공정으로 형성하는 과정에서도 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 근본적인 문제점이다. 셋째로는, 스크린 인쇄에 사용하는 재료의 형태인 페이스트는 고온에서 열처리를 필요 하므로 OLED를 이루는 유기 박막이 결정화하거나 열적 손상을 입는 문제가 있어 OLED 유기 소재 선정에 있어서 많은 제약이 따르게 된다[4]. 이상의 문제점들을 모두 해결하는 솔루션은 아직까지 나오지 않고 있지만 이와 관련성이 있는 연구 결과들은 여기저기에서 찾을 수 있다. 용액공정으로 OLED 소자의 층을 제작하는 경우 여러 가지 목적으로 중간층을 도입하게 되는데, 중간층이 전체 소자 특성에 미치는 영향에 대해서는 여러 가지 연구결과가 알려져 있다. Li 등[5,6]은 인접하는 층간에 유기 용제가 상호

침투하는 것을 방지하는 목적으로 100 nm 두께의 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) 코팅층에 수용성 고분자인 폴리비닐알코올(PVA)을 혼합하였는데 이로 인하여 전자의 이동도가 감소하므로 여기에 에틸렌글리콜(EG), 디메틸설폭사이드(DSMO) 등의 조용제를 사용하여 전기 전도도를 높이는 연구 결과도 발표한 바 있다. 전기전도도가 개선된 원인에 대해서는 EG, DSMO는 조용제로서 혼합용액 내 입자의 분산도를 조절하여 분산 입자의 크기와 표면적을 달리함으로써 입자 사이의 연결을 개선하는 것으로 해석하고 있다. Yang 등[7]은 유연전자소자를 제작함에 있어 PEDOT:PSS에 D-조비톨을 용액의 형태로 혼합하거나 별도의 층으로 증착하여 접착력과 함께 10² S/cm의 전기전도도를 얻었다고 발표했다. 이들은 PEDOT:PSS 층은 전기적인 특성을 부여하며 10 nm의 두께로 그 위에 증착한 D-조비톨층이 접착 특성을 부여하는 것으로 설명하였다. Liu[8]의 경우 ITO 재질의 양극과 알루미늄 재질의 음극을 페트 필름에 미리 형성해 놓고, 라미네이션 공정을 통해 두 개의 필름을 접착하는 방식으로 OLED를 제작하였으며, 그 결과 음극을 진공 증착공정으로 제작한 OLED와 비슷한 효율을 얻었다고 보고하였다. 하지만 이들은 Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 단면 소자를 대상으로 용액공정화를 시도함으로써 마지막 공정인 음극 용액이 하부 소자를 화학적으로 침식하는 문제를 근본적으로 해결하지 못하고 있다. 따라서 아직까지도 용액공정을 이용한 OLED 소자는 상용화되지 못하고 있는 상황이다. 우리 연구팀에서는 이를 해결할 수 있는 새로운 방법으로서 PEI에 조비톨을 혼합하여 중간층으로 사용함으로써 접합 소자의 형태로 소자를 제작하였고 소자의 점등을 성공적으로 수행한 결과를 발표한 바 있다[9]. 이 연구에서는 Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같이 별도의 기판에 음극 패턴을 먼저 형성하고 이를 고온의 열처리를 통하여 용매를 완전히 제거한 상태에서 하부 기판과 접합함으로써, 하부 층의 물리적 손상 없이 안정적인 음극 패턴을 얻을 수 있었다. 이와 같은 접합소자의 경우에는 두 기판 사이에 물리적인 접촉은 물론 전기적인 접촉도 완벽하게 이루어져야 하는데 본

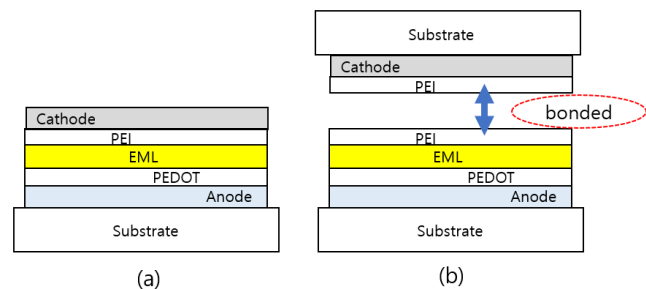


Figure 1. Comparison of the device manufacturing technologies for the all-solution-processed OLED. (a) Conventional. (b) Proposed.

연구에서는 두 가지 특성을 동시에 만족시킬 수 있는 접착층의 특성을 개선하는 것을 목적으로 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 계면에서의 접착

두 기판을 접착함에 있어 가장 큰 걸림돌은 표면조도이다. 일반적으로 유리 기판의 표면조도는 수 Å이며 플라스틱 기판의 경우는 표면처리방법에 따라 수십 Å에서 수백 Å까지 크게 달라진다. 이와 같은 마이크로한 범위에서의 특성만 본다면 표면조도가 작은 유리 기판이 접착에 있어 유리하다고 볼 수 있겠지만 실제로는 열 응력, 기계적인 응력 등에 의하여 이보다 더 큰 매크로한 범위에서의 굴곡(warping)이 존재한다. 따라서 유리, 금속 등을 접착하는 경우에는 딱딱한 표면특성과 굴곡으로 인하여 계면에서 큰 틈이 존재하여 접착에 걸림돌로 작용한다. 이를 해결하려면 두 개의 표면 사이에 접착층을 두껍게 배치하여 이들의 형태 변형에 의하여 계면에서의 틈을 커버해야 한다. 반면에 플라스틱의 경우에는 재료가 유연하므로 적당한 압력을 가하면 계면에서의 미세한 굴곡에 대하여 형태를 변형하여 완벽한 밀착이 이루어지므로 접착층의 두께가 얇더라도 계면에서의 접착특성을 얻을 수 있다.

2.2. 접착층의 물리적인 특성

접착이란 2개의 물체(면)가 화학적인 힘이나 물리적인 힘에 의해 일체화되는 것을 뜻한다. 접착을 위해서는 양쪽 면을 일체화할 수 있는 접착제가 필요하다. 우리의 경우 물리적인 접착이 아닌 화학적인 접착이 이루어져야 하는데 이때 작용하는 힘은 분자상호 간의 인력인 반데르발스 힘과 수소결합이다. 접착계면에 화학결합이 형성되기 위해서는 접착제가 양쪽 면에 고루 묻어야 하는데 이를 ‘젖음성(wetting)’이라 하고 이를 평가함에 있어서는 ‘접촉각이 낮은’ 특성으로 나타난다. 젖음성을 개선하기 위해서는 물체의 표면을 깨끗하게 세정해야 하며 플라즈마 클리닝 등으로 표면개질을 해주기도 한다. Fig. 2는 기판에 액체를 떨어뜨렸을 때의 모습으로서 액체에는 3가지 힘이 작용한다. 액체방울 자체의 질량에 해당하는 만큼의 중력과 액체를 구성하는 분자 자신들끼리 작용하는 응집력인 표면장력, 그리고 액체와 고체 표면에서 작용하는 표면에너지이다. 물질의 평형상태는 가장 낮은 에너지 상태에 해당하며 따라서 표면장력은 단위면적당 표면에너지를 가장 낮게 하려는 작용에서 비롯된다고 할 수 있다. 분자 간에 작용하는 인력이 큰 물질일수록 표면장력이 크다. 예를 들어, 물은 분자 사이에 수소결합이 작용하므로 표면장력이 크다. 20°C에서 알코올, 비눗물, 글리세린, 물, 수은의 표면장력은 각각 22, 25, 63, 73, 465 N/m이다. 기판의 표면에너지는 기판의 종류에 따라 달라지는데 테프론, 실리콘, 폴리에틸렌, 유리,

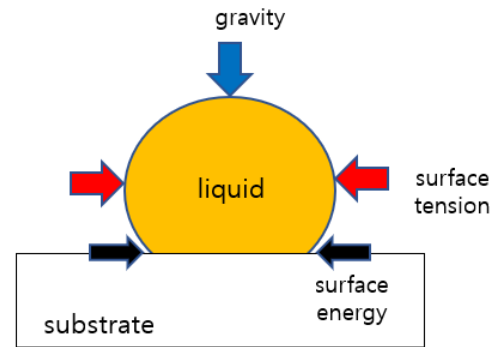


Figure 2. Equilibrium condition of the liquid droplet on the solid substrate surface.

알루미늄의 표면에너지는 각각 18, 24, 31, 290, 1,200 mN/m이다. 기판의 표면에너지가 접착제의 표면에너지보다 커야 접착제가 기판의 표면을 적절히 적셔(즉 낮은 접촉각) 접착이 잘 된다. 이는 전체 시스템의 에너지의 총 합을 낮추는 방향으로 평형이 이루어지므로 에너지가 높은 표면의 면적을 줄이려고 하기 때문이다. 예를 들어, 수면에 떨어뜨린 기름방울이 금방 퍼지는 것은 물의 표면장력이 기름의 표면장력보다 커서 기름층이 물의 표면장력에 의해 잡아늘여지기 때문이다. 또한 어떤 종류의 물질이 액체에 녹으면, 그 액체의 표면장력이 작아질 수 있다. 비누를 물에 녹였을 때가 대표적 예이며, 이런 종류의 물질을 표면활성물질이라고 한다. Fig. 1에서 액체에 해당하는 것이 접착제로서 이는 양쪽의 기판에 잘 퍼진 상태에서 접착력을 발휘해야 하는데 이를 위해서는 접착력이 우수한 고분자를 선택하는 것이 중요하다. 접착제에는 무기 접착제와 유기 접착제가 있는데 우리 실험에서 사용하는 유기 접착제는 합성수지계로서 여기에는 페놀계, 불포화 폴리에스테르계, 에폭시계 등의 열경화성 수지와, 초산 비닐계, 폴리비닐알콜계, 염화비닐계, 폴리아미드계, 폴리에틸렌계 등의 열가소성 수지가 있다. 본 연구의 경우에는 접착층의 두께를 매우 얇게 하는 것이 필수적이므로 기판의 표면에너지는 높이고 접착제는 점도를 낮춰서 표면장력을 줄이는 것이 중요하다. 기판의 표면에너지를 높이기 위해서는 금속, 플라스틱 기판의 경우에는 경화를 억제하는 비활성물질의 특성을 가지고 있으므로 대기압 플라즈마 처리 혹은 프라이머를 사용하여 표면을 활성화시키는 방법을 사용한다. 접착제의 표면장력을 줄이기 위해서는 합성수지를 표면장력이 낮은 알콜 계통의 용매에 용해하여 저점도 용액의 형태로 스프인 코팅하는 것이 기본적인 접근 방법이다. 또한 접착특성을 높이기 위하여 접착제의 경화제 역할을 하는 액티베이터나 경화속도를 높이는 가속제를 첨가하기도 한다.

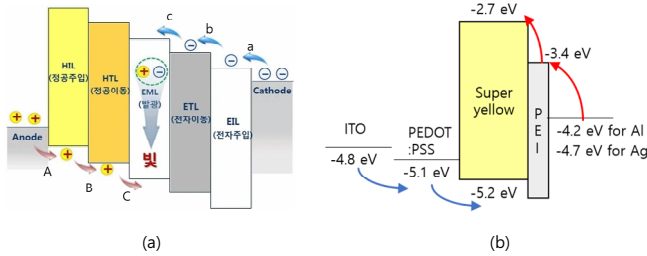


Figure 3. Energy diagram between each of the layers in an OLED device. (a) Full scheme. (b) In this study.

2.3. 접합층의 전기적인 특성

Fig. 3(a)는 일반적인 OLED 소자의 층 구성을 나타낸 것으로서 양극을 통하여 주입된 정공과 음극을 통하여 주입된 전자가 발광층(EML)에서 만나 재결합하는 과정에서 그 에너지 차이에 해당하는 전자기파를 방출하는 원리이다. Fig. 3(a)에서 보듯이 양극은 HOMO 레벨을 통하여 정공이 이동하므로 일함수가 큰 물질이 필요하며 음극은 LUMO 레벨을 통하여 전자가 이동하므로 일함수가 작은 물질이 필요하다. 그림에서 전극과 발광층 사이에 정공 주입층과 전자 주입층을 두는 이유는 다음과 같다. OLED 소자에서 발광층은 유기물이므로 전극에서 전하가 발광층으로 이동할 때 그 계면의 전기적인 접촉은 옴믹 컨택이 아닌 쇼트키 컨택이며, 따라서 전극과 유기물 사이에 일함수 차이가 적어야 낮은 전압에서 전하가 넘어갈 수 있다. 이를 위하여 적절한 일함수를 가지는 층들을 삽입하여 전하의 이동량 (mA/cm^2)을 크게 하는 것이 주입층의 역할이다. Fig. 3(a)에서 주입층과 발광층의 사이에는 수송층을 추가로 두고 있는데 그 첫 번째 이유는 주입층과 발광층의 중간 정도의 일함수를 가지는 물질을 추가함으로써 발광층으로의 전하 주입을 더 용이하게 하기 위함이다(즉, 전압을 낮추는 효과). 두 번째 이유는 수송층을 구성하는 물질을 통하여 라디칼을 안정화시키고 도핑을 통하여 전하를 수송하는 캐리어의 양을 늘리는 역할을 한다. 세 번째는 전자와 정공의 균형을 맞추는 역할을 한다. Fig. 3(a)의 구조에 있어 전극에서 수송층으로 전하가 넘어감에 있어 양극의 경우가 일함수 차이가 더 작은 물질을 사용하고 있으므로 전자에 비하여 정공의 주입 갯수가 더 많은 것이 일반적이다. 또한 정공은 랜덤하게 움직이므로 전자보다 이동도가 낮은 것이 일반적이지만 유기물로 구성된 정공수송층에서는 OH기에 의한 전자의 흡착으로 인해 그 내부에서의 정공의 이동 속도가 전자수송층에서의 전자 이동 속도에 비하여 수백 배 빠른 것으로 알려져 있다. 따라서 정공수송층의 두께를 전자수송층에 비하여 더 두껍게 해서 정공 이동도를 전자와 비슷하게 함으로써 발광층에서 전자-정공의 재결합 효율을 높이는 목적으로도 활용하고 있다. 이와 같이 수송층은 발광층에서 비슷한 수의 정공과 전자가 만나서 재결합할 수

있도록 전하의 이동 속도(즉, 이동 거리)를 조절하고, 경우에 따라서는 반대편의 전극으로부터 소수 캐리어가 넘어오는 것을 막는 전기적인 장벽의 역할도 하므로, OLED 소자에서 발광효율, 수명, 소자의 안정성 등을 위해서 필수적인 구성요소이다. 하지만 우리의 실험에서는 최대한 소자를 단순화하여 최적화 조건을 찾을 수 있도록 Fig. 3(b)과 같이 수송층은 생략하고 주입층만으로 소자를 제작하였다. 이 경우 발광 효율과 소자의 안정성은 나빠지겠지만 접합층의 변경에 따른 결과 변동을 확인하는 데에는 충분할 것으로 사료되며, 소자제작 시간의 감소 및 수송층이 결과에 미치는 영향을 제거할 수 있는 이점이 있다.

Fig. 3(a)에서 언급한 OLED 소자의 유기물 층들은 전기를 통하는 성질이 필수적이므로 전도성 고분자를 사용한다. 1963년 에틸렌이나 프로필렌을 플라스틱으로 중합하는 기술이 노벨화학상을 수상했는데, 동일한 실험 과정에서 촉매의 양을 1천배로 늘리고 요오드 증기로 필름을 산화시킨 결과 플라스틱의 전도도가 천만 배나 증가한 것이 전도성 고분자의 시초이다. 2000년 전도성 고분자인 폴리아세틸렌의 발견으로 또다시 노벨화학상이 주어졌는데, 폴리아세틸렌은 단일결합과 이중결합이 번갈아 연결된 탄소원자로 전기적 전도성을 일으키는 것은 이중결합의 전자들이다. 이중결합에는 1개의 파이결합과 1개의 시그마결합이 존재하는데, 시그마 전자는 각 운동량이 0으로서 전자의 이동도가 낮아 전도성에 기여하지 않지만, 파이전자는 결합 축 둘레의 각운동량이 ± 1 인 전자로서 Fig. 4와 같은 산화 과정을 통하여 전도성에 기여한다. 요오드로 폴리아세틸렌을 산화하는 과정에서 탄소원자에서 한 개의 전자가 없는 정공이 만들어지고 이웃하는 탄소원자로부터 전자가 정공으로 뛰어 들어오고 또 다시 새로운 정공이 만들어지는 과정에서 전자가 이동하는 통로를 형성한다. 즉, 전자가 부족한 홀은 양전하에 해당되고 사슬의 홀과 전자가 이동하며 전류를 발생시키는 것이다. 전도성 고분자는 공유결합에 의해 연결된 단위의 긴 사슬로 이루어진 거대한 분자로서 분산에 의하여 전기 전도도를 나타내지만 결정성이 거의 없고 열가소성을 가지지 않으며 기계적인 특성도 약하다. 유기물이 전기를 전도하는 메커니즘에 대해서는 몇 가지가 알려져 있는데 대표적인 것이 전하교환(charge transfer)이다. 두 개 이상의 분자나 이온이 있는 경우 음의 전하를 가지는 것(electron acceptor)과 양의 전하를 가지는 것(electron donor)이 정전기력에 의하여 서로 끌어당기며 이때 전자와 정공의 이동이 일어난다. 이밖에도 양자터널링 효과, 호핑, 폴라론 형성 등에 의하여 고분자 내에서 전하의 이동이 일어난다. 전도성 고분자의 도핑과정은 화학 반응물을 첨가하여 산화 혹은 환원시켜 전자 또는 정공을 고분자 내의 전도성 궤도로 밀어 넣는 과정으로서 두 가지 방법이 있다. 하나는 화학적인 방법으로서 중합체를 요오드, 브롬과 같은 산화제로 산화(p-도핑)시키는 것이며 드물게는 알카

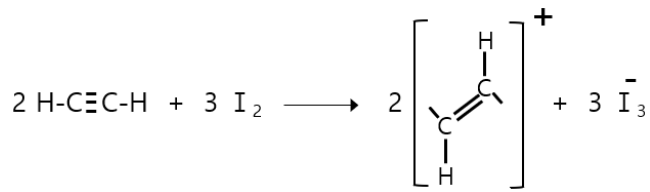


Figure 4. Electrical conduction mechanism of the polyacetylene.

리 금속으로 환원(n-도핑)시키기도 한다. 다른 하나는 전기 화학적인 방법으로 전해질 용액을 이용하여 폴리머 내부로 전자를 추가(n-도핑) 또는 제거(p-도핑)한다. 이와 같은 방법으로 폴리아세틸렌(PAC) 이외에도 많은 고분자들에 게서 전도성이 확인되었는데 이 중에서 특성이 잘 정립된 것은 폴리피롤(PPY), 폴리아닐린(PANI), 폴리파라페닐렌 비닐렌(PPV), 폴리티오펜(PT), PEDOT, 폴리페닐렌설파이드(PPS) 등이 있다. 우리 연구실에서는 앞선 연구에서 조비톨(Sorbitol)을 사용하여 접착 특성과 전기적 특성을 동시에 확보한 결과를 발표했었는데 본 연구에서는 최근에 전자소자에 적용하여 전기적인 특성 개선효과가 보고된 바 있는[10] 폴리에틸렌글리콜(PEG, polyethylene glycol)을 사용하는 실험을 진행하여 조비톨을 사용했을 때와 효과를 비교하고자 한다.

2.4. EOD 소자의 특성

소자 내부의 층 구성을 조절하여 소자에서 정공은 흐르지 않고 전자만이 흐르도록 하는 EOD (Electron only device) 구조에 대해서 다양한 실험결과가 보고되어 왔다[11-13]. 우리 연구에서 Fig. 1(b)와 Fig. 3(b)에서 설명한 구조로 소자를 제작하는 경우 전자와 정공의 밸런스가 맞지 않으므로 이 구조에서 전류 이동도(mA/cm^2)를 측정하면 이는 전자에 의한 전하 이동량과 정공에 의한 전하의 이동량이 혼합된 형태로서 접합층인 PEI 층 고유의 특성인 전류 이동도를 평가할 수 없게 된다. 따라서 Fig. 5에서 설명한 형태로 양쪽 전극을 동일한 알루미늄 증착법으로 제작하는 EOD 구조를 통하여 접합층의 전기적 특성을 확인하고자 한다. 우리 연구에서 사용한 EOD 구조는 Fig. 5(b)에서 보듯이 양극과 PEI 층은 일함수 차이가 매우 크므로 PEI 층으로의 정공 주입은 일어나지 않고 음극에서의 전자 주입만 일어나는 형태이다. 이 경우 전류 이동도(mA/cm^2)는 다음의 요인에 의하여 결정된다. 금속 전극과 유기물층 PEI와의 전기적인 접촉은 옴 접촉이 아닌 쇼트키 접촉이다. 따라서 음극에서 PEI로 전자가 넘어가는 현상(전자 주입)은 일함수 차이를 넘는 전압을 외부에서 인가했을 때 가능해진다. 유기물로 넘어간 전자들은 유기물 층을 통과하는 과정에서 내부 유기물 분자들에 의하여 산란, 흡수 등의 방법으로 전하 이동에 방해받는다. 따라서 유기물을 통과하여 다음 층으로 넘어가는 전자의 양(전류 밀도, mA/cm^2)은 유기물

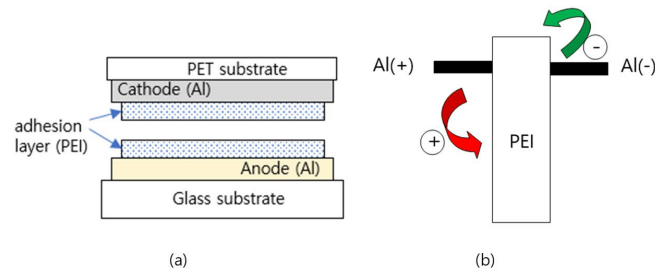


Figure 5. EOD experiment to measure the current density through the adhesion layer. (a) Device structure. (b) Charge transfer characteristics.

층의 전기전도도에 비례하며 층의 두께에 반비례한다. 따라서 본 연구에서는 접착층의 조성 및 두께 등을 달리하면서 이들이 전류 밀도에 미치는 영향을 파악하였다.

3. 실험 방법

접착층의 접착력을 확인하기 위해서는 한 번의 길이가 2.5 cm인 정사각형 형태의 2장의 유리 기판에 각각 동일한 방법으로 접착 용액을 스프인코팅하여 건조되지 않은 상태로 접합한 후 100°C의 핫플레이트 상에서 무거운 물체를 이용하여 열 압착하여 접착력을 부여하였다. 접착 용액은 접착 특성 이외에 전기적인 특성을 필요로 하므로 먼저 Fig. 1(a)에 있는 기능층인 PEDOT:PSS, EML, PEI 층을 대상으로 접착 특성을 확인하였다. 두 장의 유리 기판 사이에 이들을 각각 스프인코팅한 후 열 압착하고 물리적인 접합 특성을 먼저 확인하였다. 또한 타 연구자들의 실험에서 접착력과 전기전도성을 나타낸다고 보고된 조비톨과 폴리에틸렌글리콜을 혼합하는 실험을 진행하여 그 접착력을 비교하였다. 접착력 평가를 위한 소자의 제작 방법은 OPTech 사의 인장 테스터(모델명 WL2100P)를 사용하여 유리 기판이 분리되는 순간의 하중을 측정하였다.

접착층의 전하 이동 특성을 파악하기 위한 목적인 EOD 소자의 제작은 Fig. 5(a)에 나타난 것과 같이 층을 구성하였다. 양극은 유리 기판에 음극은 PET 기판에 형성하여 접착이 용이하도록 제작하였으며, 양쪽 기판에 동일하게 초당 5Å의 성장 속도로 100 nm의 두께로 알루미늄을 증착하였고, 그 위에 PEI 용액을 스프인 코팅 후 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 양쪽에 동일하게 코팅한 PEI층을 접합층으로 활용하여 접합하였고 이를 100°C로 가열된 핫플레이트 위에서 10분 동안 일정한 하중의 물체로 누르면서 열 압착하였다. 제작한 소자는 Keithley사의 파워 서플라이를 이용하여 전류 밀도(mA/cm^2)를 측정하였다.

Fig. 1(b)의 발광소자를 제작하기 위한 기본 절차는 다음과 같다. 2.5 cm × 2.5 cm 크기의 유리 기판 위에 코팅된 ITO를 포토리쓰그래피 방식으로 패터닝하여 양극 패턴을

얻었으며, 이소프로필알콜(IPA)과 아세톤을 이용하여 습식 세정한 후 자외선과 오존 발생 장치를 이용하여 20분 동안 건식으로 세정하여 기판의 표면을 클리닝하였다. 그 위에 정공 주입층 형성을 위해 제품명이 AI 4083인 CLEVIOS사의 PEDOT:PSS 용액을 4,000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하였으며 이를 핫플레이트에서 180°C, 20분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 발광층의 형성은 머크사의 Super Yellow를 1,500 rpm에서 30초 동안 코팅한 후 핫플레이트에서 80°C, 10분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 전자 주입층인 PEI는 6,000 rpm에서 60초 동안 스핀코팅한 후 핫플레이트에서 100°C, 10분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 음극 기판의 경우에는 알루미늄이 증착되어있는 PET 기판을 사용하였고, 그 위에는 양극 기판의 경우와 동일한 방식으로 PEI 용액을 스핀 코팅 후 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 양쪽에 동일하게 코팅한 PEI층을 접착층으로 활용하여 접합하였고 이를 100°C로 가열된 핫플레이트 위에서 10분 동안 일정한 하중의 물체로 누르면서 열압착하였다.

4. 실험 결과

4.1. PEI 농도 변경실험

OLED 소자에서 일반적인 PEDOT:PSS, EML, PEI 층의 두께는 각각 40 nm, 80 nm, 10 nm로서 PEDOT:PSS 층과 EML 층의 경우 PEI 층에 비해 두께가 두꺼워서 상대적으로 접착력을 얻기에 용이한 측면이 있다. 하지만 PEDOT:PSS 층은 건조 온도가 200°C로 높아서 발광층 코팅 이후에 접착층으로 사용하는 과정에서 발광층이 열화되는 문제가 있으며, EML 층의 경우에는 점성은 있지만 발광특성을 저하시키지 않는 온도인 100°C 이하에서는 접착력이 얻어지지 않았다. 이에 비하여 PEI 층의 경우에는 두께는 얇지만 접착력이 3개 층 중에서 가장 나은 것으로 판단되어 이를 접착층으로 사용하는 것으로 결정하였다. PEI 용액은 시그마 알드리치사의 제품으로서 분자량이 60,000이며 물에 1:1로 혼합된 상태의 것을 구입하였으며 이를 1-프로판올로 희석하여 40°C의 핫플레이트에서 6시간 동안 교반하여 사용하였다. PEI와 물이 1:1로 혼합된 구입품의 상태는 점도와 점성이 매우 높은 끈적이는 액체 상태로서 이를 1-프로판올에 희석하여 용액으로 제조하였을 때 5% 이상에서는 점도가 너무 높아서 스핀 코팅 시에 고르게 펼쳐지지 않는 현상이 관찰되었다. 용액공정으로 OLED 소자를 만들 때에는 PEI 0.1%로 제작하고 있으므로 접착층으로서의 PEI 용액의 농도는 Table 1에서 보듯이 0.1~5% 범위 내에서 변경하여 접착력과 전기 특성을 비교하였다. 접착력은 PEI 용액의 농도가 1%인 경우 0.1 kg/cm²의 값을 얻었는데 이 경우에는 2개 기판의 접착 특성이 안정적이지 않았으며(외력에 의하여 쉽게 떨어짐), PEI 용액의 농도가 5%인 경우는

0.2~0.3 kg/cm²의 값을 얻었고 접착 특성이 안정적임을 알 수 있었다. 하지만, 앞에서 설명한 용액공정으로 소자를 제작할 때의 조건인 PEI 0.1%에서는 접착력이 얻어지지 않았는데 여기에 대해서는 다음과 같이 설명할 수 있다. PEI 0.1% 용액으로 전자 주입층을 형성하는 경우 그 두께는 10 nm 정도인 것으로 알려져 있는데[14] 이는 수십 개의 원자층에 해당하는 매우 얇은 두께로서 막의 두께가 너무 얇아 물리적인 접촉이 완전하지 못한 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 유리의 표면 조도(Ra)는 3 Å 정도이며, 플라스틱 필름의 경우에는 10~100 Å로 알려져 있는데 이는 미시적인 표면 조도를 의미하는 것이며 실제로는 거시적인 휨(대표적인 경우가 warpage임)이 존재하므로 유리 기판과 같이 딱딱한 표면이 마주하는 경우에는 두개의 표면 사이에 존재하는 틈을 메꾸기 위하여 두꺼운 접착층을 필요로 한다. 이에 비하여 한쪽 또는 양쪽의 표면이 플라스틱 기판인 경우에는 플라스틱의 유연한 특성으로 인하여 그 틈을 메꿀 수 있으므로 접착에 있어서 유리하다고 볼 수 있다. 하지만 이러한 경우에도 접착층의 두께가 얇은 것은 분명히 불안정한 요인으로 작용한다. Fig. 6은 이와 같은 상황에 대하여 비교 설명한 것이다. 여기서 A는 하부 코팅층이며 B는 접착층을 의미한다. 같은 두께의 층이라 하더라도 Fig. 6(a)와 같이 단면 소자로 제작하는 경우에는 외력 F가 가해지더라도 A, B층이 유리 기판의 변형을 그대로 따라서 변형되므로 스트레스가 발생하지 않는다. (b)는 유리 기판 두 장을 접착층 B를 이용하여 접착하는 경우로서 유리 기판의 표면에 열, 외력 등에 의한 굴곡이 존재하는 경우 접착층 B의 두께가 얇으면 물리적으로 완벽한 접촉이 이루어지지 않으며 이는 두 기판의 분리로 이어지고 전기적인 접촉이 불량함은 또한 당연한 일이다. (c)는 한 쪽 기판을 유연한 PET 기판을 사용하는 경우이다. 이 경우에는 PET 기판의 유연한 특성으로 인하여 유리 기판에 존재하는 굴곡에 맞춰 접착이 이루어지므로 두 기판 사이에 틈은 접착층에 의해 메꾸어질 수 있다. 하지만 PET 기판의 유연한 특성으로 인하여 접착층의 일부가 더 많이 늘리어서 두 기판이 직접 맞닿는 부위가 발생한다면 이는 전기적인 접촉에 있어 오픈 콘택을 의미하므로 이 부분으로 전류가 다량 흘러 쇼트에 의한 스파크를 발생시키고 소자가 파괴된다. 또한 (c)의 경우에는 물리적인 접촉에 있어서도 상부 PET 기판이 어느 정도의 강성을 가지고 있으므로 상부의 PET기판에 외력 F가 가해지는 경우 접착층 B는 두 기판에 사이에 발생하는 변위에 동시에 대응할 수 없어 접착층 B에서 파괴가 일어날 수 있다. 이와 같은 이유로 인하여 전기 특성을 확인하기 위한 실험은 Fig. 5(a)의 EOD 소자 구조를 기본으로 하되 접착층 위에 Al을 증착하여 음극으로 사용하는 변형 구조(즉, Fig. 6(a)에 해당)를 이용하였다. 그 결과에 의하면 PEI 0.1%에서는 1,000 mA/cm²의 전류밀도를 보였으나 0.5%에서는 50 mA/cm²로 급격히 감소하였고 그 이상의 농도에서

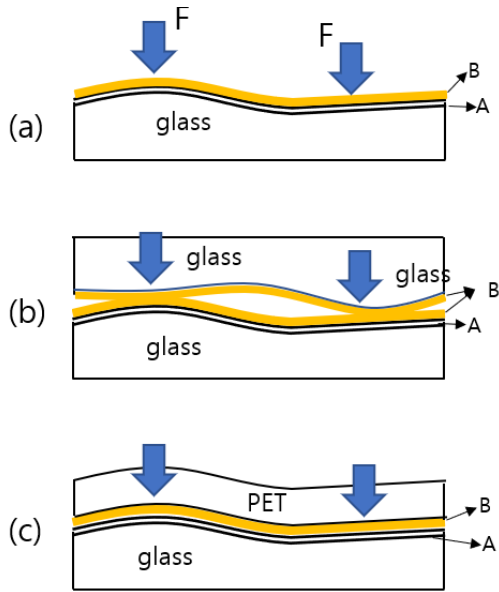


Figure 6. Comparison of the deformation of the interlayer for the three different cases. (a) On the single substrate. (b) Between two glass substrates. (c) Between glass and PET substrates.

는 전류가 흐르지 않았다. 이는 PEI층을 접착층으로 활용하기 위해서는 기존 조건보다 PEI의 함유량을 늘려야하는데, 이로 인하여 PEI층이 두꺼워져서 PEI층을 통과해서 발광층으로 흐르는 전자의 이동도를 저해하므로 PEI 만으로는 접착층과 OLED 소자의 기능층으로서의 역할을 동시에 만족할 수 없음을 의미한다.

4.2. 첨가제 혼합 시 접착력 변화

따라서 우리 연구팀은 Table 1에서 전기 특성이 확보되는 PEI 0.1%의 용액을 기본으로 하여 여기에 조비톨과 폴리에틸렌글리콜을 혼합하여 접착력을 확보하는 방향으로 실험을 진행하였다. 조비톨의 경우는 1프로판올을 용매로 하여 여기에 PEI를 중량비로 0.1% 혼합한 후 조비톨의 첨가량을 달리하며 실험하였고, 폴리에틸렌글리콜의 경우는 에탄올을 용매로 하여 여기에 PEI를 중량비로 0.1% 혼합한 후 첨가량을 달리하며 실험하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었는데, 조비톨의 경우는 전체 용액 대비 0.5% 이상을 혼합했을 때에, 폴리에틸렌글리콜의 경우에는 전체 용

Table 1. Adhesion strength and electrical conducting properties according to the PEI wt% as an adhesion layer.

PEI concentration (wt%)	0.1	0.5	1	5
Adhesion strength (kgf/cm ²)	0	0	0.1	0.2~0.3
Current density (mA/cm ²)	1,000	50	0	0

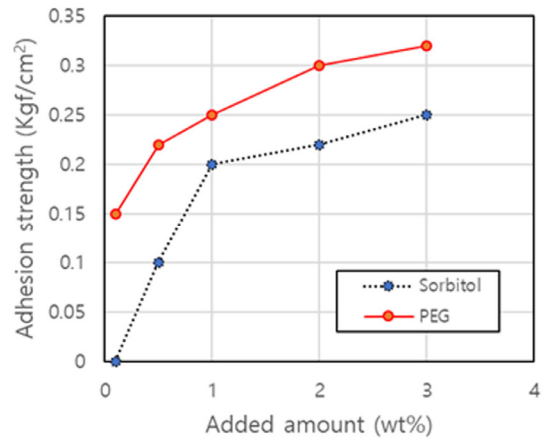


Figure 7. Adhesion strength according to the addition of Sorbitol and PEG into 0.1% PEI.

액 대비 0.1% 이상을 혼합했을 때 뚜렷한 접착력을 보이기 시작했으며, Table 1의 실험을 통하여 유효한 접착력으로 판단되었던 수치인 0.2 kgf/cm² 이상의 값을 확보하는 조건은 각각 1%와 0.5%인 것으로 확인되었다. 따라서 조비톨의 경우보다 폴리에틸렌글리콜의 경우가 더 적은 양을 첨가하여 접착력을 개선할 수 있다고 볼 수 있다. 조비톨은 화학식이 C₆H₁₄O₆인 당 알코올로서 글루코스를 환원하여 알데히드기를 알콜기(-CH₂OH)로 변환시켜 얻어진다. 조비톨은 물과 알코올에 쉽게 녹으며 그 입자 사이즈가 매우 작으므로 용액 내에서 접착력의 향상에 기여하는 것으로 보고되었다[15]. 실험 과정에서 조비톨은 2% 이상에서는 용해되지 않은 덩어리들이 보이기 시작했는데 향후 조비톨을 안정적으로 사용하기 위해서는 용액 및 용해 조건의 변경 등 추가 실험이 필요한 것으로 사료된다. 폴리에틸렌글리콜은 딱풀을 제조하는 데에도 사용하는 접착성 물질로서 제조방법에 따라 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 나뉜다. Fig. 8에서 보듯이 폴리에틸렌글리콜은 에틸렌글리콜을 단량체로 하는 단계성장중합법으로 제조하며, 폴리에틸렌옥사이드는 에틸렌옥사이드를 이용하여 사슬성장중합법으로 제조한다. 둘 다 -CH₂CH₂O-의 에터 반복 단위를 가지는 고분자 물질이므로 본 연구에서는 폴리에틸렌글리콜이라 통일해서 명칭한다. 에틸렌 옥사이드는 에틸렌을 산화시킨 물질로서 상온에서 기체 상태이며, 여기에 물을 첨가하면 에틸렌 옥사이드의 산소가 물과 반응해 두 개의 수산기로 나뉘어 각각의 탄소에 결합하게 되는데 이것이 에틸렌글리콜이다. 우리는 먼저 에틸렌글리콜의 접착특성을 확인했으나 접착특성이 부족했으므로 폴리에틸렌글리콜을 이용하여 실험하였고 분자량이 400, 1500, 6000인 것을 비교한 결과 6000에서 가장 우수한 특성이 얻어졌으므로 이후에는 분자량이 6000인 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 실험을 진행하였다.

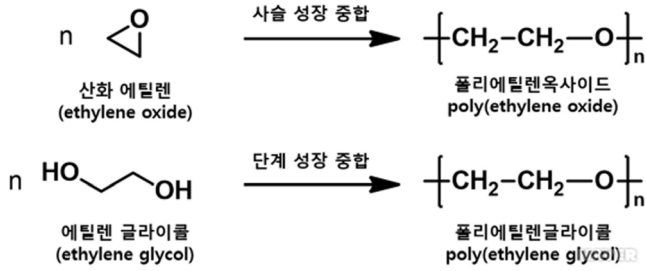


Figure 8. Synthesis process of PolyEthyleneGlycol and PolyEthyleneOxide.

4.3. 첨가제 혼합 시 전기 특성 변화

Fig. 5(a)에서 설명한 구조로 제작된 EOD 소자를 이용하여 접착층의 전기적인 특성을 평가하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. PEI 0.1% 용액에 폴리에틸렌글리콜을 0.5% 첨가한 용액을 접착층으로 사용한 소자에서 10 V에서 900 mA/cm²의 전류밀도가 얻어졌는데 이는 Table 1에서 얻어졌던 PEI 0.1%의 1,000 mA/cm² (이는 PEI 층의 접착력이 확보되지 않아서 단면소자로 제작한 경우의 특성이었음에 유의)에 근접하는 값으로서 접착층을 이용한 새로운 방식의 소자에서도 음극에서 주입된 전자가 접착층을 통하여 효과적으로 흐를 수 있음을 보여주고 있다. PEI 0.1% 용액에 폴리에틸렌글리콜을 0.5% 첨가하는 조건은 Fig. 7에서 안정적인 접착력을 확보했던 조건에 해당하므로 이 조성은 접착력과 전기전도특성을 동시에 만족시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 여기에 비하여 조비톨의 경우에는 Fig. 7에서 안정적인 접착력을 확보했던 조건인 1% 첨가 시에 전류량이 50 mA/cm²에 불과했는데 이는 폴리에틸렌에 비하여 더 많은 양을 첨가함으로써 인하여 접착층의 두께가 더 증가하였고, 이로 인하여 음극에서 주입된

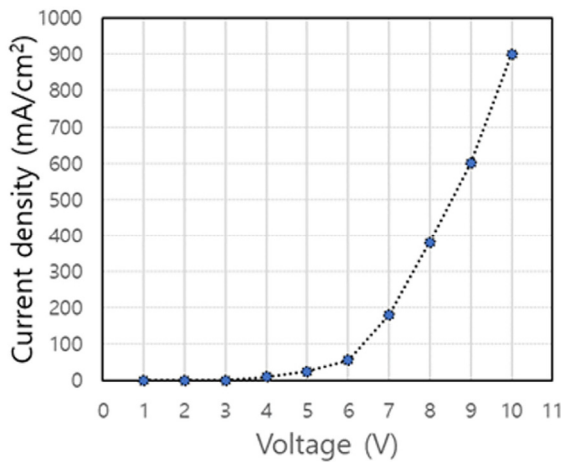


Figure 9. Current density according to the applied voltage for the EOD device with an adhesion layer which consists of 0.1% PEI and 0.5% PEG.

전자가 접착층을 통과하는 과정에서 대부분이 흡수되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

5. 고찰

고분자 물질의 전기전도도는 분자량과 결정화도 등에 따라 달라지므로 명확한 값으로 정의할 수는 없지만 알려져 있는 값으로 비교한다면 PEI는 3.2 × 10⁻⁴ S/cm, PEG는 3.1 × 10⁻⁵ S/cm, 조비톨은 2 × 10⁻⁵ S/cm이다. 여기서 최적화한 조건인 PEI 0.1% 용액에 폴리에틸렌글리콜을 0.5% 첨가하는 조건은 분자의 갯수로 비교하였을 때 PEI에 비하여 폴리에틸렌글리콜 분자의 갯수가 5배가 되는 조건이다. 이 조건에서는 PEI 0.1%에 비하여 막의 두께도 5배 이상으로 증가할 것이며, 접착층으로서의 특성도 PEI 분자보다도 폴리에틸렌글리콜분자가 기여하는 양이 더 많을 것으로 예상된다. 따라서 이와 같은 혼합 조성의 중간층에서 접착력과 전기전도특성이 얻어지는 것은 단순히 혼합물의 양적인 기여도 측면만으로는 해석하기 어려운 부분이 존재한다. 따라서 혼합 조성에서 접착 특성과 전류 이동 특성을 발휘하는 이론적인 메커니즘을 규명하는 것과 함께 이를 소자로 만들어서 점등 특성을 최적화하는 것을 계속해 나갈 것이다.

6. 결론

용액공정으로 OLED를 제작함에 있어 난제로 남아 있는 음극의 용액공정화를 위하여 전자주입층으로 사용 중인 PEI 층을 이용하여 음극과 양극 기판을 물리적으로 전기적으로 연결하는 실험을 진행하였다. PEI만을 접착층으로 사용하는 경우에는 1 wt% 이상의 농도가 필요했는데 이 조건에서는 층의 두께가 두꺼워서 전기 전도가 이루어지지 않았으므로 전기적인 특성이 얻어지는 0.1 wt% PEI 용액에 조비톨과 에틸렌글리콜을 첨가하는 실험을 통하여 접착특성과 전기전도특성이 동시에 얻어지는 조건을 탐색한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 0.1 wt% PEI 용액에 조비톨은 1% 이상, 폴리에틸렌글리콜은 0.5% 이상 첨가하였을 때 안정적인 접착특성을 보였다.
- EOD 소자를 제작하여 확인한 결과 0.1 wt% PEI 용액에 폴리에틸렌글리콜을 0.5% 첨가한 조건에서 900 mA/cm²의 전류밀도가 얻어졌으므로 이 조건에서는 접착 특성과 전기 전도 특성을 동시에 만족하는 것으로 파악되었다.

Acknowledgement

This research was supported by basic science Research Program through the National Research Foundation of Korea [NRF] funded by the Ministry of Education (grant number 2021R1F1A1056181) and by Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korea Government (MOTIE) (P0012453, The Competency Development Program for Industry Specialist).

References

1. H. Zheng, Y. Zheng, N. Liu, N. Ai, Q. Wang, S. Wu, J. Zhou, D. Hu, S. Yu, S. Han, W. Xu, C. Luo, Y. Meng, Z. Jiang, Y. Chen, D. Li, F. Huang, J. Wang, J. Peng, and Y. Cao, *Nat. Commun.*, **4**, 1971 (2013)
2. W. J. Zeng, H. B. Wu, C. Zhang, F. Huang, J. B. Peng, W. Yang, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **19**, 810 (2007).
3. T. Cuk, S. M. Troian, C. M. Hong, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2063 (2000).
4. C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **23**, 326 (2011).
5. W. Li, J. Li, and M. Wang, *J. Chem.*, **54**, 867 (2014).
6. M. Zhang and A. Colsmann, *Nanoscale*, **10**, 1039 (2015).
7. J. Ouyang and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **18**, 2141 (2006).
8. J. Liu, L. N. Lewis, T. J. Faircloth and A. R. Duggal, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 223509 (2006).
9. C. H. Moon, *Korean J. Met. Mater.*, **61**, 175 (2023).
10. S. Ghosh, S. Ganguly, S. Remanan and N. Ch Das, *Compos. Sci. Technol.*, **181**, 107682 (2019).
11. S. Alvar, M. Blom, P.W.M. Blom & G. Wetzelaer, *Nat. Commun.*, **11**, 4023 (2020).
12. S. R. Park, D. H. Shin, S. M. Park and M. C. Suh, *RSC Adv.*, **7**, 28520 (2017).
13. Y. Zhao, R. Chen, Y. Gao, K. S. Leck, X. Yang, S. Liu, A. P. Abiyasa, Y. Divayana, E. Mutlugun, S. T. Tan, H. Sun, H. V. Demir and X. W. Sun, *Org. Electron.*, **14**, 3195 (2013).
14. Y. H. Kim, T. H. Han, H. C. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee and T. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3808 (2014).
15. H. S. Yoon and M. J. Kang, Korean patent 10-1688121 (2016).