

# 은 인쇄 전극과 PEI 접착 층을 사용한 용액공정 OLED

문철희\*

호서대학교 전자디스플레이공학과

## All-Solution-Processed OLEDs Using Printed Ag Electrodes and a PEI Bonding Layer

Cheol-Hee Moon\*

Department of Electronic Display Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Republic of Korea

**Abstract:** We demonstrated a bonding technology using polyethyleneimine (PEI) as a bonding layer between printed Ag electrodes and an emission material layer (EML) to fabricate all-solution-processed Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). We manufactured Ag electrodes on a glass substrate by the screen printing method, which was bonded to another substrate with ITO anodes and an EML layer using a PEI layer. Since the bonding layer needs to have both good bonding characteristics and electrical conductivity, we investigated how both characteristics were affected by some experimental factors, namely, PEI concentration, the thickness of the layer and additives. The bonding 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 bonding strength reached a higher value, but the electrical current through the PEI layer decreased rapidly with increased PEI layer thickness. When sorbitol was added into the PEI solution, both bonding strength and electrical conductivity were improved, and when 10 wt% of sorbitol was added into 0.1 wt% PEI solution, the device showed an electrical current density of 1,000 mA/cm<sup>2</sup> and a good bonding strength also. Finally, we manufactured a two-substrate OLED device using the bonding layer and measured the luminance, which revealed that the device turned on at 4 V and the maximum luminance was 7,000 cd/m<sup>2</sup>. These data, both electrical and optical, demonstrate the potential to fabricate all-solution-processed OLEDs using the two-substrate bonding technology.

(Received 29 November, 2022; Accepted 19 December, 2022)

**Keywords:** OLED, solution process, PEI, bonding property, Ag, screen printing

## 1. INTRODUCTION

OLED는 자체 발광소자로서 백라이트가 필요 없는 장점이 있어 스마트폰, TV 등의 제품군에서 기존의 LCD 시장을 대체하는 물론 롤러블, 플렉시블 등의 새로운 시장을 활발히 개척해 나가고 있다. OLED의 일반적인 제작 방법으로는 ITO 전극을 양극으로 두고 진공 증착 방법을 통해 유기 기능층들을 형성한 뒤 알루미늄, 칼슘, 은 등의 금속을 진공 증착 방식을 통해 박막을 형성하여 음극으로 형성

한다. 이와 같은 OLED 공정은 안정적으로 제품 생산에 이용되고 있지만 고가의 진공 증착 방법을 사용하기 때문에 비용적인 측면에서 단점으로 지적된다. 따라서 진공 장비를 사용하지 않고 잉크나 페이스트 형태의 용액을 이용하여 비용을 훨씬 적게 들이고서 OLED 소자를 제작하고자 하는 노력이 오래 전부터 계속되어 왔다. 전자산업에 있어 용액공정을 사용하는 것은 반도체 패키징이나 디스플레이 제품의 배선 공정 등 수많은 분야에서 이미 안정적으로 사용되고 있으나 OLED 제작에 있어서는 아직까지도 완성된 기술이 나오지 못하고 있는 것은 다음과 같은 이유이다.

그림 1은 일반적인 OLED 소자의 구조이다. 양극과 음극은 전류를 공급하는 배선 전극이므로 전기전도도가 좋은

- 문철희: 교수

\*Corresponding Author: Cheol-Hee Moon

[Tel: +82-41-540-5923, E-mail: chmoon@hoseo.edu]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

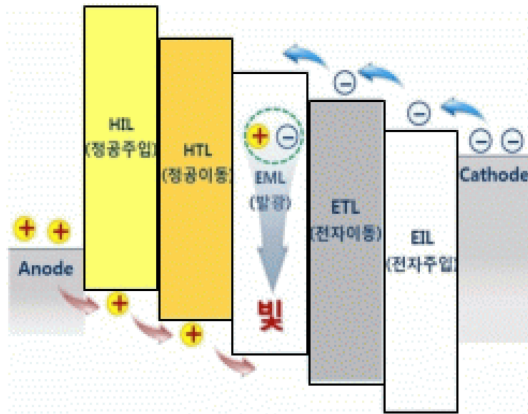


Fig. 1. Multi-layered structure and energy diagram of the OLED device.

ITO나 알루미늄, 은 등의 금속을 사용하고 있다. 하지만 두 전극 사이에 위치하는 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(ETL), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 등의 유기물 층은 전극과 오믹 접촉이 아닌 쇼트키 접촉이므로 일함수 차이가 작은 물질을 선택하여 낮은 인가 전압에서도 전하가 계면을 넘어갈 수 있도록 하고 있다. 또한 계면을 넘어간 전하는 그 층을 통하여 다음 층으로 이동해야 하므로 층 두께를 최소화하여 전하의 손실을 막도록 하고 있다. 양극과 음극에서 출발하여 이와 같은 과정을 거쳐 발광층에서 만난 정공과 전자는 재결합에 의하여 에너지가 낮아지는 과정에서 그 에너지 차이만큼 빛의 형태로 방출하는 원리이다. 각 층의 제작 방법에 대하여 용액공정을 사용하기 위한 이슈 사항을 살펴보면, 먼저 양극의 경우 현재 ITO를 스퍼터로 코팅하여 사용하고 있는데 이는 기판이 유리이든 플라스틱이든 기판 업체에서 ITO를 코팅하여 공급하는 것이 일반적이므로 논제에서 제외할 수 있다. 그림 1에서 양극과 음극의 사이에 위치하는 5개의 층은 현재 진공 증착법으로 제작하고 있으며 모든 층을 합해도 두께가 100~200 nm 정도에 불과하다. OLED에서 발광 효율을 높이기 위해서는 가운데 위치하는 발광층에서 비슷한 수의 전자와 정공이 결합하는 것이 필요하며 그 수에 비례하여 휘도를 얻게 되므로 이들 층의 설계는 고효율 소자 제작을 위하여 매우 중요하다. 용액 공정으로 이들 층을 제작하는 경우 재료의 발광 특성이 진공 증착법으로 제작한 재료에 미치지 못하는 점은 차치하고서도 용액 코팅층들이 서로 섞이는 근본적인 문제가 해결되지 않고 있다. 수십 nm 두께의 얇은 막을 얻기 위해서는 점도가 수 cPs 인 용액을 사용하는 스핀 코팅법을 이용해야 하는데, 이 경우 물질의 점도를 낮춰서 얇게 퍼서 코팅하기 위하여 용

매를 필요로 하며 여기에는 물과 알코올 등의 비극성 용매와 톨루엔 등의 극성 용매가 있다 [1]. 그런데 인접하는 층에 같은 종류의 용매를 사용하는 경우에는 먼저 코팅한 층을 건조한 후에 다음 코팅을 진행하더라도 후속 용액 층의 용매가 하부 층으로 침투하고 따라서 두 층의 물질이 상호 확산되어 섞이는 문제가 발생한다 [2]. 이를 회피하는 방향으로 각 층의 용액이 설계되고 있기는 하지만 여기에는 기술적인 한계가 있어 재료적으로 이를 개선하는 것이 해결과제로 남아 있다.

그림 1에서 마지막 순서로 형성되는 음극의 경우 현재 알루미늄을 진공 증착하고 있으며 모든 공정을 용액으로 제작하는 ‘완전한 용액공정 OLED’ 제작을 위해서 해결해야 하는 가장 큰 관건으로 남아 있다. 일본의 JOLED를 비롯하여 전세계의 많은 연구 팀들이 음극을 제외한 나머지 층들을 용액 공정으로 제작한 시제품들은 많이 내놓고 있지만 음극만은 진공 증착법을 사용하고 있는 것이 기술적인 현 주소이다. 알루미늄 잉크, 은 페이스트 등을 활용하여 음극을 제작하는 연구 결과도 소수 알려지고 있으나 [3,4] 다음과 같은 기술적인 이슈가 여전히 해결되지 못하고 있는 상태이다. OLED 소자는 기판을 한 장만 사용하는 단면 소자이므로 그림 1에서 음극은 양극~전자 주입층까지 코팅된 기판 상에 직접 패턴 형태로 형성해야 하는데 이를 비접촉 방식인 스핀 코팅이나 잉크젯으로 제작하는 경우에는 점도가 낮은 재료의 특성상 패턴 형성 자체가 어려우며 용액 내의 용매가 하부 층으로 침투하는 것을 막기 어렵다 [5]. 따라서 스크린 인쇄를 이용한 음극 패턴 형성 방법에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있는데 이 경우 우선 문제가 되는 것은 접촉식 인쇄 방식이므로 인쇄 과정에서 하부 막을 물리적으로 손상시킨다는 점이다. 또한 인쇄의 경우 진공이 아닌 대기 중에서 공정이 이루어지므로 공정 진행 과정에서 이미 형성돼 있던 유기 발광층이 대기 중의 산소와 수분에 의해 특성이 열화되며, 또한 소자가 완성된 이후에 인캡을 어떻게 하느냐 하는 것도 해결해야 할 문제이다. 사실상 이 두가지 문제점은 실질적인 해결책이 없는 상태로서 인쇄 전극 실험에 대한 연구는 이 두가지를 제외한 상태에서 진행되고 있다고 보면 되며 몇몇 연구에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 인쇄를 위한 용액 제조에 있어서는 유기 용제를 사용하는 것이 일반적이는데 이들이 하부 층으로 침투하는 것을 막을 수 없다. 이를 해결하기 위한 방법으로 그림 1에서 음극 층과 양극 층은 그대로 두면서 전압을 반대로 인가하여 정공 관련 층과 전자 관련 층의 위치를 반전하는 방법에 대한 연구결과가 보고된 바 있다 [6]. 이는 수용성 용매를 안정적으로 사용하고 있는 정공 주입

층인 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonate)) 용액을 유기 용매가 필수적으로 사용되어지는 발광층에 이어 스핀 코팅함으로써 발광층의 특성 저하를 막으며, PEDOT:PSS 용액에 폴리비닐 알코올 (PVA)을 혼합하여 100 nm 두께로 스핀 코팅함으로써 음극 인쇄재료의 유기 용제가 침투하는 것을 방지하는 등의 방법으로 구현되고 있다 [7]. 이 코팅 층의 두께인 100 nm는 두께에 수직인 방향으로 흐르는 전자의 이동도를 낮출 것이 우려되며 게다가 여기에 비전도성인 PVA를 혼합하여 더욱 전하 이동 특성이 저하할 것이므로 이를 해결하기 위하여 여기에 에틸렌글리콜(EG), 디메틸설폭사이드(DSMO) 등의 조용제를 사용하여 전기 전도도를 높이는 연구 결과도 발표된 바 있다 [8]. 이 밖에도 은 페이스트는 고온에서 열처리를 필요로 하므로 OLED를 이루는 유기 박막이 결정화하거나 열적 손상을 입는 문제가 있어 OLED 유기 소자 선정에 있어서 많은 제약이 따르게 된다 [9]. 이밖에 공정 기술의 개선을 통하여 전극의 용액 공정화를 실현하고자 하는 노력들도 많이 알려져 있다 [10]. 예를 들어 Jie Liu 팀의 경우 ITO 재질의 양극과 알루미늄 재질의 음극을 페트(PET) 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 [11].

본 연구에서는 음극을 용액 공정으로 제작하기 위한 또 다른 시도로서 별도의 기판에 은 전극을 스크린 인쇄하고 이를 접착층을 이용하여 다른 기판에 형성된 OLED 소자와 접합하여 소자로 제작하는 방법을 제시한다. 이 경우 단면 기판 소자에서 하부 층에 접촉하여 인쇄하는 경우 발생하는 물리적 손상 문제를 해결할 수 있고, 열처리 조건에 제약이 없게 되므로 은 페이스트를 고온 열처리하여 내부의 유기물을 완전히 태워 없애고 표면 상태를 매끄럽게 할 수 있다는 장점이 있다. 그런데 이와 같은 접합소자의 경우에는 접착층을 통하여 두 기판을 물리적으로 연결하는 것뿐만 아니라 접착 부위에서 전하의 이동도 원활하게 이루어져야 하므로 본 연구는 이를 확보하는 것에 초점을 두고 연구를 진행하였다.

## 2. EXPERIMENTAL

발광 소자 제작을 위한 양극과 음극 기판의 제작 방법을 그림 2에 나타냈다. 양극 기판의 경우에는 2.5 cm × 2.5 cm 크기의 유리 기판 위에 코팅된 ITO를 photo lithography (사진 식각) 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 정공주입층 형성을 위해 제품명이 Al 4083인 CLEVIOS 사의 PEDOT:PSS 용액을 4,000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하였으며 이를 핫 플레이트에서 180 °C, 20 분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 발광층의 형성에 있어서는 머크사의 Super Yellow를 1,500 rpm에서 30 초 동안 코팅한 후 핫 플레이트에서 80 °C, 10 분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 전자 주입층인 PEI는 6,000 rpm에서 60 초 동안 스핀 코팅 한 후 핫 플레이트에서 100 °C, 10 분 동안 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 음극 기판의 경우에는 2.0 cm x 2.0 cm 크기의 유리 기판 위에 스크린 인쇄기로 은 전극을 패턴 인쇄하였으며 이를 200 °C에서 10 분 동안 열처리하여 솔벤트를 제거하고 경화하였다. 그 위에는 양극 기판의 경우와 동일한 방식으로 PEI 용액을 스핀 코팅 후 열처리하여 잔여 솔벤트를 제거하였다. 접착층의 전하 이동 특성을 사전에 파악하기 위한 목적으로는 별도의 EOD 소자를 제작하여 전류 밀도를 평가했는데 이 경우에는 음극 변경으로 인한 요인은 제외하고 접착층만의 특성을 파악하고자 음극을 기존의 방법인 알루미늄 증착법으로 제작하였다. 이 경우 그림 2에서 은 인쇄로 음극 기판을 제작하는 경우와 마찬가지로 별도의 유리 기판에 알루미늄을 초당 5Å의 성장 속도로 100 nm의 두께로 코팅하였다.

그림 2의 제작 과정에서는 그림 1에서 소개한 5개의 유기물층을 모두 사용하지 않고 정공 전달층과 전자 전달층을 생략했는데 이는 앞에서 설명하였듯이 5개의 층을 용액 공정으로 스핀 코팅하는 경우에 이들의 상호 확산을 막기 어렵기 때문이다. 2개 층을 생략함으로써 인하여 소자의 효율이 저하하기는 하겠지만 본 실험의 목적인 접합소자의 실현 가능성을 확인하기 위해서 3개의 유기층만으로 소자를 제작하였다. 그림 3은 본 실험에서 사용한 전극과 3개의 유기층에 대하여 일함수를 비교한 것이다. 양극에서의 정공 주입은 ITO전극과 PEDOT:PSS 층의 일함수 차이가 작으므로 수월할 것으로 예상되지만, 음극에서의 전자 주입은 PEI의 일함수가 3.4 eV인데 비하여 알루미늄은 4.2 eV, 은은 4.7 eV로서 특히 은의 경우에는 일함수 차이가 더 커서 발광에 필요한 시작 전압이 더 높을 것으로 우려되는 부분도 있다. 하지만 인쇄의 경우 알루미늄 페이스트는 산화 등의 문제가 있어 다루기 어려우므로 본 실험에서는 전자 산업에서 많이 사용 중인 은 페이스트를 사용하여 실험을 진행하였다.

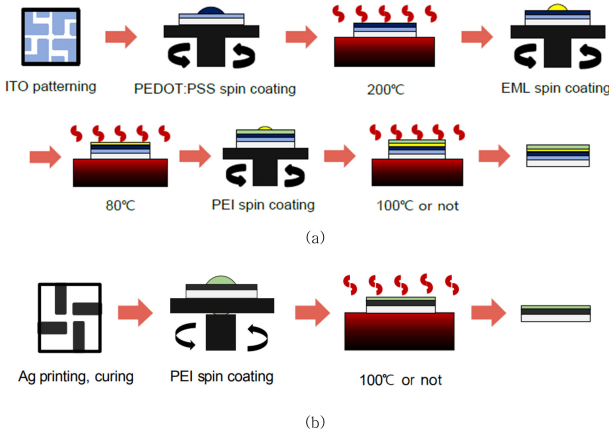


Fig. 2. Manufacturing process for the two substrates OLED devices. (a) anode side (b) cathode side

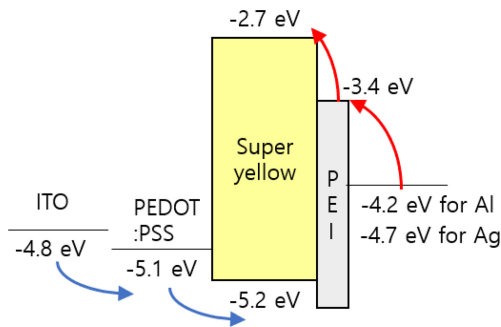


Fig. 3. An energy diagram for each layer of the OLED device in this study.

그림 2에서 제작한 양극 기판과 음극 기판을 접착층을 이용하여 접합소자를 제작하는 과정에 대하여 그 층의 구성과 전극 설계 개념을 그림 4에 나타냈다. 그림 4(a)에서 보듯이 그림 2에서 제작한 양극 기판과 음극 기판을 양쪽에 동일하게 코팅한 PEI층을 접합층으로 활용하여 접합하였고 이를 100 °C로 가열된 핫 플레이트 위에서 10분 동안 일정한 하중의 물체로 누르면서 열 압착하였다. 그림 2

에서 양쪽 기판에 코팅한 접착층은 이를 통하여 소자의 접착력과 전하 이동도를 동시에 확보해야 하므로 접착층의 조성, 첨가제, 건조 방식 등의 여러 조건을 변경하며 최적의 특성을 얻는 방향으로 실험을 진행하였다. 그림 4(b)에 나타냈듯이 양극과 음극 사이에 정사각형의 형태로 중간층들을 스핀 코팅하였으며 이를 중심으로 ITO 전극과 은 인쇄 전극이 교차되는 부분에서 전압 인가 시에 그림에서 별표로 표시한 영역에서 발광하도록 하였다. 소자의 특성은 맥사이언스사의 M3000 IVL 측정기를 통하여 휘도와 발광 효율, 전류 밀도 등을 측정하였다.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 중간층의 접착력

본 연구의 핵심이 되는 접착층이 갖춰야 하는 조건은 물리적인 접착력은 물론 이를 통하여 전하의 이동이 이루어져야 한다. 그림 2에서 스핀 코팅으로 코팅하는 3개의 코팅층인 PEDOT:PSS, EML, PEI 층이 그 후보가 될 수 있으므로 먼저 두 장의 유리 기판 사이에 이들을 각각 스핀 코팅한 후 열 압착하고 물리적인 접합 특성을 먼저 확인하였다. 우리가 제작하는 기본 소자의 경우 PEDOT:PSS, EML, PEI 층의 두께는 각각 40 nm, 80 nm, 10 nm 두께의 코팅막을 얻기 위한 조건으로 제작하고 있으므로 [12] 동일한 두께의 막을 양쪽에 형성하여 접착 특성을 비교하였다. PEDOT:PSS 층과 EML 층의 경우 두께가 두꺼우므로 상대적으로 접착력을 얻기에 용이한 측면이 있으나 전자의 경우는 건조 온도가 200 °C로 높아서 발광층 코팅 이후에 접착 층으로 사용하면 발광층이 열화되는 문제가 있으며, 후자의 경우에는 점성은 있지만 발광 특성을 저하시키지 않는 온도인 100 °C 이하에서는 접착력이 얻어지지 않았다. 이에 비하여 PEI 층의 경우에는 두께는 얇지만 접착력이 3개 층 중에서 가장 나은 것으로 판단되

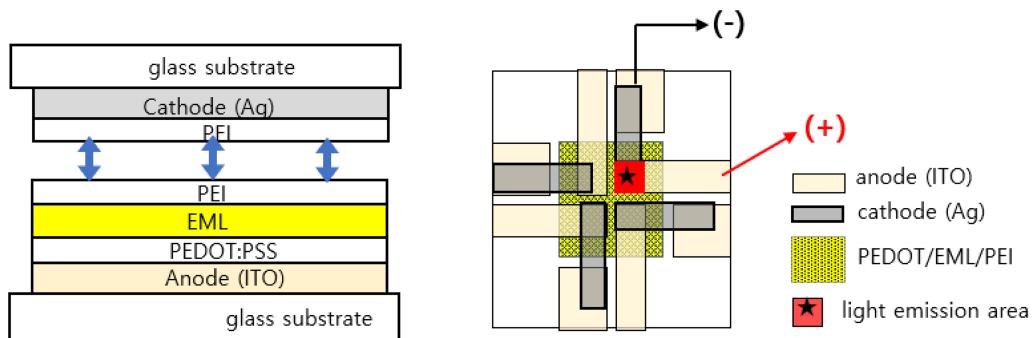


Fig. 4. (a) Layer design. (b) Electrode design for the two-substrates bonding process.

어 이를 접착 층으로 사용하는 것으로 결정하였다.

PEI 용액은 시그마 알드리치의 제품으로서 분자량이 60,000이며 물에 1:1로 혼합된 상태의 것을 구입하였으며 이를 1-프로판올로 희석하여 40 °C의 핫 플레이트에서 6시간 동안 교반하여 사용하였다. 접착 층의 접착력을 확인하기 위해서는 한 변의 길이가 2.5 cm인 정사각형 형태의 2장의 유리 기판에 각각 동일한 방법으로 PEI 용액을 코팅하여 건조되지 않은 상태로 접합한 후 100 °C의 핫 플레이트 상에서 무거운 물체를 이용하여 열 압착하여 접착력을 부여하였다. 접착력을 개선하기 위하여 PEI의 코팅 조건을 여러 가지로 달리하여 실험한 결과 PEI 용액에서 PEI의 함유량이 높을수록 코팅 층의 두께가 증가하고 접착력이 증가하는 현상을 확인할 수 있었다. 용액공정으로 OLED 소자의 층을 제작하는 경우 여러가지 목적으로 중간층을 도입하게 되는데, 중간층이 전체 소자 특성에 미치는 영향에 대해서는 여러가지 연구결과가 알려져 있다. 예를 들어 인접하는 층 간에 유기 용제가 상호 침투하는 것을 방지하는 목적으로 100 nm 두께의 PEDOT:PSS 코팅 층에 수용성 고분자인 PVA를 혼합하였는데 이로 인하여 전자의 이동도가 감소하므로 여기에 EG, DMSO 등의 첨가물을 혼합하여 해결한 연구 결과가 알려져 있다 [7,8]. 전기 전도도가 개선된 원인에 대해서는 EG, DMSO는 조용제로서 혼합 용액 내 입자의 분산도를 조절하여 분산 입자의 크기와 표면적을 달리함으로써 입자 사이의 연결을 개선하는 것으로 해석하고 있다. 우리 연구실에서 제작하는 기본 소자의 경우에는 PEI 용액의 농도를 0.1 wt%로 고정하여 사용하고 있으며 이는 전하의 이동도를 고려하여 PEI 층의 두께를 10 nm 정도로 제작하기 위하여 결정된 농도이다 [12]. 그런데 2장의 기판에 PEI 층을 매개로 하여 접착하는 경우 접착층의 두께가 좀더 두꺼운 것이 접착력 확보에 도움이 될 것으로 판단하여, PEI 용액의 농도를 현재의 0.1 %에서 증가하는 실험을 진행하였다. 또한 문헌 조사를 통하여 PEI의 접착력 및 전기 전도도 향상에 기여할 것으로 기대되는 폴리아닐린, 조비톨(Sorbitol), ZnO 등을 혼합하는 실험을 수행하였다. 첨가제의 첨가량은 사전 실험을 통하여 PEI 용액에 잘 용해되는 적절한 첨가 비율을 선정하여 실험에 활용하였는데 각각 PEI 용액에 대하여 중량비로 1%, 10%, 0.5% 첨가하여 그 결과를 평가하였다.

접착력 평가를 위한 소자의 제작 방법은 본 단원의 앞부분에서 설명한 바와 같고 이를 정량화하기 위하여 OPTech 사의 인장 테스트(모델명 WL2100P)를 사용하여 유리 기판이 분리되는 순간의 하중을 측정하였다. 일반적

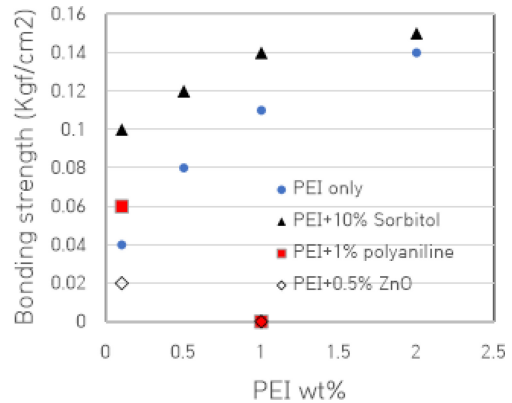


Fig. 5. Bonding strength versus PEI concentration and additives.

으로 PEI 용액 농도가 높을수록 접착력이 증가함을 알 수 있었는데 이는 점도의 측면에서 해석할 수 있다. PEI와 물이 1:1로 혼합된 구입품의 상태는 점도와 점성이 매우 높은 끈적이는 액체 상태로서 이를 1-프로판올에 희석하여 용액으로 제조하였을 때 용액 내의 PEI 양이 많을수록 점도가 높으므로 건조하지 않은 상태에서 접합하는 방식에서는 보다 높은 접착력을 나타내는 것이다. 5%와 10%의 경우 점도가 너무 높아서 스핀 코팅 시에 고르게 펼쳐지지 않는 현상이 관찰되었으므로 이후 PEI 용액의 농도는 0.1 %에서 2% 사이에서 변경하는 것으로 결정하였다.

그림 5는 PEI 용액의 농도와 첨가제에 따른 접착력의 변화를 측정된 것이다. PEI만 사용한 경우에는 용액의 농도에 따라 접착력에 큰 차이를 보였으며 용액공정으로 OLED 소자를 만들 때의 기존 조건인 PEI 0.1%의 경우에는 접착력이 미미한 것으로 나타났다. 이는 PEI층을 접착층으로 활용하기 위해서는 기존 조건보다 PEI의 함유량을 늘려서 더 두꺼운 막에 더 많은 PEI 입자를 함유해야 함을 의미한다. 그런데 이와 같은 방향으로의 변화는 PEI 층을 통과해서 발광층으로 흐르는 전자의 이동도를 저해할 것이 명확하므로 여기에 첨가제를 혼합하여 접착력과 전하 이동도를 동시에 만족시키는 조건을 찾기 위한 실험을 진행하였다. 그 결과는 그림 5에서 보듯이 조비톨을 혼합한 경우 모든 농도의 PEI 용액에서 접착력 향상 효과가 관찰되었으며, 특히 PEI만으로는 접착력이 부족했던 PEI 0.1% 조건에서도 높은 접착력을 보였다. 조비톨은 화학식이 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> 인 당 알코올로서 글루코스를 환원하여 알데히드기를 알콜기(-CH<sub>2</sub>OH)로 변환시켜 얻어진다. 조비톨은 물과 알코올에 쉽게 녹으며 그 입자 사이즈가 매우 작으므로 용액 내에서 접착력의 향상에 기여하는 것으로 설명할 수 있다 [13]. 다른 첨가제의 경우에는 0.1% 농도의 PEI 용

액에 혼합한 결과 개선 효과가 미미하였으며 다른 농도의 PEI 용액에서도 들쭉날쭉한 결과가 관찰되었기에 이후 실험은 조비틀을 혼합하여 낮은 PEI 함량으로 두께를 얇게 유지하면서도 접착력을 보완하는 방향으로 실험 방향을 정했다.

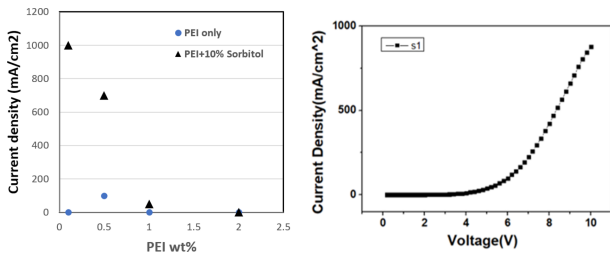
### 3.2. 중간층의 전자 이동도

접착층을 매개체로 하여 열압착을 하고 나면 건조하여 접착층 내부의 물과 알콜 등 용매를 제거하여 전자 이동을 위한 중간층으로서의 기능을 수행하게 된다. 이 과정을 거쳐서 얻어지는 접착층의 최종 두께는 PEI 스핀 코팅 직후 기판에 남는 용액량과 그 용액내의 PEI 함유량을 곱한 것에 비례하며, 표 1은 이와 같은 가정 하에 PEI 용액의 농도에 따라 건조 후 기판에 남는 양에 대하여 살펴본 것이다. 먼저 스핀 코팅 직후 기판에 남는 용액 양은 미세저울로 측정하였는데 표 1의 A에서 알 수 있듯이 이는 PEI 농도에 따라 약간의 증가를 보였으며 예를 들어 PEI의 농도가 0.1%인 경우에 비하여 2%의 경우에는 두 배의 용액이 남게 됨을 알 수 있었다. 앞에서 설명하였듯이 이는 점도의 영향으로 해석할 수 있다. 표 1에서 B는 건조 후 잔존하는 용액의 양으로서 이는 너무 작은 값이라서 측정치는 의미가 없으므로 A의 값에 용액의 농도를 곱하여 단순 계산하였다. 이를 용액의 비중과 기판의 면적을 반영하여 계산하면 접착층의 건조 두께 C가 얻어지는데 이는 동일 조건에서 다른 연구자들의 실험치인 10 nm에 비하여 매우 작은 값이다 [12]. 스핀 코팅 중에도 용매의 증발은 일어나며 그 증발량은 외부 조건(온도, 습도, 스핀 코터 장비의 구조 등)과 스핀 코팅에 소요된 시간, 측정까지의 소요 시간 등에 따라 달라질 것이다. 따라서 표 1에서 A의 측정값 자체가 이미 용매의 증발이 많이 일어난 상태일 것으로 파악되므로 절대값 보다는 상대값에 의미가 있다고 판단하여 D와 같이 보정계수를 반영하여 계산하였다. 이는 PEI 0.1 wt% 용액을 동일 조건에서 스핀 코팅했을 때 다른 연구자들이 보고했던 막 두께인 10 nm를 기준으로 다른 조건에서의 건조 두께를 계산한 것이다. 그 결과에 의하면 PEI 농도를 현재의 0.1%에서 1%로 10배 증가하면 건조 두께는 150 nm로 증가함을 알 수 있다. PEI 층은 음극으로부터 발광층으로 넘어가는 전자의 일함수 차이를 줄이는 역할을 하는 전자 주입층이지만 그 두께가 너무 두꺼운 경우에는 층 내부에서 전자의 충돌 등으로 전자 이동도가 낮아질 것은 분명한 사실이다. 이는 전자의 이동 경로가 음극에서 발광층으로 향하며 그 방향은 코팅 면적에 수직한 방향인 코팅 막의 두께 방향이기 때문이다.

**Table 1.** Estimation of the layer thickness with the PEI wt%.

PEI (wt%)	0.1	0.5	1	2
A weight as coated, $\mu\text{g}$ (measured)	100	120	150	200
B weight as dried, $\mu\text{g}$ (calculated)	0.1	0.6	1.5	4
C dry thickness, nm (calculated)	0.4	2.4	6	16
D dry thickness, nm (calibrated)	10	60	150	400

이와 같은 전하의 이동도를 확인하기 위하여 EOD (Electron Only Device)는 유용한 평가 수단이 된다 [14]. EOD 소자는 그림 1의 구조에서 정공 이동을 돕는 정공 주입층, 정공 이동층을 생략함으로써 소자에 정공은 흐르지 않고 전자만이 흐르도록 하는 구조이다. 전자와 정공이 흐르는 그림 1의 구조의 소자에서는 중앙에 위치하는 발광층에서 전자와 정공이 재결합하는 과정에서 빛의 형태로 전하를 소비하므로 소자에 흐르는 전하의 이동도를 정확히 파악하기가 어렵다. 또한 lm/Watts로 표시되는 발광효율을 높이려면 전류 밀도가 높은 것이 중요한 것이 아니라 전자와 정공이 비슷한 개수로 발광층에서 재결합하는 것이 유효하므로 그림 1의 발광 소자 구조에서는 전하 이동도가 별다른 의미가 없게 된다 [15]. 용액 공정으로 제작하는 OLED의 경우 코팅 층의 전하 이동 특성 개선을 위하여 정확한 평가가 필요한데 이를 위하여 상기의 이유로 EOD 소자를 활용한 평가 결과가 많이 보고되고 있다 [15,16]. 본 실험에서는 EOD 특성을 파악하기 위하여 그림 4(a)의 층 구조에서 정공 주입층인 PEDOT:PSS 층을 제외하였으며, 음극 기판의 경우에도 알루미늄을 증착하여 전극을 형성함으로써 다른 요인에 의한 변화는 제외한 상태에서 접합층을 통한 전하 이동도만을 파악하고자 했다. 나머지 제작 방법은 그림 4(a)와 동일하며 양극, 음극 전극의 형태도 그림 4(b)와 동일한 패턴으로 형성하여 Keithley사의 파워 서플라이를 이용하여 전류 밀도를 측정하였다. 그림 6은 측정 결과로서 PEI 용액만 사용한 경우에는 0.1%, 1%, 2%의 PEI 용액에서는 전류가 흐르지 않았고 0.5% 용액에서도 소량의 전류가 흐르거나 들쭉날쭉한 결과를 나타냈다. 우리 실험실에서 기존의 방식으로 용액 소자를 제작한 경우 0.1% PEI 용액에서는 충분한 전류가 흘렀음에도 불구하고 접합소자 방식으로 제작한 그림 6의 경우에는 전류가 흐르지 않았는데 이는 그림 5에서 살펴본듯이 이 농도의 용액에서는 접착층의 접착력이 부족하고 표 1에서 언급했듯이 막의 두께가 너무 얇아 물리적인 접촉이 완전하지 못한 것으로 해석할 수 있다. 이와는 대조적으로 1%, 2%의 PEI 용액에서는 접착력이 높고(그림 5) 코팅층의 두께도 두꺼운데도(표 1) 전류가 흐르지 않고 있는데,



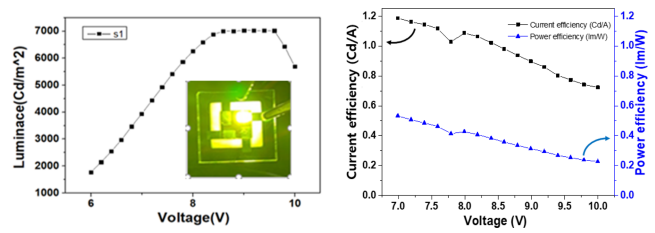
**Fig. 6.** Current density through the bonding layer for EOD structured device. (a) Peak current density comparison with the PEI concentration. (b) I-V measurement for 0.1% PEI +10% Sorbitol case.

이는 PEI 층의 두께 증가로 인하여 이 층을 통한 전하의 이동에 있어서 전기 저항이 높아지기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 그림 6에서 조비톨을 첨가제를 첨가한 경우에는 0.1%와 0.5%의 PEI 용액에서 비교적 높은 전류 밀도가 측정되었는데 이는 조비톨이 용액 내에서 접착력을 향상시킴을 통해서 [16] 전하의 이동을 원활하게 하거나 또는 용액 내에 미세하고 균일하게 분포된 조비톨 입자 자체가 전기 전도도 향상에 기여하는 가능성도 배제할 수 없다. 전기 전도도 향상에 대한 보다 상세한 메커니즘을 규명하는 것은 이후 실험을 통하여 밝혀 나갈 것이다. 조비톨을 첨가했다라도 1%, 2%의 PEI 용액에서는 전류가 흐르지 않는 것을 알 수 있는데 이는 PEI층의 두께가 과다하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

그림 6(a)에서 가장 높은 전류 밀도를 보였던 조건은 0.1% 농도의 PEI 용액에 조비톨을 10% 혼합한 경우에서 1,000 mA/cm<sup>2</sup> 로 최대 값을 보였으며 그림 6(b)에는 이 경우 전압과 전류의 관계를 나타냈다. 따라서 접합소자를 제작하는 데 사용할 접합층의 조성은 0.1% 농도의 PEI 용액에 조비톨을 10% 혼합하는 것으로 결정하였다.

### 3.3. 소자 제작 및 평가

인쇄로 음극을 제작하기 위하여 입자 크기가 200 nm인 은 파우더를 에폭시와 톨루엔에 혼합하여 점도가 30 Pa.S 인 페이스트를 제조하였고 이를 스크린 인쇄기를 이용하여 유리 기판에 음극 패턴으로 인쇄하였다. 200 °C로 열처리한 후 전극 패턴의 비저항은 3 μΩcm으로 벌크 은의 비저항(1.6 μΩcm)에 비하여 두 배 정도의 값으로 측정되었다. 이후 접합 소자를 제작하는 과정은 그림 2와 그림 4에서 설명한 바와 같다. 그림 6의 DOE 실험에서 가장 높은 전류 밀도를 나타냈던 조건인 0.1% 농도의 PEI 용액에 조비톨을 10% 혼합한 용액을 접착층으로 하여 접합 소자를 제작한 결과 그림 7과 같은 점등 특성을 확보할 수 있었



**Fig. 7.** Optical characteristics of the OLED devices. (a) Luminance (b) Efficiency

다. 소자는 4 V에서 점등이 시작되어 7,000 cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도를 얻었는데 이는 다른 이들이 용액 공정을 이용하여 제작한 OLED 소자에서 보고된 휘도 범위(600~22,000 cd/m<sup>2</sup>)의 중간 정도에 해당하는 값이다. 이 결과에 의하면 기존 용액 공정에 비하여 전극을 별도로 제작함으로써 인쇄 전극의 용매가 소자에 침투되는 문제는 개선된 반면에 PEI 접착층 사이에 새로운 계면이 형성됨으로 인하여 계면을 통한 전자의 이동도가 감소하는 영향이 있는 것으로 파악되므로 여기에 대해서는 추가적인 개선활동이 필요하다.

## 4. CONCLUSIONS

OLED 소자의 음극을 용액 공정으로 제작하기 위한 새로운 시도로서, 전자 주입층인 PEI 층을 접착층으로 활용하여 Ag 전극을 별도의 기판에서 완성한 후 나머지 층이 형성되어 있는 양극 기판과 열압착하는 방식으로 소자를 제작하였다. PEI 용액의 농도를 기존의 0.1 wt%에서 증가시킬수록 접착력은 증가하였으나 접착층의 두께 증가로 인하여 전하 이동도가 감소하였으므로 PEI 용액의 농도는 0.1 wt%를 그대로 유지하면서 첨가제를 혼합하여 접착력을 개선하였는데, EOD 소자를 제작하여 접합층을 통한 전하 이동 특성을 확인한 결과 조비톨을 10 wt% 혼합한 경우 1,000 mA/cm<sup>2</sup> 로 최대 전류 밀도 값을 보였다.

이와 같이 최적화된 조건인 0.1% PEI 용액에 조비톨을 10 wt% 혼합한 물질을 접합층으로 사용하여 은 인쇄 전극이 형성된 음극 기판과 ITO, PEDOT:PSS, 발광층까지 코팅된 양극 기판을 열압착하였다. 제작된 접합 소자는 4V에서 점등이 시작되어 7,000 cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도를 나타냈다. 이는 접합 소자 방식을 이용하여 모든 층을 용액 공정으로 제작하는 완전 용액공정 OLED를 실현할 수 있음을 보여준다.

## ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 과학기술정보통신부가 지원하고 한국연구재단이

주관하는 이공분야 기초연구사업(과제번호 2021R1F1A1056181)의 2차년도 과제비로 수행되었으며, 또한 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (P0012453, 2022년 산업혁신인재성장 지원사업)

## REFERENCES

1. C.-H. Chen and J. C. LaRue, *Synth Met* **206**, 106 (2015).
2. S. H. Cho and M. C. Suh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 041601 (2012).
3. H. Zheng, Y. Zheng, N. Liu, N. Ai, Q. Wang, S. Wu, and Y. Cao, *Nat. Commun.* **4**(1), 1 (2013).
4. W. J. Zeng, H. B. Wu, C. Zhang, F. Huang, J. B. Peng, W. Yang, and Y. Cao, *Adv. Mater.* **19**(6), 810 (2007).
5. T. Cuk, S. M. Troian, C. M. Hong, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **77**(13), 2063 (2000).
6. S.-W. Kwak and I.-Y. Kim, *J. Korean Soc. Precis. Eng.* **6**, 589 (2013).
7. W. Li, J. Li, and M. Wang, *Isr J Chem* **54**(7), 867 (2014).
8. M. Zhang and A. Colsmann, *Nanoscale* **10**, 1039 (2015).
9. C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, *Chem. Mater.* **23**(3), 326 (2011).
10. B. D. Chin and K. H. Shin, *Polymer. Sci. Tech.* **3**, 246 (2007).
11. J. Liu, L. N. Lewis, T. J. Faircloth, and A. R. Duggal, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 223509 (2006).
12. Y. H. Kim, T. H. Han, H. C. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **24**(24), 3808 (2014).
13. H. S. Yoon and M. J. Kang, *Korean patent* **10-1688121** (2016).
14. M. S. Alvar, P. W. M. Blom, and G.-J. A. H. Wetzelaer, *Nat. Commun* **11**, 4023 (2020).
15. S.-R. Park, D. H. Shin, S.-M. Park, and M. C. Suh, *RSC Adv* **7**, 28520 (2017).
16. 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).