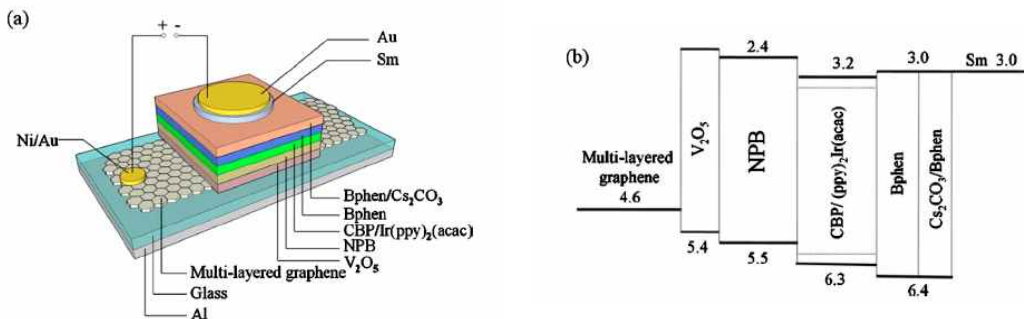


# 그래핀 투명전극 - OLED 전극 활용

중앙대학교 화학신소재공학부  
김수영

인터넷의 급속한 발달로 다양한 형태의 정보전달이 가능해지고 있으며, 이를 구현해줄 수 있는 디스플레이 분야는 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 최근 몇 년간 Liquid Crystal Display(LCD) 기술과 Plasma Display Panel(PDP)의 상용화가 급속히 이루어지면서 기존의 브라운관을 대체해 가고 있다. 특히, 현재 스마트폰에 대한 인기가 급상승하면서 휴대용 디스플레이 기술에 대한 관심이 높아지고 있는데 그 중의 한 가지 기술이 유기 발광 다이오드(OLED)이다. OLED는 기본적으로 음극과 양극으로 나뉘는 전극과 유기물, 그리고 기판의 구조로 되어 있다.<sup>[1]</sup> 전극에 전기를 가하면 양극에서 발생된 정공과 음극에서 발생된 전자가 유기물 층에서 재결합 된다. 결합되기 이전의 정공과 전자, 결합된 후의 정공과 전자의 에너지 차이에 의해 빛이 발생하며 이를 우리가 확인하는 것이다. 이러한 OLED의 양극 재료로서 indium tin oxide (ITO)가 그동안 많이 활용이 되었으나 인듐 량의 고갈로 인하여 대체 전극이 필요한 실정이다. 그래핀은 전기 전도도 및 투과도가 우수하고 그래핀의 일함수(~ 4.6 eV)가 ITO의 일함수(~4.8 eV)와 유사하기 때문에 ITO 대체물질로서 각광을 받고 있다.<sup>[2]</sup> 그래핀을 OLED의 전극 재료로 활용하고자 노력한 최근 연구 결과에 대해서 살펴보도록 하자.

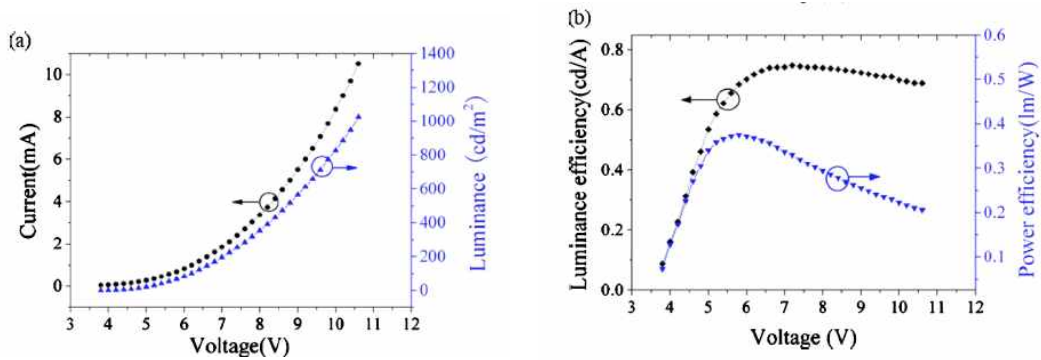
## [1] 양극으로 활용된 그래핀



[그림 1] (a) 그래핀을 양극으로 활용한 OLED의 기본 구조 및 (b) 에너지 레벨<sup>[3]</sup>

[그림 1(a)]는 그래핀을 양극으로 활용한 OLED의 기본 구조를 보여준다. 그래핀은

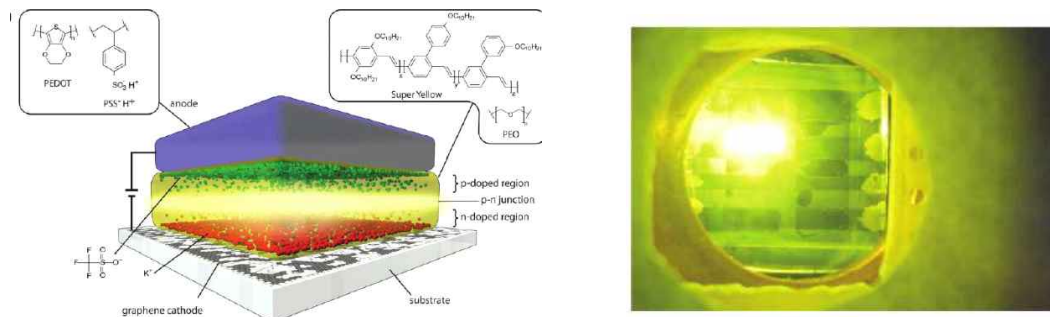
Ni 촉매를 활용한 화학 기상 증착법을 활용하여 합성하였으며 poly (methyl methacrylate)를 이용하여 제작된 스탬프로 유리 기판으로 전사되었다. 다층 그래핀의 면저항, 정공 밀도, 그리고 정공 이동도는  $3.1 \times 10^2 \Omega/\square$ ,  $6.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , 그리고  $3.3 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 로 각각 측정되었다. 제작된 OLED 소자는 Al (60 nm)/유리/다층 그래핀/ $\text{V}_2\text{O}_5$  (5 nm)/NPB (40 nm)/CBP:Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) (10 wt%) (40 nm)/Bphen (25 nm)/Bphen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14 nm)/Sm (15 nm)/Au (15 nm)로 구성되었다. 각 물질의 전자 친화도 및 이온화 에너지를 이용한 밴드 구조는 [그림 1(b)]에 표시되어 있다.



[그림 2] (a)제작된 소자의 전류(or 휘도)-전압 특성  
(b)제작된 소자의 휘도 효율(or 광 효율)-전압 특성<sup>[3]</sup>

상기 [그림 2]는 제작된 소자의 전기 및 광학적 특성을 보여준다. 소자의 작동 개시 전압은 4 V, 최대 휘도 효율은 7.2 V의 전압을 인가했을 경우 0.75 cd/A로 측정되었다. 이러한 특성은 IT0를 양극으로 활용한 OLED 소자의 특성보다 좋지 않음을 알 수 있다. 그 이유로서는 다층 그래핀을 활용하였기에 두께가 균일하지 못하고 그래핀의 정공 밀도가 아직 최적화 되지 못했기 때문으로 분석된다.

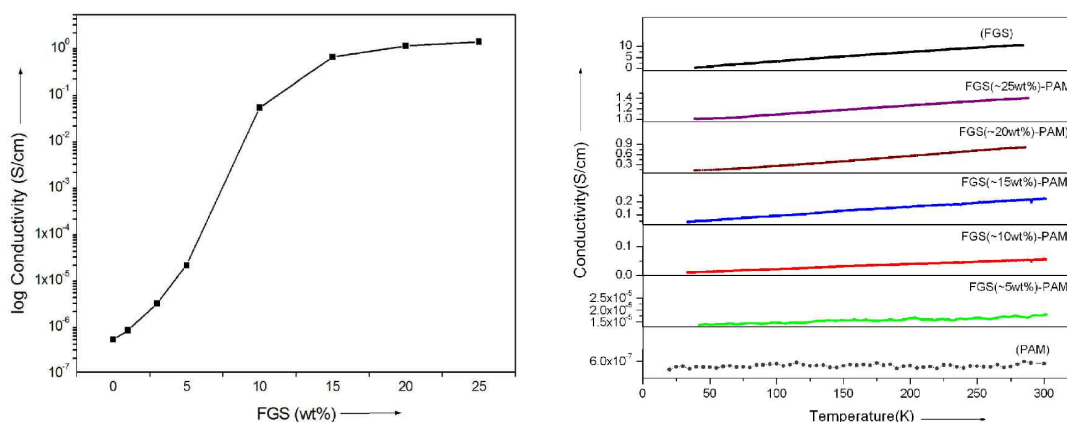
## [2] 음극으로 활용된 그래핀



[그림 3]소자 구조 개략도 및 그래핀 쪽에서 바라본 발광 모습<sup>[4]</sup>

[그림 2]에 OLED와 유사한 light-emitting electrochemical cell (LEC) 소자의 개략적인 모식도가 나와 있다. LEC는 electrolyte에 유기물이 분산되어 있는 형태를 사용한다는 점만 OLED와 다르지 다른 점은 모두 같다. 화학적으로 환원된 그래핀을 음극으로 활용하고 상업적으로 구입이 가능한 PEDOT:PSS를 양극으로 활용하였다. 그래핀 산화물은 Hummer's 방법으로 만들어졌고 기판위에 얻은 뒤 Ar:H<sub>2</sub> = 90:10의 분위기 하에서 1000 °C 15분 열처리를 통하여 환원을 하였다. 환원된 그래핀의 면저항은 5 k $\Omega$ /sq.로 측정되었다. 활성층으로서는 poly(para-phenylene vinylene) copolymer와 KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>가 녹아있는 poly(ethylene oxide)를 electrolyte로서 사용하였다. [그림 2]에 나와 있는 다른 사진은 전압을 인가하였을 때 그래핀 면에서 바라본 발광 모습이다. 소자의 작동 개시 전압은 2.8 V로 측정이 되었는데 이것은 활성층의 밴드갭과 유사함을 확인하였다.

### [3] 그래핀-고분자 나노 복합체를 이용한 전극



[그림 4] 작용기가 붙은 그래핀 (FGS) 양 및 온도에 따른 전기 전도도 변화<sup>[5]</sup>

그래핀 산화물은 표면에 -OH, -O-, -COOH와 같은 작용기를 가지고 있기 때문에 다른 물질들과 반응하기 쉽다. 또한 그래핀 산화물 환원시 그래핀의 성질을 지니기 때문에 우수한 전도성을 확보할 수 있다. 고분자 물질의 경우 다른 물질과 복합체를 이루기 쉽고 투명하다는 장점이 있지만 전도성이 전극으로 활용되기에는 부족하다는 단점이 있다. 이러한 두 가지 물질의 장점을 이용하고 단점을 보완하기 위해서 그래핀-고분자 나노 복합체를 만들어 투명 전극으로 활용하고자 하는 노력이 경주되고 있다. Isocyanate 처리된 그래핀 산화물과 polystyrene을 이용한 복합체의 경우 0.14 % 이상의 그래핀 산화물이 첨가된 후에 전기 전도도가 급격히 증가되었

다.<sup>[6]</sup> Poly(vinyl chloride) 혹은 poly(vinyl acetate)와 그래핀 나노 종이 복합체의 경우 전기 전도도가 3 ~ 5배 정도 증가하였다.<sup>[7]</sup> 다른 한편으로는 작용기가 첨가된 그래핀을 1 wt% 분량만큼 poly(methyl methacrylate)에 첨가 후 elastic modulus가 80%, tensile strength가 20% 증가하였다는 보고와 작용기가 첨가된 그래핀은 0.6 wt% 분량만큼 poly(vinyl alcohol)과 poly(methyl methacrylate)에 첨가 후 elastic modulus와 hardness가 급격히 증가하였다는 보고가 있다.<sup>[8,9]</sup> [그림 4]는 FGS를 부도체 고분자인 polyacrylamide (PAM)와 중합체를 형성한 후 FGS의 양과 온도에 따른 전기 전도도의 변화 양상을 보여준다. PAM은 부도체 성질을 띄지만 FGS의 양이 늘어남에 따라 network을 형성하여 전기 전도도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 온도에 비례하여 FGS-PAM의 전기 전도도가 향상하는 것을 확인할 수 있는데 이것은 FGS 복합체가 반도체적 성질을 띄고 있음을 반증한다. 이러한 그래핀-고분자 복합체는 투과도가 우수하고 전기 전도도가 그래핀 양에 따라 증가하기 때문에 OLED의 투명 전극으로 활용될 가능성이 충분하다.

#### (References)

- [1] S. Y. Kim, K. Kim, K. Hong, and J.-L. Lee, "Investigation of metal peel-off technique for the fabrication of flexible organic light emitting diodes", *J. Electrochem. Soc.* **156**, J253 (2009).
- [2] H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F. Z. Guo, and Y. Watanabe, "Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy", *Phys. Rev. B.* **79**, 125437 (2009).
- [3] T. Sun, Z. L. Wang, Z. J. Shi, G. Z. Ran, W. J. Xu, Z. Y. Wang, Y. Z. Li, L. Dai, and G. G. Qin, "Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133301 (2010).
- [4] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, and N. D. Robinson, "Graphene and mobile ions : the key to all plastic, solution-processed light emitting devices", *ACS Nano* **4**, 637 (2010).
- [5] R. Pandey, K. Awasthi, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, "Investigation on synthesis and characterization of functionalized graphene

sheets-polyacrylamide composites", submitted.

- [6] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature* **442**, 282 (2006).
- [7] W. Tong, G. Luo, Z. Fan, C. Zheng, J. Yan, C. Yao, W. Li, and C. Zhang, "Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reduction-extractive dispersion", *Carbon* **47**, 2290 (2009).
- [8] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites", *Nat. Nanotechnol.* **3**, 327 (2008).
- [9] B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, and C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene", *Nanotechnology* **20**, 125705 (2009).