



그래핀 전극을 응용한 디스플레이 기술



한태희 석박사통합과정, 이태우 교수 (POSTECH 신소재공학과)

1. 서론

최근 나노 정보, 디스플레이 소자 분야의 급격한 기술 발전에 의하여 점차 유비쿼터스 시대로 급변하고 있다. 그에 따라 인간의 편의성을 위하여 언제 어디서나 정보를 접할 수 있는 전자 기기의 휴대성과 이동성을 갖춘 모바일 정보 전자 기기의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 가장 간편한 형태의 전자기기는 유연하고 신축성이 있어 변형이 자유로우면서도, 얇고, 가벼운 특성이 요구된다 (그림 1). 하지만 현재 LCD, OLED 등의 평판 디스플레이, 터치스크린, 태양 전지 등의 전자 소자에 필수 부품으로 가장 많이 사용되는 투명전극은 인듐 주석 산화물 (ITO)이다. ITO전극은 10~30 ohm/sq의 낮은 시트저항과 90%의 높은 투명도를 보이고 있으나 고가의 재료비 및 제법을 사용하는 단점이 있으며, 최근 인듐의 고갈로 인한 ITO 원재료 가격이 급증하고 있다. 또한, ITO 전극은 구부러지거나 당겨질 때에 수많은 균열을 동반하게 되고, 이는 ITO 전극의 전도도를 급격하게 떨어뜨린다. ITO 전극의 이러한 쉽게 부서지는 특성은 차세대 전자 소자의 발전 방향인 유연하고 신축성을 가지는 전자 소자 응용에 큰 한계를 보인다. 따라서 ITO 투명 전극을 대체할 수 있는 새로운 유연성 투명 전극 개발의 중요성과 필

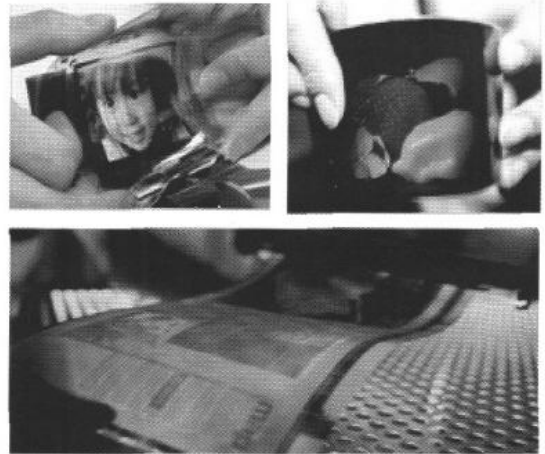


그림 1. Flexible 디스플레이를 이용한 전자 기기 (Sony, Samsung, HP社의 Flexible display).

요성이 급증하고 있다 [1].

현재 전도성 고분자, 금속 나노와이어, 그래핀 등의 여러 종류의 유연성 투명 전극의 개발이 진행되고 있고, 그 중에 그래핀은 매우 높은 투명도와 매우 우수한 전기적, 기계적 특성을 갖추면서도 평탄한 표면과 뛰어난 화학적 안정성을 갖추고 있어 ITO 전극을 대체할 수 있는 유연성 투명 전극으로 주목받고 있다 (표 1). 그래핀은 2차원의 매우 얇은 육각형을 이루고 있는 탄소층으로써 기계적, 전기적, 열전도도 등에서 기존 ITO 투명 전극에 비하여 우수한 특성을 나타내는 것으로 주목받



표 1. Flexible 투명 전극의 특성 비교.

	일함수	투과도	전기전도도	비고
그래핀	4.4-4.65 eV	85-95%	30-500 Ω /sq (4-7 nm)	낮은 일함수로 Buffer층 필요
탄소나노튜브	4.4-4.9 eV	83-93%	200 Ω /sq (30 nm)	낮은 전기전도도, 낮은 투과도, 거친 표면
PEDOT:PSS	4.8 eV	90%	470 S/cm	낮은 전도도, 낮은 거친 표면
Vapor-phase polymerized PEDOT	4.6 eV	84%	775 S/cm	낮은 전도도, 낮은 투과도

고 있으며, 최근 기초과학 및 응용공학 분야에서 많이 연구되고 있는 신소재이다. 그래핀은 실리콘 반도체의 100배에 이르는 높은 전하 이동도와 구리의 100배에 이르는 높은 전류밀도를 가지고 있으며 $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 매우 높은 전하 이동도를 갖는 것으로 알려져 있다. 또한, 2004년 영국 맨체스터대학의 Andre Geim 그룹에서 흑연층을 기계적으로 떼어내어 그래핀을 발견한 이후 짧은 기간 동안 80% 이상의 투명도를 유지하면서도 30 ohm/sq의 매우 낮은 시트 저항을 갖는 수준까지 급격한 발전을 보이고 있다. 또한, ITO 전극은 1%의 낮은 변형률에도 재료의 균열을 동반하며 저항의 매우 높은 증가를 가져오는데 반하여, 그래핀의 경우 20% 이상의 높은 변형률에도 기계, 전기적 성질을 잃지 않는 것으로 보고되어진다 [2-4].

2. 국내 · 외 연구 동향

2.1 유기 발광 다이오드 (Organic Light-Emitting Diode)

현재의 디스플레이 기술이 점차적으로 가볍고, 얇고, 편의성이 강조된 유연성 디스플레이의 방향으로 급속히 발전함에 따라 얇고, 유연한 유기 발광 다이오드 (Flexible

OLED) 기술의 중요성과 가능성이 점차적으로 증가하고 있다. 이에 따라 높은 투명도와 전도도, 우수한 기계적 특성을 보이는 그래핀 전극은 Flexible OLED의 구현을 위한 ITO 대체 투명 전극으로 크게 주목받고 있다 [5-8].

기본적으로 유기 발광 다이오드는 전하 캐리어를 주입하는 두 개의 전극 사이에 전기 발광 (Electroluminescent)이 가능한 유기물 발광층을 사용한다. 양극에서는 정공이 주입되어 유기물의 Highest occupied molecular orbital (HOMO) 에너지 레벨을 따라 발광층으로 이동하며, 음극에서는 전자가 주입되어 유기물의 Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지 레벨을 따라 발광층으로 이동한다. 전극으로부터 주입되어 발광층으로 수송된 전자와 정공은 발광층에서 발광성 재결합 (Radiative recombination)에 의하여 발광하게 된다. 이렇게 양쪽의 전극에서 발광층 내부로 주입/수송되는 전자와 정공의 균형은 유기 발광 다이오드의 발광 효율과 작동 수명을 결정하는 주요한 요인이 된다. 효율적인 전자, 정공의 주입을 위해서는 양극과 음극의 일함수와 유기물의 HOMO, LUMO 에너지 레벨이 유사하며, 같은 전압 하에서 많은 양의 전류를 흐르게 할 수 있어야 한다.

이러한 관점에서 볼 때에 효과적인 OLED 소자용 그래핀 전극의 적용을 위해서는 필수적으로 개선되어야 하는 문제점들이 존재한다. 그래핀을 유기 발광 다이오드의 양극으로 사용할 시, 그래핀의 경우 4.4 eV 정도의 낮은 일함수를 지니고 있어 ITO 전극의 일함수인 4.8 eV 정도와 비교할 때에 유기물 정공 수송층 (>5.5 eV)과의 정공 주입 에너지 장벽을 크게 하여 효율적인 정공 주입이 어렵게 한다. 또한, ITO전극이 10 ohm/sq 이하의 낮은 시트 저항을 갖는 반면 현재 기술의 일반적인 그래핀의 경우 이보다 훨씬 높은 시트 저항을 가지고 있어 전압 강하



(Voltage drop)현상 때문에 작동전압을 높일 수 있다. 이러한 그래핀 양극을 유기 발광 다이오드의 ITO 투명 전극과 단순히 대체한다면 커진 정공 주입 에너지 장벽은 정공의 주입을 저하시켜 전자와의 불균형을 초래하고, 소자의 발광 전류 효율 (Luminous current efficiency)을 크게 감소시킨다. 또한, 그래핀 전극의 낮은 전도도는 같은 전압 하에서의 전류를 감소시켜 소자의 발광 전력 효율 (Luminous power efficiency)을 크게 떨어뜨리는 역할을 하게 된다.

미국 스탠포드 대학의 Peter Peumans 연구 그룹에서는 2010년 분산된 산화 그래핀을 Quartz 기판 위에 스핀 코팅하여 7 nm 정도의 전극 필름을 형성하고, 그래핀 전극의 빛 흡수를 낮추고 전도도를 높이기 위하여 진공에서 1,100℃ 열처리하여 환원시켜 유기 발광 다이오드의 양극으로 사용하였다. 이렇게 형성된 그래핀 전극은 800 ohm/sq의 시트 저항과 550 nm에서 82%의 투명도를 보였다. 이러한 방법으로 제작된 유기 발광 다이오드는 0.3 lm/W의 매우 낮은 전력 효율을 보였으며, 0.2% 정도의 낮은 EQE (외부 광자 효율)를 보였다. 또한, 광학 시뮬레이션 (Optical simulation)을 통하여 ITO 전극과 그래핀 전극에서 거의 유사한 광추출 효과 (Outcoupling)를 보이며, 두 전극 모두 유사한 램버시안 (Lambertian) 발광 형태 (Emission pattern)를 보이는 것을 확인하였다 [5].

중국 Peking 대학 G. G. Qin 연구 그룹은 2010년 Ni 촉매를 사용한 CVD (Chemical vapor deposition)방법으로 다층의 그래핀을 성장시키고 유리 기판에 전사하여 유기 발광 다이오드의 양극으로 사용하였다. 이렇게 형성된 전극은 310 ohm/sq의 시트 저항과 522 nm에서 85%의 투명도를 보였다. 다층으로 성장된 그래핀 전극은 4.6 eV 정도의 일함수를 보였으며 그 위에 5.4 eV 정도의 높은 일함수를 갖는 V_2O_5 를 정공 주입층으로 사용하

여 그래핀 전극에서부터 V_2O_5 를 통하여 정공 주입이 되도록 하였다. 이렇게 제작된 그래핀 전극 기반의 Top emitting 유기 발광 다이오드는 전류, 전압 발광 효율이 각각 0.75 cd/A, 0.381 m/W를 나타내었다. 이렇게 낮은 발광 효율을 보이는 이유로 그래핀 전극의 낮은 전도도가 정공의 주입을 저하하며, 큰 표면 거칠기로 인한 Leakage 전류의 영향으로 설명하였다 [6].

국내 포스텍 이태우 교수 연구 그룹은 2012년 Cu 촉매를 사용하여 CVD를 통해 성장된 단일층 그래핀을 Flexible PET 기판 위에 적층하여 2~4층의 Flexible 다층 그래핀 전극을 형성하였다. 그래핀 전극의 전도도를 높이기 위하여 HNO_3 , $AuCl_3$ 의 화학적 p-type 도펀트를 사용하여 그래핀 전극을 도핑하였다. 단일층 그래핀을 적층함에 따라 점차적으로 시트 저항이 감소하고 일함수가 조금씩 증가하는 것을 확인하였으며, 추가적인 p-type 도핑을 통하여 4층 적층 그래핀의 경우 90%의 투명도와 함께 HNO_3 로 도핑 시 54 ohm/sq, $AuCl_3$ 로 도핑 시 34 ohm/sq로 ITO 전극과 유사한 수준까지 시트 저항을 낮추었다. 또한, 그래핀의 낮은 일함수에 의한 정공 수송층과의 정공 주입 에너지 장벽을 낮추고 정공의 주입을 원활히 하기 위하여 고분자의 자기 조립에 의해 표면 쪽으로 갈수록 점차적으로 일함수가 상승하고 6.0 eV 정도에 달하는 매우 큰 표면 일함수를 갖는 고분자 정공 주입층 (GraHIL)을 그래핀 전극에 적용하였다.(그림 2(a),(b)) 이렇게 개선된 여러 가지의 그래핀 전극을 이용하여 형광 녹색 소자를 구현하였으며, 전압에 따른 발광 특성이 2~4층으로 그래핀의 적층된 수가 늘어갈수록 향상되는 결과를 보였으며, 4층 적층 그래핀에 $AuCl_3$ 을 이용하여 도핑한 경우에는 ITO 전극과 거의 유사한 발광 특성을 보여 유기 발광 다이오드의 발광 특성 및 작동 전압은 전극의 전도도와 일함수에 큰 영향을 받는 것을 확인하였다. 전류, 전력 발

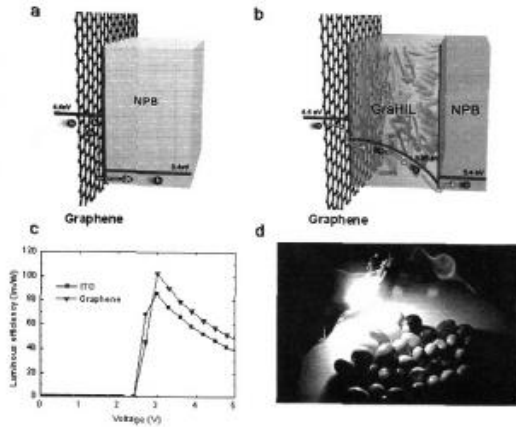


그림 2. (a) 그래핀과 정공 수송층의 정공 주입 에너지 장벽 모식도, (b) 자기조립 고분자 정공 주입층의 적용을 통한 그래핀과 유기물층 사이의 정공 주입 장벽의 감소, (c) 그래핀 전극과 ITO 전극을 사용한 녹색 인광 유기 발광 다이오드의 전력 발광 효율, (d) 그래핀 전극을 이용한 백색 Flexible 유기 발광 다이오드 조명 [7].

광 효율 또한, 그래핀의 적층에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, HNO_3 도핑된 4층의 그래핀 전극을 사용한 경우 각각 30.2 cd/A, 37.2 lm/W의 높은 발광 효율을 나타내었다. 이는 최적화된 동일한 구조에서 ITO 전극을 사용한 경우 (18.4 cd/A, 24.1 lm/W) 보다 더 향상된 발광 효율이다. 그러나 가장 높은 발광 특성과 낮은 작동 전압을 보였던 AuCl_3 도핑된 4층 그래핀의 경우 도핑 시 Au의 환원과정에서 그래핀 표면에 생성된 Au particle들에 의하여 소자 내부에서 낮은 전압 시 Leakage 전류를 발생시켜 HNO_3 도핑된 경우보다 낮은 효율을 보이는 것을 확인하였으며, CNT 전극을 사용한 경우에도 1차원의 재료 특성인 큰 표면 거칠기에 의하여 Leakage 전류를 많이 발생시키며 ITO 전극보다 낮은 발광 효율을 보이는 것을 입증하였다. 본 연구진은 그래핀 전극 사용 시에 ITO 전극을 사용한 소자보다 더 향상된 발광 효율을 보이는 것에 대해 설명하기 위하여 Dark-Injection Space-Charge-Limited-Current (DI SCLC)를 통한 정공

주입 효율을 측정 및 계산하였다. 그 결과 ITO 전극위에 자기 조립 고분자 정공 주입층인 GraHIL을 사용한 경우 정공 주입 효율이 이상적인 값인 1에 근접하여 Ohmic contact을 형성하는 것을 판단하였으나, 그래핀 전극위에 GraHIL을 적용한 경우에는 ITO 전극소자보다 더 1에 가까운 정공 주입 효율을 나타내어 더 이상적인 Ohmic contact을 보여줌을 발견하였다. 기존의 ITO 전극의 경우 산성의 고분자 정공 주입층인 PEDOT:PSS를 스핀 코팅할 때에 ITO 전극이 부분적으로 식각되어 In, Sn의 금속 원자들이 고분자 필름 내부로 확산되게 되고, 고분자 필름의 열처리 시에 이러한 금속 원자들은 고분자 필름의 표면까지 확산되는 것을 SIMS depth profile을 통하여 입증하였다. 이러한 불순물 금속 원자들은 전극으로부터의 정공 주입 시에 정공을 트랩 (Trapping) 하는 계면 트랩 사이트 (Interfacial trap site)로 작용하여 유기물층으로의 정공 주입을 방해하여 정공 주입 효율을 저해하는 요인이 된다. 반면 화학적으로 안정한 그래핀 전극의 경우 이러한 불순물 금속 원자들이 발생하지 않기 때문에 ITO 전극을 사용한 경우보다 더 향상된 정공 주입 효율을 보이는 것으로 설명하였다. 4층의 HNO_3 으로 도핑된 그래핀 전극을 인광 녹색 OLED에 적용하였을 때에 형광 소자와 마찬가지로 ITO보다 더 향상된 발광 효율을 보였으며 그 결과가 98.1 cd/A, 102.7 lm/W로 매우 높은 전류, 전력 발광 효율을 기록하였다 (그림 2(c)). 또한, 본 연구진에서는 백색의 형광 OLED를 구현하여 5 cm × 5 cm 면적의 PET substrate 위에 그래핀 전극을 사용하여 최초의 백색 Flexible Solid-state lighting 소자를 구현하였다 (그림 2(d))[7].

반면 카이스트의 김상욱 교수 연구 그룹은 2012년 유기 기판 위에 분산된 산화 그래핀을 유리 기판 위에 스핀 코팅 한 후 Hydrazine(N_2H_4)을 이용한 화학적 환원과 750°C에서의 NH_3 와 함께 열처리를 통하



여 n-doping된 RGO (Reduced graphene oxide)를 전극으로 사용하였으며 이렇게 구현된 그래핀 전극은 80%의 투명도와 함께 300 ohm/sq의 시트 저항을 보였다. 또한 이러한 방법으로 만들어진 그래핀 전극의 경우 CVD로 성장된 그래핀에서 보이는 주름 (Ripple)에 의한 영향이 없어 0.53 nm 정도의 RMS 표면 거칠기를 보이는 매우 균일한 표면 특성을 보여주었다. 본 연구팀은 그래핀의 낮은 일함수를 n-doping을 통하여 더 낮게 조절하고 동시에 전도도를 높임으로써 역구조 고분자 LED에 음극으로 사용하였다. Hydrazine을 이용하여 산화 그래핀을 처리한 후 열처리를 통하여 연속적으로 환원시킨 그래핀 전극의 경우 그래핀의 전자 밀도가 증가하며 그 일함수가 4.25 eV 정도로 낮아진 것을 확인하였다. 또한 두 가지 환원 과정을 연속적으로 적용한 경우 C와 N의 치환을 통하여 sp² Hybridization을 유지하며 비편재된 전자를 통해 전도도를 증가시키는 Quaternary N의 비율이 가장 크고, 가장 좋은 전도도를 나타낸다는 것을 확인하였다. 이러한 그래핀 음극을 사용하여 역구조 고분자 LED를 구현하였을 때에 FTO 투명 전극에 비하여 낮은 전도도의 영향으로 발광 특성이 떨어지고 turn-on 전압이 커지지만 7 cd/A의 발광 전류 효율을 보이며 기존의 FTO 투명 전극을 사용한 경우 (~5cd/A)보다 향상된 소자 효율을 보이는 것을 확인하였다. 이 결과는 n-type 도핑된 그래핀 음극의 경우 4.25eV의 낮은 일함수에 의하여 기존의 투명 전극보다 전자 주입 에너지 장벽이 낮아져 전자 주입이 더 향상된 결과이다 (그림 3) [8].

2.2 발광전기화학셀 (Light-Emitting Electrochemical Cell)

발광전기화학셀 (Light-emitting electrochemical cell: LEC)의 경우 고분자 LED와 구조는 유사하지만 발광층에 발광 고

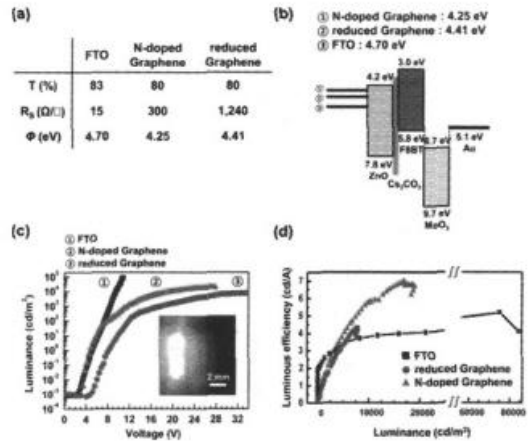


그림 3. (a) FTO와 n-doped 그래핀, 환원된 그래핀의 특성 비교, (b) 역구조 유기 발광 다이오드의 에너지 밴드 다이어그램 모식도, (c) 발광 특성, (d) 발광 효율 [8].

분자와 함께 전해질을 블렌드하여 사용한다. 양극, 음극에 전압이 가해지면 전해질 내의 이온 (Mobile ion)들이 분리되어 움직여서 양 쪽 전극과의 계면에서 고분자를 도핑하여 양극에서는 p-doped, 음극에서는 n-doped 상태를 만들어 높은 전하 밀도를 갖는 구간을 형성하게 된다. 일정 전압을 일정 시간이상 가한 이후 도핑된 높은 전하 밀도의 구간이 점차 전극으로부터 퍼져나가 p-n junction을 형성하여 전자와 정공의 재결합에 의해 빛을 내게 된다. 일반적인 고분자 LED의 경우에 Cathode에서의 전자 주입을 원활히 하기 위하여 유기물의 LUMO 에너지 레벨과 유사한 매우 낮은 일함수의 재료를 사용하여야 한다. Ca, Ba 등과 같은 낮은 일함수의 금속의 경우 공기 중에서 산소와 수분과의 반응으로 매우 불안정하며 용액 공정이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 그러나 LEC의 양극과 음극으로 사용되는 전극은 정공과 전자의 주입을 위해 발광 고분자와의 HOMO, LUMO 에너지 레벨을 맞추어 줄 필요가 없는 장점이 있으며, 전극 물질과 전해질의 이온들에 의하여 형성되는 높은 전하 밀도를 갖는



영역에서의 부반응 (Side reaction)에 의한 불안정성을 낮추기 위하여 두 전극 모두에 금이 많이 사용된다 [9].

스웨덴 Linköping 대학 L. Edman & N. D. Robinson 연구 그룹은 2010년 석영 (Quartz) 기판 위에 분산된 산화 그래핀을 스핀 코팅하고 1,000°C에서 열처리를 통하여 형성한 그래핀 전극을 음극으로 이용하고, 스크린 프린팅용으로 사용되는 p-type 전도성 고분자인 PEDOT:PSS ink를 양극으로 사용하여 금속 전극을 사용하지 않는 LEC를 용액 공정을 통하여 구현하였다. 이러한 방법으로 사용된 그래핀 전극은 5,000 ohm/sq의 높은 시트 저항을 갖지만 LEC소자의 turn-on 전압이 2.8 eV 정도로 비교적 발광 고분자의 에너지 밴드갭 포텐셜과 비슷한 수준을 보여주었으며, 그래핀 음극 방향으로의 발광이 PEDOT:PSS를 사용한 양극 방향으로의 발광과 비슷한 수준의 발광 특성을 보여주었다. 양 전극의 발광을 모두 고려할 때에 LEC 소자는 각각 9 cd/A, 5 lm/W의 전류, 전압 발광 효율을 나타내었으며, 전극의 일함수 조절이 필요하지 않은 LEC에 그래핀 전극을 사용하여 그래핀의 전기 화학적 안정성을 입증하였다 (그림 4)[9].

또한, 같은 Edman & Robinson 연구 그룹에서 2011년 같은 방식으로 형성한 그래핀을 LEC의 전극으로 사용하였다. 그래핀 전극위에 발광 고분자를 코팅하여 CV (Cyclic voltammetry) 측정을 통하여 발광 고분자가 p-type, n-type 도핑을 보이는 전압 범위 내에서 모두 안정하게 유지되는 것을 확인하면서 그래핀 전극을 LEC 전극으로 적용함에 있어 양극과 음극 모두에 적절한 안정성을 보임을 입증하였다. 또한, 석영 기판위에 그래핀 전극을 형성한 후 2 mm의 전극 사이 간격을 만들고 그 위에 고분자 블렌드를 코팅하여 기판에 평행하고 발광층이 노출되어 있는 (Open planar) 구조의 LEC 소자를 제작하여 발광 고분자의 도핑과정과 p-n

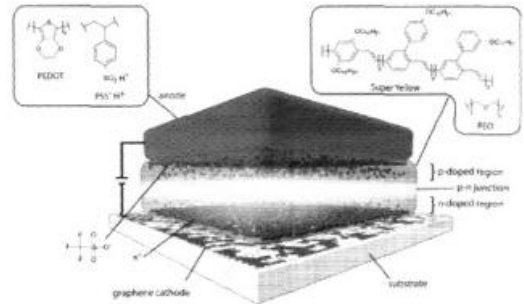


그림 4. 그래핀 음극과 고분자 양극을 이용한 LEC 소자의 구조 모식도 [9].

junction의 형성을 In-situ로 관찰하였다. Flexible한 고분자PET 기판위에 그래핀 전극을 동일한 방법으로 형성하여 Flexible 투명 LEC를 구현하였다 [10].

2.3 액정 디스플레이 소자 (Liquid Crystal Display Device)

액정디스플레이 (Liquid crystal display: LCD)는 그림 5와 같이 두 개의 전도성 투명 전극이 액정층을 감싸고 있는 형태로 전극 사이에 인가된 전기장에 의하여 액정이 정렬하게 되고, 그에 따라 백라이트 유닛에서 나온 빛이 편광판을 빠져나온 투과율을 결정하게 된다. 현재 대면적의 전도성 투명 전극 ITO의 제작비용이 점차적으로 높아지고 있으며, ITO의 불순물 금속 이온 확산의 부작용 등으로 인하여 대체 전극이 필요하다.

영국 맨체스터 대학 Novoselov 교수 연구 그룹은 2008년 Micromechanical cleavage 방법을 사용하여 유기 기판 위에 단일층 그래핀 조각을 형성하고 이것을 LCD의 투명 전극으로 사용하였다. 그래핀 투명 전극을 이용하여 LCD를 제작하고, 전기장을 인가함에 따른 Nematic 액정의 실효 복굴절 (Effective birefringence)의 변화를 확인하였다 (그림 5). 또한, 백색 광원에 대하여 100 이상의 Contrast ratio를 구현하며 Twisted, Super-twisted, In-plane

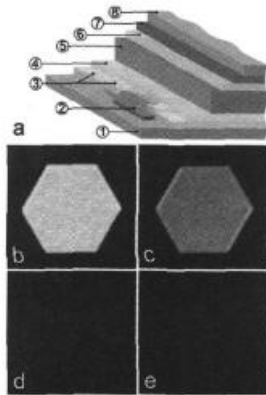


그림 5. (a) 그래핀(②) 전극을 사용한 LCD 소자 구조 모식도, 전압 인가 시 녹색 빛에 대한 LEC 소자의 광학 현미경 사진 (b) 8 Vrms, (c) 13 Vrms, (d) 22 Vrms, (e) 100 Vrms [11].

switching nematic 및 Smectic 액정 등의 여러 가지 LCD의 투명 전극으로의 그래핀 전극의 효과적인 적용 가능성을 확인하였다. Micromechanical cleavage 방법으로 형성된 그래핀 전극은 6,000 ohm/sq의 높은 시트 저항을 갖지만, 정렬층으로 사용되는 Polyvinyl alcohol에 의하여 n-type 도핑되는 효과가 있으며 도핑된 그래핀 전극은 98%의 매우 높은 투명도에서 400 ohm/sq까지 낮아지는 것을 확인하였다. 95%의 투명도를 갖는 얇은 기존 ITO 투명 전극이 수백 ohm/sq의 높은 시트 저항을 갖는 것에 비하여 더욱 우수한 투명도와 전도도를 구현한 것이다. 또한, 현재까지 LCD의 투명 전극으로 가장 많이 사용하던 ITO 전극은 금속 이온들이 액정층으로 확산되어 활성층을 열화시키는 화학적 불안정성을 보여 문제가 되지만, 그래핀의 높은 화학적 안정성으로 인하여 그래핀 전극을 사용함으로써 소자 안정성 문제를 해결할 수 있다는 것을 LCD 소자의 capacitance 분석을 통하여 입증하였다 [11].

3. 향후 발전 방향

그래핀 전극은 높은 투명도와 함께 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인하여 OLED, LEC 및 LCD 등의 다양한 디스플레이 소자에서 쉽게 부서지는 특성을 갖고 있는 ITO 전극을 대체하는 Flexible 투명 전극으로 활용되고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 그래핀 전극이 기존의 ITO 전극을 효과적으로 대체하기 위해서는 그래핀 전극에 대한 원천 연구의 중요성이 증가하고 있다. 우선 ITO가 10~20 ohm/sq의 낮은 시트 저항을 갖는 반면 디스플레이 소자에 전극으로 사용된 그래핀 전극의 경우 이보다 높은 시트 저항을 갖기 때문에 OLED 및 LEC 등의 소자에서 같은 전압에서의 발광 특성이 떨어져 작동 전압을 많이 높이는 결과를 초래한다. 현재의 대면적의 그래핀 성장 시 그래핀의 Grain domain 크기가 작고 불안정한 Grain boundary나 그래핀의 Micro ripple들에 의한 전하 산란의 영향과, 전사 과정에서 생성되는 Micro crack 등의 Defect가 그래핀의 전기적 특성을 저하시키는 역할을 하여 높은 전도도를 구현하지 못하는 주요한 요인이 된다. 또한, 성장 및 전사 과정에서 생성되는 Defect 등은 그래핀 전극 표면의 거칠기를 크게 하여 디스플레이 소자 적용 시 Leakage 전류를 생성하며 발광 효율을 낮추는 원인이 되기도 한다. 그러므로 높은 전기 전도도를 갖는 높은 Quality의 그래핀 전극의 형성을 위하여 성장과 전사 공정의 발전과 개발이 필수적이다. 디스플레이 소자에 전극으로 그래핀을 사용할 시에 화학적 도펀트를 사용하여 그래핀 전극을 도핑하여 30~50 ohm/sq의 ITO 전극과 유사한 수준의 전기 전도도를 갖는 그래핀 전극이 구현되었지만, 그래핀의 도핑에 주로 사용되는 HNO₃, AuCl₃, Hydrazine의 경우 대기 중 도핑 안정성이 매우 떨어져 대기 중에서의 공정 혹은 소자 제작 후의 그래핀의 전



도도가 시간에 따라 떨어지는 불안정성을 보일 수 있는 문제를 가지고 있다. 그러므로 그래핀 전극을 효과적으로 도핑하여 전기 전도도를 높일 수 있는 비휘발성의 안정한 도펀트 물질과 도핑 공정의 개발 또한 함께 이루어져야 할 것이다. LEC의 경우 전하 캐리어의 주입과 발광 메커니즘이 전극의 일함수와는 상관관계가 없으므로 그래핀의 일함수 개선 과정 없이 투명 전극으로 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 LEC 소자의 현재 수준으로는 OLED 소자에 비하여 매우 낮은 발광 효율을 나타내며, 느린 작동 반응 속도 등의 한계를 가지고 있다. 고효율의 그래핀 전극 기반의 OLED 소자를 만들기 위해서는 전하 캐리어의 효율적인 주입을 위해 그래핀의 일함수를 유기층의 HOMO, LUMO 에너지 레벨과 유사한 수준으로 조절할 수 있는 일함수 조절 기술 및 그래핀 전극으로부터 유기물로 주입되는 전하 캐리어의 주입을 효율적으로 할 수 있는 전하 주입 보조층의 개발이 추가적으로 이루어진다면 매우 높은 발광 효율의 Flexible 디스플레이 소자의 구현이 가능할 것이다.

앞서 언급한 그래핀 전극의 전기적 특성과 안정성을 높이고 그래핀으로부터의 전하 캐리어 주입에 대한 연구와 함께 그래핀 전극을 저비용으로 대량 생산이 가능하도록 공정 기술 개발 등을 통하여 현재 상용화된 ITO 투명 전극을 그래핀 투명 전극으로 대체하여 저전압 및 고효율 구동이 가능한 Flexible 디스플레이 구현을 가속화시킬 것이다. 이와 더불어 전자 기기의 휴대성과 편리성의 요구를 가장 잘 충족시켜주는 궁극적 소자의 형태는 입을 수 있는 (Wearable) 전자 기기이다. 이러한 입을 수 있는 전자 기기의 개발과 발전을 위해서는 휘어지는 특성 뿐 아닌 잘 늘어나는 특성을 지닌 신축성 (Stretchable) 을 지니는 디스플레이의 구현이 필요하다. 그래핀은 이러한 요구를 만족시키는 10% 이상의 안정한 인장 특성을 가지고 있는 것으로

보고되었다.[12] 그러므로 이를 이용한 신축성 디스플레이용 투명 전극으로도 이용될 가능성이 크며, 그래핀 전극을 이용한 신축성 디스플레이 소자의 개발과 인장 특성에 따른 발광 특성의 변화 등이 향후의 연구 개발 과제가 될 것이다.

감사의 글

This research was supported by the Basic Research Program and Global Frontier Research Center for Advanced Soft Electronics through the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Education, Science and Technology (Nos.2009-0075025).

참고 문헌

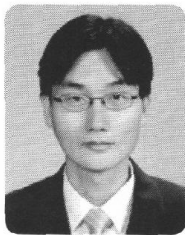
- [1] Kumar, A. & Zhou, C. ACS Nano 4, 11-14 (2010).
- [2] Novoselov, K. S. et al. Science 306, 666-669 (2004).
- [3] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., Ferrari, Nature Photon. 4, 611-622 (2010).
- [4] Bae, S. et al. Nature Nanotech. 5, 574-578 (2010).
- [5] Wu, J. et al. ACS Nano 4, 43-48 (2010).
- [6] Sun, T. et al. Appl. Phys. Lett. 96, 133301 (2010).
- [7] Han, T.-H. et al. Nature Photon. 6, 105-110 (2012).
- [8] Hwang, J. O. et al. ACS Nano 6, 159-167 (2012).
- [9] Matyba, P. et al. ACS Nano 4, 637-642 (2010).
- [10] Matyba, P. et al. ACS Nano 5, 574-580 (2011).
- [11] Blake, P. et al. Nano Lett. 8, 1704-1708 (2008).
- [12] Kim, K. S. et al. Nature 457, 706-710 (2009).



저자약력



성 명 : 한태희
 ◆ 학 력
 • 2010년
 POSTECH 신소재공학과 공학사
 • 현재
 POSTECH 신소재공학과
 석박사통합과정



성 명 : 이태우
 ◆ 학 력
 • 1997년
 KAIST 화학공학과 공학사
 • 1999년
 KAIST 화학공학과 공학석사
 • 2002년
 KAIST 생명화학공학과 공학박사

◆ 경 력
 • 2003년 Bell Laboratories, 박사후 연구원
 • 2008년 삼성전자 종합기술원 전문연구원
 • 2008년 - 현재 POSTECH 신소재공학과 조교수

