

열처리된 그래핀 산화물을 정공주입층으로 이용한 유기발광 다이오드

신성범^{a*}

Thermally Adjusted Graphene Oxide as the Hole Transport Layer for Organic Light-Emitting Diodes

Seongbeom Shin^{a*}^a The 1st R&D Institute, Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	1	June	2015
Revised	28	June	2015
Accepted	30	June	2015

Keywords:

Graphene oxide
Thermal annealing
Hole transport layer
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

ABSTRACT

This paper reports on thermally adjusted graphene oxide (GO) as the hole transport layer (HTL) for organic light-emitting diodes (OLEDs). GO is generally not suitable for HTL of OLEDs because of intrinsic specific resistance. In this paper, the specific resistance of GO is adjusted by the thermal annealing process. The optimum specific resistance of HTL is found to be $10^2 \Omega \cdot \text{m}$, and is defined by the maximum current efficiency of OLEDs, 2 cd/A. In addition, the reasons for specific resistance change are identified by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). First, the XPS results show that several functional groups of GO were detached by thermal energy, and the amount of epoxide changed substantially following the temperature. Second, the full width at half maximum (FWHM) of the C-C bond decreased during the process. That means the crystallinity of the graphene improved, which is the scientific basis for the change in specific resistance.

1. 서론

그래핀(graphene)은 탄소원자의 sp^2 -bonding으로 결합되어 있는 육각형 벌집 구조(honeycomb)로써 2차원 단원자 층의 형태로 이루어져 있다. 그래핀은 독특한 구조 뿐만 아니라 높은 전기 전도도와 투과도를 가지고 있으며 기계적, 열적 안정성도 우수하여 전자재료뿐만 아니라 기계재료 측면에서도 많은 주목을 받고 있다^[1,2]. 이러한 독특한 특징으로 인해 다양한 연구들이 진행되고 있지만 그래핀은 밴드갭(band-gap)이 없어 전기전자 소재로써 제약이 있는 단점이 있다. 때문에 밴드갭의 생성을 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다^[3-6].

반면에 산소를 포함하는 작용기(hydroxyl, epoxide, carbonyl, carboxyl)가 결합되어 있는 그래핀 산화물(GO: graphene oxide) 또는 환원된 그래핀 산화물(rGO: reduced graphene oxide)은 그래핀과는 다른 특징을 보여주는데, 그래핀에 결합된 작용기들이 육각형 벌집 구조가 하이브리드화(hybridization) 되는 것을 방해하여 그래핀의 기저면(basal plane)을 왜곡하게 된다. 이 때문에 전기적 특징 및 광학적 특징이 변하게 되며 이는 밴드갭의 변화로 이어진다. 따라서 GO와 rGO의 경우 전기전자 소재로 활용하기 위해 밴드갭 생성 과정이 필요 없는 장점이 있다. 뿐만 아니라 생산공정과 재료의 활용 측면에서도 큰 장점을 가지고 있는데, 첫 번째로 GO는 후연의 산처리를 통해 대량 생산이 가능하며, rGO의 경우

* Corresponding author. Tel.: +82-42-821-0769

Fax: +82-42-821-3400

E-mail address: tigerwow12@gmail.com (Seongbeom Shin).

GO를 이용하여 화학적 방법과 열처리를 통한 화학적 개질법으로 환원이 가능하다. 이 방법 역시 물리적인 방법에 비해 대량생산이 가능한 장점이 있다^[7-9]. 두 번째로 합성된 GO 및 rGO는 친수성 특성 및 공유결합을 할 수 있는 작용기들로 인해 용액에 분산이 용이하여 대량생산이 가능한 용액공정을 이용해 전자소자를 만들 수 있는 장점이 있다^[10-13]. GO의 이러한 장점을 이용하여 트랜지스터, 유기태양전지 또는 유기발광다이오드(OLEDs: organic lightemitting diodes)의 전극 또는 기능성 층으로 적용한 사례들이 보고되고 있다^[14-18].

본 연구에서는 그래핀 산화물을 정공전달층으로 활용한 유기발광다이오드의 성능을 향상시키기 위해 그래핀 산화물의 전기저항을 열적으로 조절하여 그 결과를 확인하였다. 첫 번째로 흑연으로부터 화학적 방법으로 만들어진 GO는 온도에 따라 $10^3 \sim 10^3 \Omega\text{m}$ 의 비저항이 변화하는 것을 관찰하였고, X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)을 활용하여 작용기들의 결합 상태를 확인하였다. 두 번째로 열적으로 전기적 특성이 조절된 GO를 유기발광다이오드의 정공주입층으로 활용하여 유기발광다이오드의 성능향상을 위한 GO의 열처리 조건을 도출하였다.

2. 실험

2.1 GO의 제조

GO는 Hummers 방법을 이용하여 제조하였다^[19]. 1.5 g의 NaNO_3 를 H_2SO_4 69 ml에 녹인 후 흑연 3.0 g을 넣어 분산시킨다. 반응용기는 얼음물에 넣어 온도를 0°C 에 가깝게 유지하며 스테어링을 지속한다. 분산된 용액에 과망간산칼륨을 넣는데, 반응이 격렬하기 때문에 천천히 첨가한다. 또한 과망간산칼륨의 첨가속도를 조절하여 반응온도가 20°C 가 넘지 않도록 주의한다. 그 후 상온에서 30분간 스테어링을 지속한 후 138 ml의 물을 천천히 첨가한다. 반응온도는 98°C 까지 증가하며 15분 동안의 격렬한 반응 후 수조를 이용하여 냉각시킨다. 추가 420 ml의 물과 30% 과산화수소 3 ml를 첨가하고 상온에서 2시간 스테어링한다. 정제를 위해 염산(3 wt%)와 물을 이용하여 수차례 필터링과 세척과정을 거치면 4 g 내외의 GO를 얻을 수 있다.

2.2 GO 박막제조, 열처리 및 특성분석

GO의 전기적 특성 확인 및 열처리를 위해 0.05 mg/ml로 물에 분산된 GO 용액을 Au 패드가 패터닝 되어 있는 SiO_2 기판에 스프인코팅 하여 GO 박막을 제작한다 (Fig. 1). 스프인코팅은 1,500 rpm에서 30초간 실시하여 10 nm 두께의 박막을 제작하고, PR공정과 RIE(reactive ion etching)를 이용하여 폭 4 μm , 길이 10 μm 의 GO 채널(channel)을 생성한다. RIE는 50 mTorr, 5 s, 100 W,

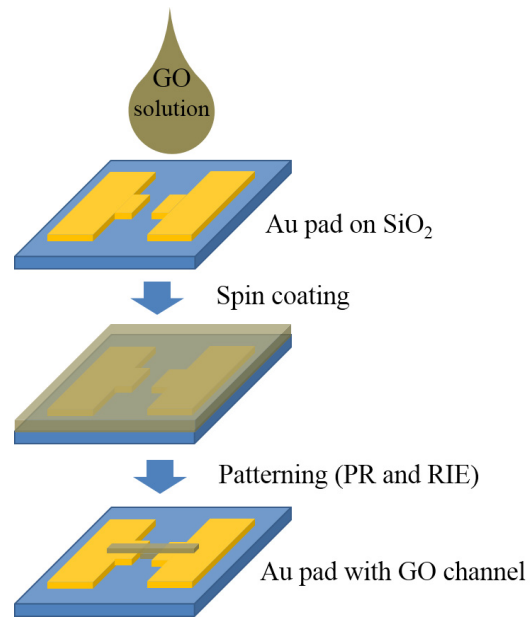


Fig. 1 Schematic diagram of GO channel fabrication on the Au pad. The channel width, length, and thickness are 4 μm , 10 μm , and 10 nm, respectively.

그리고 O_2 10 sccm 조건에서 수행하였다.

열처리 조건에 따른 GO의 전기적 특성 변화 확인을 위해 급속열소둔(RTA: rapid thermal annealing)을 사용하였다. 열처리는 5 Torr, 1 hr, 그리고 Ar 50 sccm에서 실시하였고, 온도에 따른 비저항 변화를 관찰하기 위해 $120^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서 수행하였다.

GO의 비저항 측정은 Probe station을 활용하여 진행하였으며 비저항 측정 후 동일하게 제작된 GO 시편은 X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)을 활용하여 작용기들의 결합에너지를 확인하였다.

2.3 GO 정공전달층 유기발광 다이오드 제작

유기발광다이오드의 정공전달층으로써 GO의 최적 환원정도를 찾기 위해 GO를 정공전달층으로 하는 유기발광다이오드를 제작하였다. 전극을 제외하고 모든 기능성 층들은 스프인코팅 방법을 이용하였다. 유기발광다이오드의 구조는 유리기판/ITO 양극(15 Ω/\square)/GO 또는 열처리된 GO/PDY-132/ZnO Nanoparticles/Al 음극으로 이루어져 있다^[20-22].

먼저 ITO 기판의 UV-Ozone 처리를 통해 친수성 표면을 만들고 물에 분산되어 있는 GO를 2,000 rpm으로 스프인코팅 한다. 코팅된 GO위에 발광층인 PDY-132를 80 nm 적층하고, ZnO NPs를 30 nm 적층한다. 기능성 층들의 적층이 완료되면 Al 음극을 150 nm 진공 증착하여 소자제작을 완료한다.

완료된 소자의 성능확인에는 Minolta CS-100 luminance meter 와 Keithley 2400 source meter를 이용하였으며, 측정된 J (current density)-V (voltage)-L (luminance) 그래프를 통해 확인하였다.

3. 결과 및 토의

ITO 양극위에 박막으로 형성된 GO는 열처리 온도를 120°C, 140°C, 150°C, 160°C, 180°C, 그리고 210°C 순서로 달리하여 유기발광 다이오드의 정공주입층을 제작하였다. 제작된 정공주입층 위에 발광층, 전자주입층, 음극을 적층하면 유기발광 다이오드의 제작이 완료된다.

제작된 유기발광 다이오드는 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 특정 온도에서 전류 효율(current efficiency)이 높은 것을 알 수 있다. 최대효율은 GO를 140°C에서 열처리한 경우 2 cd/A 내외로 가장 높았으나 상온(25°C) 및 150°C 이상의 온도에서는 열처리한 경우 효율이 최대 0.5 cd/A를 넘지 못하였다. 이와 같은 유기발광 다이오드의 효율변화는 GO 정공주입층이 적합한 열처리 온도가 존재한다는 것을 말해주며, 그 이유는 아래와 같이 설명을 할 수 있다.

GO는 열처리를 통해 환원되어 rGO로 변형되는데, 이때 그래핀의 기저면(basal plane)을 왜곡하고 있는 주변의 작용기들이 열처리를 통해 제거되면서 원래의 그래핀 특성이 강화되어 비저항이 감소하게 된다. GO 채널을 제작하여 열처리 온도별 GO의 비저항 변화를 관찰한 결과 pristine GO의 경우 $10^3 \Omega\text{m}$ 내외의 비저항을 가지지만 열처리 온도에 따라 $10^3 \Omega\text{m}$ 까지 변화하는 것을 확인하였다(Fig. 3). 즉 정공주입층의 소재가 $10^2 \Omega\text{m}$ 내외의 비저항을 가질 때 유기발광 다이오드의 효율을 극대화 할 수 있다는 것을

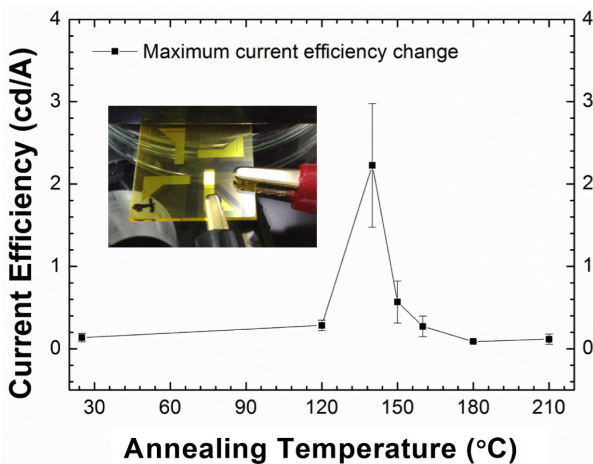


Fig. 2 The maximum current efficiency change of GO hole transport layer OLED following the GO annealing temperature. (insert) The image of light-emitting demonstration.

알 수 있으며 이 값은 유기발광 다이오드의 정공주입층으로 주로 사용되는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly-(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)의 비저항($\sim 50 \Omega\text{m}$)과 유사한 값을 알 수 있다.

Fig. 4는 PEDOT:PSS를 정공주입층으로 하는 유기발광 다이오드와 GO 열처리 온도에 따른 유기발광 다이오드의 전류밀도, 휘도 비교 그래프이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 유기발광 다이오드가 Turn-on되기 이전(2 V 이하) 누설 전류(leakage current)가 흐르는 것을 볼 수 있는데 이 누설 전류가 열처리 온도 150°C일 때 PEDOT:PSS를 사용한 소자와 유사한 것을 확인할 수 있다. 또한 120°C에서 열처리된 GO는 비저항($10^2 \sim 10^3 \Omega\text{m}$)이 높아 누설 전류가 거의 흐르지 않는 것을 볼 수 있으며 소자가 원활히 작동할 수 있는 충분한 전류가 흐를 수 없음을 알 수 있다. 반대로 210°C에서 열처리된 GO는 비저항이 상대적으로 낮아($10^{-1} \sim 10^0 \Omega\text{m}$) 누

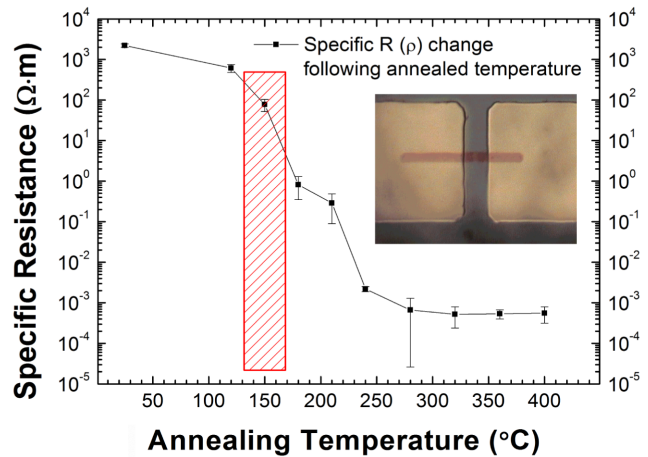


Fig. 3 The specific resistance variations of GO following the thermal annealing temperature. (insert) GO channel on the Au pad for the specific resistance measurement.

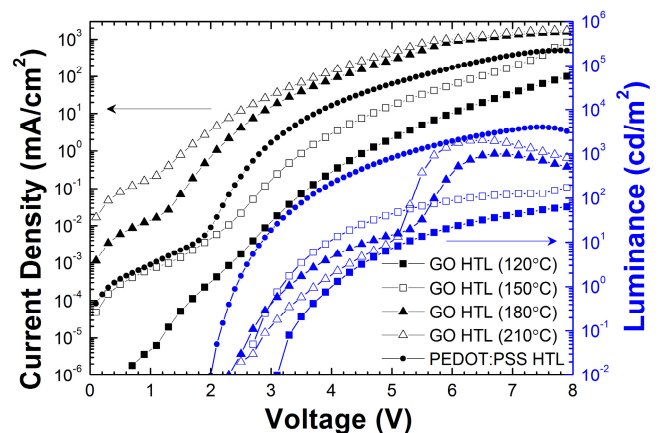


Fig. 4 J (current density)-V (voltage)-L (Luminance) characteristics of organic light-emitting diodes following hole transport layer change; thermally annealed GOs (120, 150, 180, and 210°C) and PEDOT:PSS

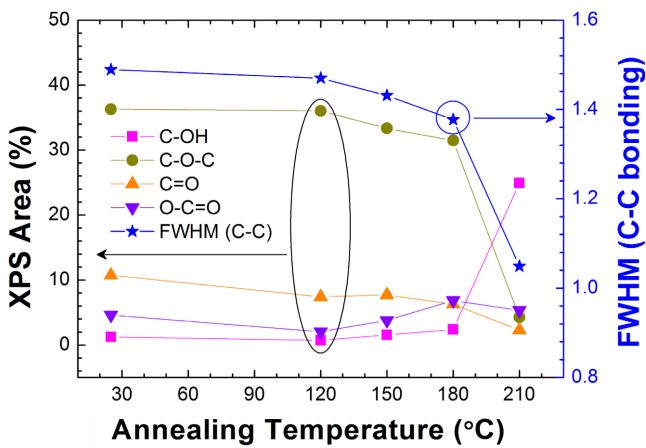


Fig. 5 The XPS measurement results for GO following the annealing temperature. The left axis represents the XPS area that is the integral value of each functional group's peak. The right axis represents the full width at half maximum of C-C covalent bonding.

설전류가 너무 많이 흘러 불필요한 에너지 손실 및 소자에 열적 손상을 가할 가능성이 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 pristine GO와 150°C 이상에서 열처리된 GO는 유기발광 다이오드의 정공주입층으로 적절하지 않으며 140°C 내외의 온도에서 열처리된 GO가 유기발광 다이오드의 정공주입층으로 적절함을 알 수 있다.

하지만 PEDOT:PSS를 정공주입층으로 이용한 유기발광 다이오드의 경우 Turn-on된 이후 급격히 전류밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 GO를 이용한 소자에 비해 다이오드 특성이 우수한 것을 나타내며, 결과적으로 휘도 및 효율에서도 GO를 이용한 소자에 비해 PEDOT:PSS를 이용한 소자가 뛰어난 것을 알 수 있다.

또한 180, 210°C에서 열처리된 GO 소자의 경우 휘도 그래프에서 확인할 수 있듯이 5V 이후에 급격하게 휘도가 증가 및 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 GO 표면 중 일부가 과도하게 환원되어 발생하는 과전류에 의한 소자의 열적손상으로 보여지며 환원된 GO를 정공주입층으로 하는 유기발광 다이오드의 제작에 있어 해결해야 할 과제를 확인하였다.

열처리로 인해 제거된 작용기 확인을 위해 X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하였다. Fig. 6는 XPS 측정 결과를 Peak 분리 후, 각 작용기들이 나타내는 영역을 적분한 결과로써 작용기들이 차지하는 비율을 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 작용기 중 GO에서 가장 큰 비율을 차지하고 있는 epoxide(C-O-C)가 120°C부터 감소하는 것을 확인할 수 있으며 탄소 사이의 공유결합인 C-C bond의 반치폭(FWHM: full width at half maximum)이 감소하는 것을 확인하였다. Epoxide의 감소는 그래핀 기저면(basal plane)과 작용기들의 결합이 열에

너지에 의해 끊어지는 현상으로 환원의 증거가 될 수 있으며 FWHM의 감소는 C-C 공유결합, 즉 그래핀의 결정성 개선되고 있다는 것을 증명하는 것으로 앞서 언급한 GO의 비저항 감소의 직접적인 원인을 나타낸다.

4. 결론

본 논문에서는 그래핀 산화물의 열처리를 통해 비저항을 조절하여 유기발광 다이오드의 정공주입층으로써 최적의 열처리 조건 및 비저항 값을 도출하였다. 또한 열처리 온도에 따라 제거되는 작용기들의 결합 상태를 XPS 측정을 통해 확인하여 비저항이 조절되는 이유를 설명하였다.

유기발광 다이오드의 정공주입층으로 사용되는 소재는 비저항이 너무 높거나 너무 낮을 경우 효율을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 적절한 값의 비저항을 가진 재료를 선정하는 것이 중요한데, 본 연구에서 그래핀 산화물의 열처리를 통해 유기발광 다이오드 정공주입층으로써 최적의 비저항 값($10^2 \Omega\text{m}$)을 찾았다.

또한 XPS 측정을 통해 그래핀 산화물의 주요 작용기인 epoxide가 120°C부터 현저하게 감소되는 것을 확인하였으며, C-C 공유결합의 XPS Intensity FWHM 변화를 통해 그래핀 고유 기저면이 복구되어 비저항이 증가되는 것을 확인하였다.

References

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2007, The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 6:3 183-191.
- [2] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., Geim, A. K., 2008, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, 320:5881 1308.
- [3] Balog, R., Jorgensen, B., Nilsson, L., Andersen, M., Rienks, E., Bianchi, M., Fanetti, M., Lagsgaard, E., Baraldi, A., Lizzit, S., 2010, Bandgap Opening in Graphene Induced by Patterned Hydrogen Adsorption, *Nature Materials*, 9:4 315-319.
- [4] Park, J., Jo, S. B., Yu, Y. J., Kim, Y., Yang, J. W., Lee, W. H., Kim, H. H., Hong, B. H., Kim, P., Cho, K., Kim, K. S., 2012, Single-gate Bandgap Opening of Bilayer Graphene by Dual Molecular Doping, *Adv. Mater.*, 24:3 407-411.
- [5] Han, M. Y., Ozyilmaz, B., Zhang, Y., Kim, P., 2007, Energy Band-gap Engineering of Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.*, 98:20 206805.
- [6] Papagno, M., Rusponi, S., Sheverdyeva, P. M., Vlais, S., Etzkorn, M., Pacile, D., Moras, P., Carbone, C., Brune, H., 2012, Large Band Gap Opening between Graphene Dirac Cones Induced by Na Adsorption on

- to an Ir Superlattice, ACS NANO, 6:1 199-204.
- [7] Schniepp, H. C., Li, J. L., Mcallister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A., 2006, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, The Journal of Physical Chemistry B, 110:17 8535-8539.
- [8] Mcallister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., 2007, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, Chem. Mater., 19:18 4396-4404.
- [9] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., 2007, Synthesis of graphene-based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide, Carbon, 45:7 1558-1565.
- [10] Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M., Ohba, M., 2004, Thin-film Particles of Graphite Oxide 1: High-yield Synthesis and Flexibility of the Particles, Carbon, 42:14 2929-2937.
- [11] Park, S., Ruoff, R. S., 2009, Chemical Methods for the Production of Graphenes, Nature Nanotech., 4:4 217-224.
- [12] Cote, L. J., Cruz-Silva, R., Huang, J., 2009, Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite, Journal of the American Chemical Society, 131:31 11027-11032.
- [13] Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S., 2006, Graphene-based composite materials, Nature, 442, 282-286.
- [14] He, Q., Wu, S., Gao, S., Cao, X., Yin, Z., Li, H., Chen, P., Zhang, H., 2011, Transparent, Flexible, All-reduced Graphene Oxide Thin Film Transistors, ACS NANO, 5:6 5038-5044.
- [15] Joung, D., Chunder, A., Zhai, L., Khondaker, S. I., 2010, High Yield Fabrication of Chemically Reduced Graphene Oxide Field Effect Transistors by Dielectrophoresis, Nanotechnology, 21:16 165202-165206.
- [16] Li, S. S., Tu, K. H., Lin, C. C., Chen, C. W., Chhowalla, M., 2010, Solution-processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells, ACS NANO, 4:6 3169-3174.
- [17] Yun, J. M., Yeo, J. S., Kim, J., Jeong, H. G., Kim, D. Y., Noh, Y. J., Kim, S. S., Ku, B. C., Na S. I., 2011, Solution-processable Reduced Graphene Oxide as a Novel Alternative to PEDOT:PSS Hole Transport Layers for Highly Efficient and Stable Polymer Solar Cells, Adv. Mater., 23:42 4923-4928.
- [18] Lee, B. R., Kim, J. W., Kang, D., Lee, D. W., Ko, S. J., Lee, H. J., Lee, C. L., Kim, J. Y., Shin, H. S., Song, M. H., 2012, Highly Efficient Polymer Light-Emitting Diodes Using Graphene Oxide as a Hole Transport Layer, ACS NANO, 6:4 2984-2991.
- [19] Hummers, W. S., Offeman, R. E., 1958, Preparation of Graphite Oxide, J. AM. Chem. Soc. 80:6 1339-1399.
- [20] Kim, G. W., Jeon, K. M., Youn, H., Yang, M. Y., 2012, The Efficiency Enhancement of Organic Light-emitting Diodes Fabricated by Solution Process, International Conference of Manufacturing Technology Engineers, 168.
- [21] Seok, J. Y., Lee, J., Yang, M. Y., 2015, Indium Tin Oxide-free Large-area Flexible Organic Light-emitting Diodes Utilizing Highly Conductive PEDOT:PSS Anode Fabricated by the Knife Coating Method, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 24:1, 049-055.
- [22] Sung, J., Lee, E., 2008, Simulation of Molecular Flows Inside a Guide Block in the OLED Deposition Process, Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers, 17:2, 045-050.