creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

그래핀 건식 전사공정과 금속산화물 열 증착공정을 활용한 그래핀 다중 층 양면 도핑방법의 개발

Development of double-side-doped graphene multilayer formed by graphene dry transfer printing and metal oxide thermal deposition

2019년 2월

서울대학교 대학원
융합과학부 나노융합전공
조 은 호

초록

그래핀 건식 전사공정과 금속산화물 열 증착공정을 활용한 그래핀 다중 층 양면 도핑방법의 개발

그래핀은 높은 투과도와 높은 전하 이동도, 좋은 기계적 유연함과 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있어 차세대 투명전극으로 주목받고 있다. 하지만 그래핀을 전자소자의 투명전극으로 활용하기 위해서는 전사 공정이 필수적인데, 이 과정에서 생기는 주름과 결함들은 그래핀의 우수한 전기적 특성들을 상당부분 저하시킨다. 따라서 그래핀은 전자 소자의 전극으로 활용하기 위해서 여러 장을 적층 하는 것과 charge transfer 도핑을 하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 그래핀을 charge transfer 도핑 시킨다고 알려진 MoO_3를 이용하여 그래핀 단일층을 효과적으로 도핑할 수 있는 양면 도핑 방법과 이를 그래핀 다중층에 적용하는 방법을 개발하였다. 먼저 그래핀의 양쪽 표면에 MoO_3를 형성할 경우 한쪽 표면에만 형성하는 것보다 도핑효과가 뛰어나다는 것을 면저항 측정과 라만 산란 측정을 통해서 증명하였다. 이어서 MoO_3/그래핀/MoO_3가 반복되는 구조인

double side doped graphene multilayer(DGM)을 제작하였다. DGM은 적층된 그래핀 상부에만 MoO_3를 형성한 경우와 비교하였을 때 더 적은 숫자의 그래핀으로 더 낮은 면저항과 더 높은 투과도를 나타냈다. 또한 DGM의 저항은 강한 굽힘 응력이 가해지더라도 크게 변하지 않았다. DGM과 indium tin oxide (ITO) 전극을 이용한 인광 OLED소자를 제작하였고, DGM전극 소자가 ITO전극 소자와 비슷한 수준의 전류-전압 특성과 외부양자효율을 갖는 것을 확인하였다.

본 연구에서 개발한 DGM은 다양한 방법으로 응용될 수 있다. N-type 도펀트를 사용할 경우 DGM은 음극으로 활용될 수 있다. 또한 DGM의 최상부에 위치한 도펀트층은 인접한 유기물 층과의 정공 주입 능력을 강화할 수 있는 다른 유기반도체 물질들로 대체될 수 있다. 우리는 DGM전극이 그래핀 건식 전사 공정의 활용성을 높여주는 계기가 될 것으로 기대한다.

……

주요어: 그래핀, 그래핀 도핑, 그래핀 다중 층, 박막전사 기술, 투명전극, 유기발광다이오드

학 번: 2017-20395

목차

초록 i
목차 iii
그림 및 표 목차 v
제1장 서론 1
제2장 연구의 배경 5
2.1 그래핀 5
2.2 그래핀 전사 공정 7
2.3 그래핀의 도핑 방법 8
제3장 실험 및 제작 10
3.1 화학 기상 증착법을 이용한 그래핀 합성 10
3.2 그래핀 건식 전사 공정 12
3.3 그래핀 단일층과 MoO_3간의 다양한 구조의 샘플 제작 15
3.4 그래핀 다중 층 도핑 구조인 DGM과 G_nM의 제작 18
3.5 라만 산란, 투과도 측정 21
3.6 DGM의 Bending test 22
3.7 DGM과 ITO를 사용한 인광 OLED의 제작 26
제4장 결과 및 논의 28
4.1 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M의 그래핀 도핑 특성 비교 28
4.2 DGM과 G_nM의 면저항, 투과도 특성 비교 33
4.3 DGM의 bending test 결과 38
4.4 DGM과 ITO를 사용한 인광 OLED의 특성 분석 42
제5장 결론 45
참고문헌 47

Abstract.....53

그림 목차

그림 1 그래핀의 dirac cone 형태의 에너지 밴드 모습과 그래핀 도핑에 따른 페르미 준위의 변화 개요도 9

그림 2 그래핀을 화학 기상 증착법으로 합성하는 공정의 순서 11

그림 3 그래핀 건식 전사 공정 과정 14

그림 4 그래핀 단일층과 MoO_3간의 도핑효과를 살펴보기 위한 샘플 구성 모식도 16

그림 5 그래핀 패턴 형성 공정의 모식도 17

그림 6 그래핀 면저항 측정을 위해 제작한 샘플 패턴의 모식도와 면저항 측정 방법 17

그림 7 DGM 제작 공정의 모식도 19

그림 8 G_nM의 제작 공정의 모식도 20

그림 9 제작된 Bending test 셋업 모습 23

그림 10 Labview program을 활용한 bending test용 프로그램 24

그림 11 Bending test용 프로그램의 블록다이어그램 25

그림 12 DGM/PET을 다양한 Bending radius조건으로 구부린 모습 ... 25

그림 13 ITO와 DGM을 사용한 인광 OLED의 구조 27

그림 14 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플들의 라만 스펙트럼 31

그림 15 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플의 2D와 G peak 세기의 비율 31

그림 16 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플의 G, 2D peak의 위치 32

그림 17 4 point probe 방법으로 측정한 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플의 면저항 32

그림 18 $(MG)_nM$과 G_nM의 550 nm 기준 투과도와 면저항 비교 36

그림 19 $(MG)_nM$ 샘플의 그래핀 층 수에 따른 가시광선 영역에서의 투과도 37

그림 20 그래핀 3장을 사용한 DGM의 bending test 결과 40

그림 21 그림 20에서 굽힘 횟수가 100, 500, 900 일 때를 확대한 그래프 41

그림 22 ITO와 DGM으로 제작된 OLED의 전류 밀도-전압 곡선 43

그림 23 ITO와 DGM으로 제작된 OLED의 전류 밀도-외부양자효율 ... 44

제1장 서론

최근에 유기 발광 다이오드(OLED)나 태양전지 등에 활용되는 투명 유연성 전극에 대한 관심이 높아졌다. 이전부터 많이 활용되던 투명전극인 indium tin oxide (ITO)는 낮은 면저항과 높은 투과도를 자랑하지만, 탄성력이 좋지 못하기 때문에 유연성 전극으로 활용하기 어려웠다. 따라서 silver nanowire[1-3], metal grid[4, 5]와 같은 개구율을 높인 금속 기반의 투명 유연성 전극들이 많이 연구되었다. 하지만 silver nanowire나 metal grid는 표면의 거칠기가 좋지 못하고, 전극에 여러 공극들이 존재한다. 이는 OLED와 같은 여러 유기 소자에 활용했을 때 전극 표면에 균일한 두께로 유기물질들을 형성하기 어려워 누설전류가 크게 나타나고, 전극이 존재하지 않는 공극에 의해서 소자의 거동 영역이 감소된다. 또 다른 금속 기반의 전극으로는 dielectric-thin metal-dielectric(DMD)구조가 있다[6-9]. DMD는 얇은 금속층 위 아래에 유전체 층을 증착한 구조로, 금속층은 전체 구조에 대한 전기적 컨덕턴스를 제공하고, 2개의 유전체층은 2개의 금속/유전체 계면에서의 표면 플라즈몬 효과 및 다층 구조 내의 광학적 간섭으로 인한 전체 투명도를 향상시키는 역할을 한다. 하지만 DMD는 가시광선 영역에서 투과도의 균일성이 좋지 못하다는 한계점을 가지고 있다[6-8]. 이는 OLED의 투명전극으로 활용했을 때 발광하는 빛의 색을 왜곡시키거나 효율을 감소시킬 수 있다.

그래핀은 가시광선영역에서 투과도가 고르게 높고, 기계적 유연함, 표면의 낮은 거칠기 등의 특성들을 가지고 있어 앞서 언급된 전극들의 문제점들을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 뛰어난 전하이동도와 높은 화학적 안정성을 가지고 있다[10-13]. 하지만 그래핀은 높은 면저항을 가지고 있기 때문에 전자 소자의 전극으로 직접 활용하기에는 어려움이 있다. 또한 그래핀 전사과정 중에 발생되는 결함 및 주름들은 전기적 특성을 저하시킨다[14, 15]. 따라서, 전자 소자에서 그래핀의 활용성을 높이기 위해 많은 연구자들은 그래핀 표면에 도펀트들을 증착하여 전사된 그래핀의 전기적 특성을 개선하려는 시도를 했다. 예를 들어, 원하는 기판에 습식 전사 공정으로 형성된 그래핀 다중 층 위에 HNO_3[16, 17] 혹은 trifluoromethanesulfonic acid (TFMS)[18]와 같은 산성물질들을 코팅하거나 MoO_3[19, 20] 혹은 Cs_2CO_3[21, 22]와 같은 물질들을 열 증착 하여 charge transfer 도핑을 유도하는 연구들이 보고되었다. 특히 언급된 다른 도펀트들과 달리 MoO_3는 그래핀 도핑효과의 대기 안정성과 열적 안정성이 월등히 뛰어날 뿐만 아니라 그래핀 위에 증착되는 유기물층들이 dewetting 되는 것을 막았다[19, 20, 23]. 하지만 이러한 예시들은 도펀트들을 사전에 증착된 그래핀 다중 층의 상부에만 형성하였고, 모든 다중 층의 그래핀들은 충분히 도핑되지 못했다. 또 다른 예로써, 그래핀 다중 층의 모든 표면에 직접적으로 금 나노입자[24, 25]를 형성하거나 표면에 HNO_3 코팅[26],

Cl radicals[27]를 증착, 혹은 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ)[28, 29]를 증착하는 연구들이 보고되었다. 이는 앞서 언급된 그래핀 다중 층 상부에만 도펀트를 형성한 경우보다 더 적은 그래핀으로 좋은 전기적 특성을 갖게 하였다. 하지만 이러한 시도들은 전극에 대한 불안정성 문제를 야기할 수 있다: 그래핀 표면에 nanoparticle들을 형성하는 것은 표면의 거칠기를 증가시키기 때문에 소자의 전극으로 사용했을 때 높은 누설 전류를 일으킨다[18]. HNO_3와 Cl radical, F4-TCNQ는 높은 온도에서 증발하거나 변질되어, 그래핀의 도핑효과가 감소한다[16, 19, 27]. 또한 널리 사용되는 그래핀 습식 전사 공정을 사용할 경우 그래핀 전사과정에서 도펀트들의 변질이나 용해가 일어날 수 있다[16, 29]. 따라서 유기 광전자소자에 이상적인 그래핀 전극을 제작하기 위해서는 (i) 전극의 투과도를 높이기 위해 그래핀 층 수를 최소화해야 하고, (ii) 도펀트들은 그래핀 표면에 균일하게 형성되어야 하며, (iii) 그래핀 전사과정이나 고온환경에서도 도핑효과가 안정적으로 유지되어야 한다.

본 연구에서는 perfluoropolyether (PFPE)가 코팅된 polydimethylsiloxane (PDMS) 도장을 이용하는 건식 전사 공정으로 MoO_3가 증착된 기판 위에 그래핀을 전사하고, MoO_3를 열 증착 하는 것을 반복하여 모든 그래핀들이 양면에서 도핑되는 double-side-doped graphene multilayer(DGM)을 개발하였다. 우리는 DGM을 제작하는

과정에서 그래핀 건식 전사공정을 활용했기 때문에 MoO_3를 용해시키거나 변질시키지 않았고, 이로 인해 DGM의 도핑효과는 고온과 대기 환경에서도 안정적으로 유지될 수 있다. Double-side-doping 방법은 그래핀 양쪽 면에서 charge transfer가 이루어지게 하기 때문에 한쪽면에만 도펀트를 형성하는 것보다 더 강하게 p-도핑 할 수 있다. 따라서 DGM은 적층된 그래핀 상부에만 도펀트를 형성한 경우보다 적은 그래핀으로 더 낮은 면저항과 더 높은 투과도를 얻을 수 있었다. 또한 DGM은 강한 굽힘 응력이 가해져도 그래핀과 MoO_3간의 결합이 깨지지 않아 좋은 전기적 성질을 잃지 않았다. 우리는 DGM과 ITO가 증착된 기판 위에 배면 발광 인광 OLED를 제작하였으며, DGM 소자는 ITO 소자와 유사한 전류밀도-전압 특성과 광 추출 효율을 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 결과들은 DGM이 OLED, 태양전지, 그리고 photodetectors 뿐만 아니라 유연한 OLED, 태양전지와 같은 유연성 소자의 투명전극으로도 활용될 수 있다는 것을 나타낸다.

제2장 연구의 배경

2.1 그래핀

그래핀은 탄소 원자들의 sp^2 결합으로 이루어진 벌집모양의 2차원 평면 구조의 탄소 동소체이다. 그래핀은 풀러렌(C_{60})과 탄소나노튜브, 흑연 등과 함께 탄소 동소체의 나노구조로 분류될 수 있다. 그래핀은 탄소 원자에 있는 4개의 최외각전자들 중 3개가 육각형의 구조를 이루기 위해 σ-결합을 형성하고, 남은 1개의 전자들이 이루는 넓은 범위의 π-π 공액구조를에 의해서 우수한 기계적 특성과 전기적 특성을 가지게 된다. 그래핀은 반도체 소재로 많이 활용되는 실리콘보다 100배 이상의 높은 전자 이동도와, 구리보다 100배 이상의 전기전도도, 다이아몬드보다 2배 이상의 높은 열전도도를 갖고 있다. 또한 인장 강도는 강철의 200배 이상이고, 신축성이 좋아 10 % 이상의 면적을 늘리거나 구부려도 그래핀 고유의 특성들이 변하지 않는다. 이러한 그래핀의 우수한 특성들에 주목하여 이전의 많은 연구들은 태양전지[13, 26], OLED[20] 등의 다양한 그래핀 투명전극 기반의 전자소자들을 개발하였다. 그래핀의 합성 공정으로는 테이프나 Shear stress 등을 가하여 흑연을 물리적으로 박리하는 물리적 박리법과 강산과 산화제를 이용하여 산화흑연의 제조를 통한 박리를 유도, 환원 공정을 거쳐 그래핀을 합성하는 방법으로는 화학적 박리법, 고온에서 Ni, Cu, Pt 등과

같이 탄소에 쉽게 흡착되는 금속을 메탄, 수소 등이 존재하는 혼합가스 분위기와 1000 ℃ 이상의 고온조건에서 반응시켜 그래핀을 얻는 화학 기상 증착법, 실리콘 카바이드 등의 탄소가 결정 구조에 흡착 및 포함되어 있는 재료를 1500 ℃의 고온으로 열처리하여 탄소를 제외한 나머지 부분을 증발시키는 에피택셜 성장법 등이 있다.

2.2 그래핀 전사 공정

화학 기상 증착법으로 합성된 그래핀을 활용하기 위해서는 그래핀 전사 공정이 필수적이다. 그래핀 전사 공정은 습식 전사 공정과 건식 전사 공정 2가지로 나눌 수 있다. 습식 전사 공정은 구리 포일에 합성된 그래핀 층 위에 얇은 고분자 지지층을 형성한 뒤 ammonium persulfate (APS) 혹은 $FeCl_3$와 같은 에천트 용액을 이용하여 구리 포일을 제거하고, 원하는 기판으로 고분자/그래핀을 건져 올린 뒤 유기용매를 이용하여 고분자를 제거하는 방법이다. 습식 전사 공정에서 사용되는 대표적인 고분자 막은 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 이다[14]. 건식 전사 공정은 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)과 같은 탄성중합체 위에 그래핀을 형성한 뒤, 원하는 기판 위로 전사하는 공정이다. 대표적인 건식 전사 공정으로 금을 합성된 그래핀의 지지층으로 사용하고, 구리포일을 제거한 뒤 금/그래핀 샘플을 PDMS 도장으로 건져 올리고, 금을 제거한 다음 원하는 기판에 전사하는 방법이 있다[15].

2.3 그래핀 도핑 방법

그래핀은 낮은 전하밀도와 높은 면저항을 갖고 있어 전기적 도핑을 해야만 전자 소자의 전극으로 활용될 수 있다. 그래핀의 에너지 밴드는 아래 그림 1과 같이 dirac cone 형태로 존재하며, 페르미 준위는 dirac point를 기준으로 전자, 혹은 정공의 주입을 통해서 조절될 수 있다. 그래핀의 도핑 방법은 표면에 HNO_3[16, 17, 26]와 같은 산성 물질을 코팅하는 것과 금 나노입자[24, 25]를 증착하는 방법, Cl radical[27]를 플라즈마 처리를 통해 증착하는 방법 F4-TCNQ[28, 29], MoO_3[19, 20], Cs_2CO_3[21, 22]와 같은 열증착이 가능한 도펀트들을 증착하는 방법 등이 있다. 하지만 산성물질들은 휘발성으로 인해 도핑 효과의 지속 시간과 열 안정성이 떨어지고, 나노입자들을 증착하는 방법은 그래핀의 거칠기를 좋지 못하게 만들어 소자의 높은 누설전류를 유발할 수 있다[18]. 또한 F4-TCNQ[28, 29]나 Cl radical[27]는 고온에서 증발, 변성 등이 일어나 도핑효과가 떨어진다. 따라서 그래핀을 안정적으로 도핑하면서도 높은 투과도를 유지하기 위해서는 열과 화학적으로 안정한 MoO_3와 같은 도펀트가 그래핀 다중 층 사이사이에 증착되어야 한다.

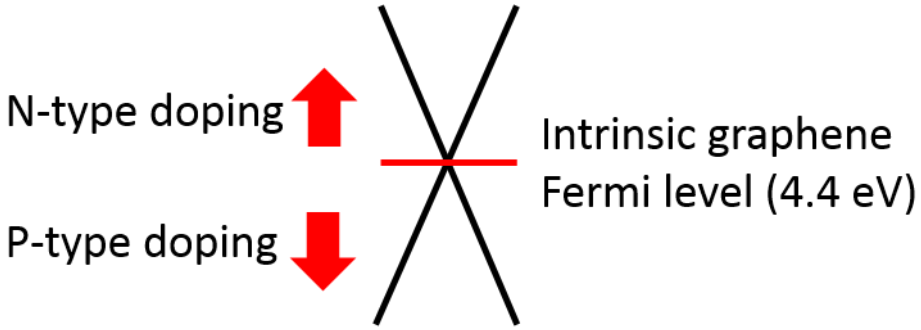

그림 1 그래핀의 dirac cone 형태의 에너지 밴드의 모습과 그래핀 도핑에 따른 페르미 준위의 변화 개요도.

제3장 실험 및 제작

3.1 화학 기상 증착법을 이용한 그래핀 합성

화학 기상 증착법은 고온 진공상태에서 구리 포일 위에 메탄(CH_4)과 수소(H_2)를 흘려주어 그래핀을 합성하는 방법이다. 화학 기상 증착법을 통해 합성된 그래핀은 기계적 박리방법으로 제작한 그래핀 보다 더 넓은 면적에서 균일한 질을 나타낸다. 본 연구에서 진행한 그래핀의 화학 기상 증착 합성방법은 아래 그림 2의 4단계로 진행된다. 먼저 구리 포일을 화학 기상 증착기 챔버 안에 넣고, 진공상태로 만든 뒤 수소를 5 sccm을 흘려주면서 챔버의 온도를 1000 ℃까지 가열하였다. 다음으로 구리 포일을 1000 ℃에서 30분간 더 가열하여 구리 포일 표면에 존재하는 산화막이나 이물질들을 제거하였다. 이후 메탄과 수소를 1000 ℃ 고온에서 각각 35 sccm, 5 sccm을 흘려주면서 그래핀을 구리 포일 표면에 합성하였다. 마지막으로 수소만 5 sccm을 흘려주면서 챔버를 상온상태까지 빠르게 냉각시켰다.

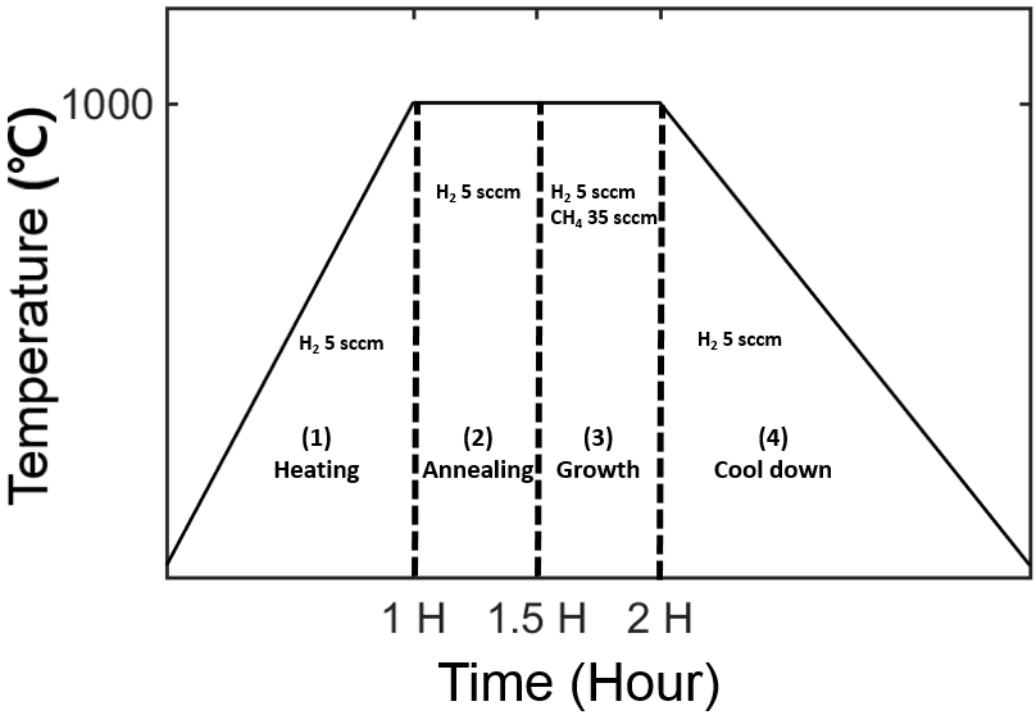

그림 2 화학 기상 증착법으로 그래핀을 합성하는 공정의 순서. (1) 챔버 내부의 온도를 1000 ℃까지 가열 (2) 1000 ℃에서 30 분 동안 구리 포일 열처리 (3) 메탄 가스를 흘려주어 구리 포일 표면에서 그래핀 합성 (4) 챔버 내부의 온도를 실온까지 냉각

3.2 그래핀 건식 전사 공정

우리는 그래핀 표면에 PDMS oligomer와 같은 잔여물들이 남는 것을 방지하기 위해서 건식 전사 공정에 perfluoropolyether (PFPE)가 코팅된 PDMS 도장을 사용하였다[30]. PDMS는 Sylgard 184 kit (Dow corning)의 제품으로 PDMS pre-polymer와 curing agent를 10:1의 무게 비율로 섞고, 8시간가량 80 ℃로 가열하여 준비되었다. PFPE를 PDMS에 코팅하는 방법은 다음과 같다. PDMS을 isopropyl alcohol (IPA)로 세척한 뒤, 30분 동안 UV-Ozone 처리하여 표면에 -OH 작용기가 형성되도록 한다. 다음으로 IPA를 용매로 사용하여 PFPE를 녹이고 아세트산와 증류수를 첨가하여 PFPE 고분자의 말단기를 반응성이 강한 -OH 작용기로 치환하였다. 이후 PDMS를 PFPE 용액에 2 시간동안 담가 표면에 반응이 일어나도록 하였다. 마지막으로 PFPE가 코팅 된 PDMS를 IPA로 다시 세척하고, 150 ℃에 가열하여 경화시켰다. 건식 건사 공정은 이전에 보고된 그래핀 건식 전사 방법과 동일한 아래 그림 3의 순서로 진행되었다[15]. 화학 기상 증착법으로 제작한 그래핀/구리 포일 위에 200 nm 두께의 금 지지층을 형성하였고, 이후 금 지지층이 형성되지 않은 구리 포일 뒷면의 그래핀은 reactive ion etching (RIE)의 O_2 plasma를 이용하여 제거되었다. 다음으로 구리포일/그래핀/금은 APS 용액 위에 4시간 가량 띄워져 구리 포일이 제거되었고, 그래핀/금을 물 위에 띄워 그래핀 표면에 존재하는 잔여

APS 용액들이 제거되었다. 이후 그래핀/금을 물:에탄올(30:70 vol%) 혼합 용액 위에 띄웠고 PFPE-coated PDMS 도장으로 건져낸 다음 도장과 그래핀/금 사이의 혼합용액은 질소건과 4시간 이상 40 ℃에서 열처리 하는 방법을 통해서 완전히 제거하였다. 금 지지층은 금 에천트(LAE 202, COWON SOLAR)를 사용하여 제거되었고, 그래핀 표면에 존재하는 금 에천트들은 물에 담가져 제거되었다. 이렇게 제작한 PFPE-coated PDMS/그래핀 도장을 이용하여 우리는 전사하고자 하는 기판 위에 살며시 얹고, 1시간 가량 9.9 kPa의 압력을 가한 뒤, 70 ℃ 온도에서 10분동안 가열하고, 조심스럽게 떼어냈다.

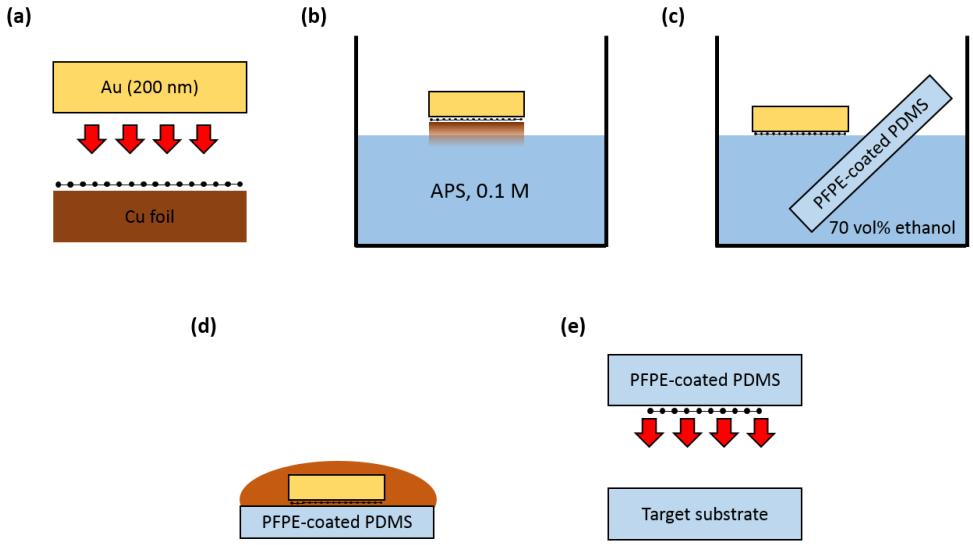

그림 3 그래핀 건식 전사 공정 과정. (a) 합성된 그래핀 위에 금 지지층 200 nm 형성. (b) 구리 에천트에 그래핀 샘플을 띄워 구리 제거. (c) 그래핀/금 지지층을 70 vol%에탄올 수용액에서 PFPE가 코팅된 PDMS으로 건짐. (d) 그래핀을 원하는 기판 위에 전사

3.3 그래핀 단일층과 MoO_3간의 다양한 구조의 샘플 제작과 면저항 측정

그래핀과 각각의 다른 공정으로 형성된 MoO_3간의 계면에서 일어난 charge transfer 도핑효과를 알아보기 위해서 우리는 그림 4와 같은 MoO_3와 그래핀 단일층 간의 다양한 구조의 샘플을 제작하였다. SiO_2가 300 nm 증착된 Si 기판은 라만 산란 측정을 위해서 사용되었고, Glass 기판은 면저항 측정을 위해서 사용되었다. 기판은 세제(detergent), 아세톤, IPA 순으로 초음파 세척기로 세척되었고, 질소건으로 기판 표면의 용액들이 제거된 뒤, 진공 오븐에서 30분간 150 ℃에서 가열되어 잔여 용액들을 제거되었다. 그림 4의 S/G 샘플은 기판 위에 그래핀을 전사한 샘플이고, S/M/G는 MoO_3 5 nm가 증착 된 기판 위에 그래핀을 전사한 샘플이고, S/G/M은 S/G 샘플 위에 MoO_3를 5 nm 증착한 샘플이고, S/M/G/M은 S/M/G 샘플 위에 MoO_3 5 nm를 추가로 증착한 샘플이다. MoO_3는 10^{-6} torr 이하의 진공상태에서 0.5 Å/s의 속도로 증착되었고, 그래핀은 질소 분위기의 glove box 안에서 건식 전사공정을 통해서 증착되었다. 이러한 그래핀 샘플의 4 point probe 방법을 이용한 면저항 측정을 위해 우리는 그래핀 패턴을 증착하였다. 그래핀 패턴은 아래 그림 5와 같이 구리 포일 위에 합성된 그래핀에 가로가 16 mm이고 세로가 1.5 mm인 금 지지층 30 nm 패턴을 증착하고, RIE의 O_2 plasma처리를 통해서 패턴이 없는 영역의 그래핀을 제거하고

추가적으로 금 지지층을 150 nm를 증착한 다음 위 3.2의 그래핀 건식 전사 공정을 진행하는 방법으로 제작되었다. 이후 그래핀을 손상 없이 프로브로 접촉하기 위해 Cr 5 nm 와 Au 100 nm를 그래핀 패턴의 가로방향으로 1.5 mm 간격으로 떨어져 있도록 열 증착하였다. 면저항은 아래 그림 6과 같이 양 끝단의 Cr/Au 전극에 source meter (Keithley 2400)를 이용하여 1 mA의 전류를 인가한 뒤, 안쪽에 위치한 Cr/Au 전극의 1.5 mm 간격 부분의 전압강하를 디지털 멀티미터를 통해서 측정하고, $R_{sq}=V_{sq}/1$ mA 를 이용하여 계산되었다. 여기서 R_{sq}는 면저항, V_{sq}는 측정한 전압강하다.

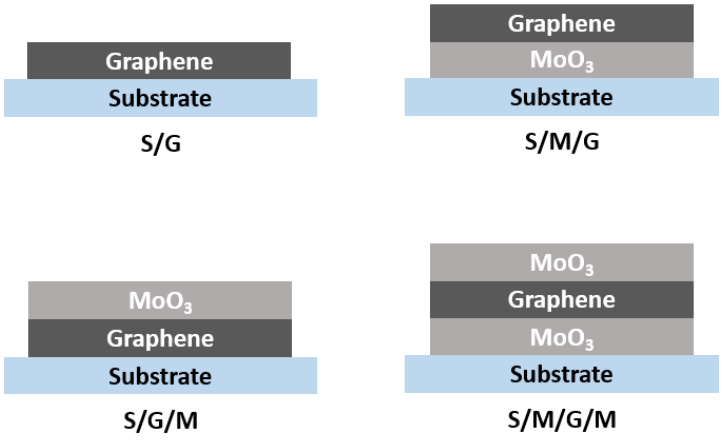

그림 4 그래핀 단일층과 MoO_3간의 도핑효과를 살펴보기 위한 샘플 구성 모식도. S/G는 기판 위에 그래핀을 건식 전사한 샘플. S/M/G는 MoO_3가 열 증착된 기판 위에 그래핀을 건식 전사한 샘플. S/G/M은 S/G 샘플 위에 MoO_3를 열 증착 한 샘플. S/M/G/M은 S/M/G에 MoO_3를 열 증착 한 샘플.

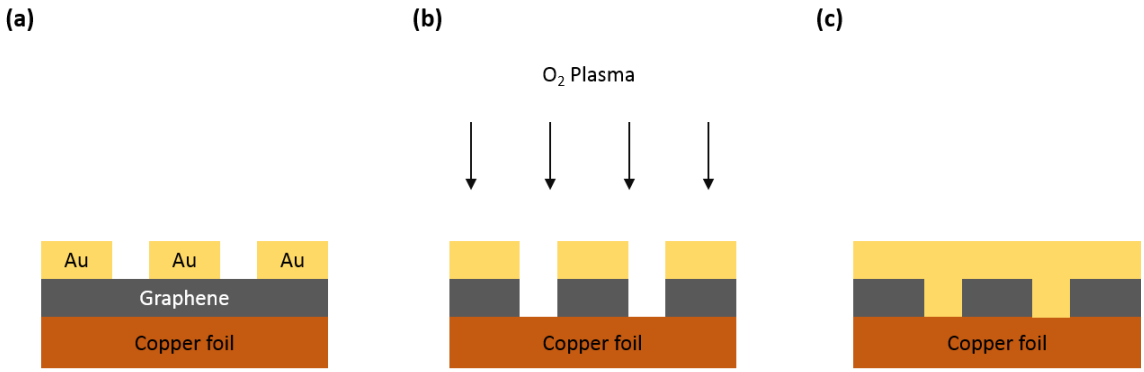

그림 5 그래핀 패턴 형성 공정의 모식도. (a) 그래핀이 합성된 구리 포일 위에 Shadow mask를 이용하여 금 30 nm 패턴 형성 (b) O_2 plasma를 이용한 Reactive ion etching 공정을 이용하여 금 패턴이 없는 영역의 그래핀 제거 (c) 금 150 nm를 구리 포일 위에 전면 증착

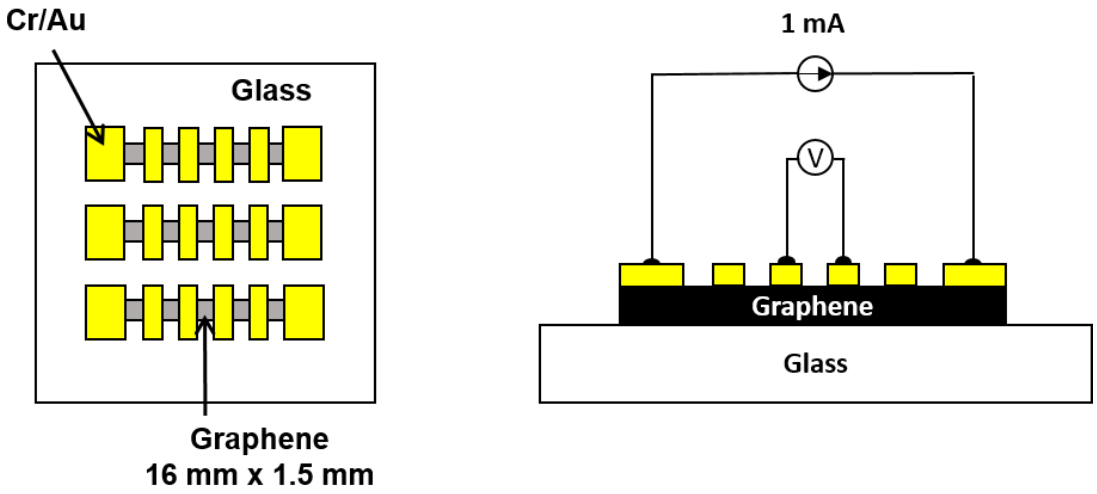

그림 6 (a) 그래핀 면저항 측정을 위해 제작한 샘플 패턴의 모식도 (b) 4 point probe 방법을 이용한 면저항 측정 방법

3.4 그래핀 다중 층 도핑 구조인 $(MG)_nM$과 G_nM의 제작과 면저항 측정

DGM구조($(MG)_nM$)가 그래핀 다중 층 상부에만 도펀트를 형성한 경우인 G_nM보다 더 우수한 특성을 갖을 수 있다는 것을 증명하기 위해 우리는 그래핀의 층 수를 5층까지 늘리며 면저항과 투과도 특성을 비교했다. 여기서 M은 MoO_3, G는 그래핀, n 은 반복횟수를 말한다. $(MG)_nM$과 G_nM의 면저항 측정을 위해서 우리는 위 3.3의 그래핀 단일층 샘플 구조와 동일하게 가로 16 mm, 세로 1.5 mm의 패턴을 아래 그림 7과 같은 순서로 제작하였다. 먼저 기판에 MoO_3를 전면에 5 nm 증착한 뒤 그래핀 건식 전사 공정과 MoO_3 5 nm 패턴 증착을 반복 진행하였다. 이때 마지막으로 증착되는 MoO_3 층은 10 nm 로 증착되었다. 마지막 층을 MoO_3 10 nm 두께로 증착한 이유는 그래핀을 O_2 plasma로부터 충분히 보호하기 위해서다. 이후 RIE의 O_2 plasma 처리를 통해서 MoO_3가 없는 영역의 그래핀을 제거하였다. G_nM의 패턴은 그림 8로 그래핀 다중 층을 건식전사 한 뒤 MoO_3 10 nm를 증착하고, RIE의 O_2 plasma 처리를 통해서 제작되었다. 면저항은 위 그림 6의 그래핀 단일층 샘플 측정과 동일한 4 point probe 방법을 통해서 계산되었다.

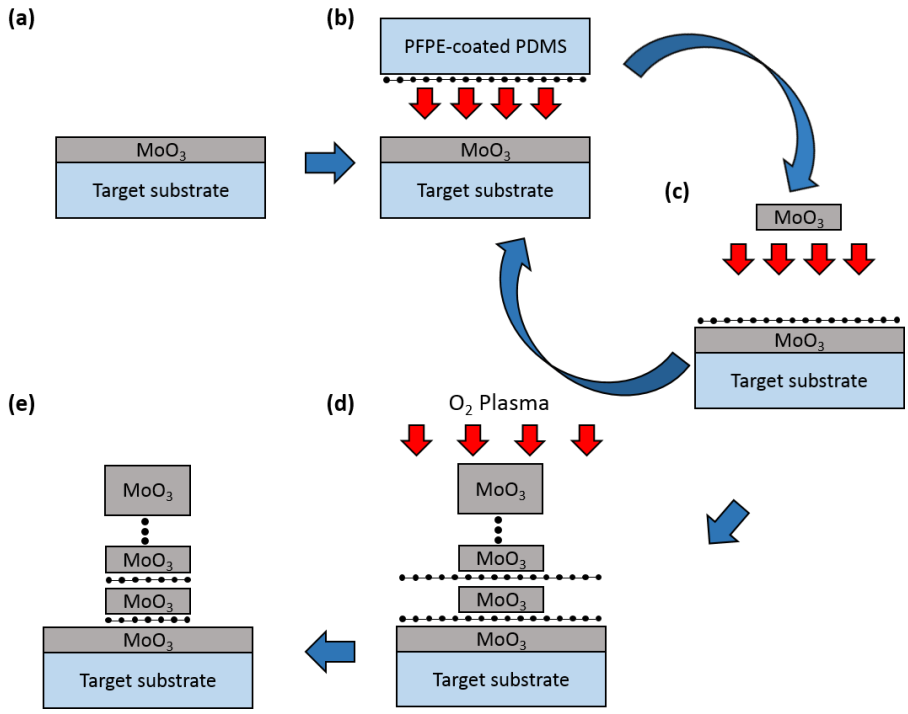

그림 7 DGM 제작 공정의 모식도. (a) 기판 위에 MoO_3 5 nm 열 증착. (b) 그래핀이 형성되어진 PFPE가 코팅된 PDMS을 MoO_3가 형성된 기판 위에 열과 압력을 가해서 건식 전사. (c) Shadow mask를 이용하여 MoO_3를 열 증착. (b)와 (c)공정을 반복 진행하여 그래핀 층 수를 조절. 마지막에 형성하는 MoO_3는 10 nm 두께로 형성 (d) 샘플에 RIE의 O_2 plasma를 이용하여 MoO_3가 없는 영역의 그래핀 제거 (e) 완성된 DGM의 모습

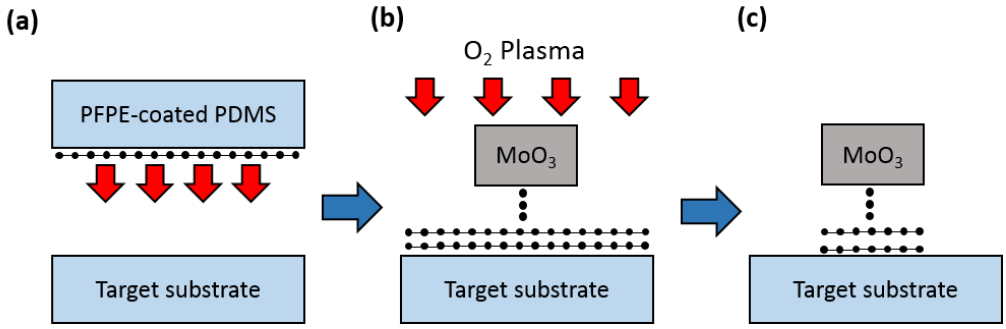

그림 8 G_nM의 제작 모식도 (a) 그래핀이 형성되어진 PFPE가 코팅된 PDMS을 기판 위에 열과 압력을 가해서 건식 전사. 전사 횟수를 통해서 그래핀 층 수 조절. (b) Shadow mask를 이용하여 MoO_3 10 nm 패턴 형성한 뒤 RIE의 O_2 plasma를 이용하여 MoO_3가 없는 영역의 그래핀 제거 (c) 완성된 G_nM의 모습

3.5 라만 산란, 투과도 측정

S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플들의 도핑 효과를 확인하기 위해서 우리는 라만 산란 측정을 하였다. 라만 산란은 confocal raman microscope(inVia, Renishaw)를 이용하여 샘플들 위에 1 mW의 Ar 레이저로 5 μm 지름의 크기로 조사하는 방법으로 측정되었다. 샘플의 서로 다른 6곳을 측정하였고, 그 평균치를 분석하였다. 그래핀 다중 층 도핑 구조인 $(MG)_nM$과 G_nM의 특성을 비교분석하기 위해서 유리 기판 위에 그래핀 수를 1장에서 5장까지 사용한 샘플들의 투과도를 비교하였다. 투과도는 ultraviolet-visible spectrophotometer (Lambda 35, PerkinElmer)를 이용하여 측정되었다. 그래핀 다중 층 샘플들은 유리 기판 위에 형성되었기 때문에, 우리는 각 샘플의 투과도를 유리 기판의 투과도로 나누어서 구하였다.

3.6 DGM/PET의 Bending test

DGM의 bending test를 위해서 우리는 위 3.4 방법과 동일하게 가로 16 mm, 세로 1.5 mm 의 $(MG)_3M$ 패턴을 200 μm 두께의 PET 기판 위에 증착한 뒤 양 끝단에만 Cr 5 nm, Ag 100 nm의 전극을 증착하여 샘플을 제작하였다. Bending test set up은 아래 그림 9와 같이 thorlab의 linear stage와 newport 광학부품 그리고 구리 블록들이 조합되어 제작되었다. Bending test의 진행 방법은 다음과 같다. 먼저 샘플을 광학 부품과 구리 블록 사이에 넣은 뒤 나사를 조여서 고정시켰다. 구리 블록 위에 있는 가운데에 위치한 나사를 digital multimeter와 연결된 선으로 감은 뒤 조였다. 샘플에 가해지는 응력은 그림 10에 나타난 화면에서 linear stage의 초기 위치와 나중 위치를 변화시키는 방법을 통해서 조절되었다. 굽힘 횟수에 따른 샘플의 저항 변화는 아래 그림 10과 같이 labview program을 이용하여 digital multimeter와 linear stage를 연결하고, 샘플이 접혔을 때와 펴졌을 때의 저항을 측정 및 기록한 뒤 초기 저항과 비교하여 계산되었다. Bending test 프로그램인 그림 10의 블록다이어그램 모습은 그림 11에 나타나 있다. Bending test는 아래 그림 12과 같은 다양한 굽힘 응력 조건으로 진행되었다.

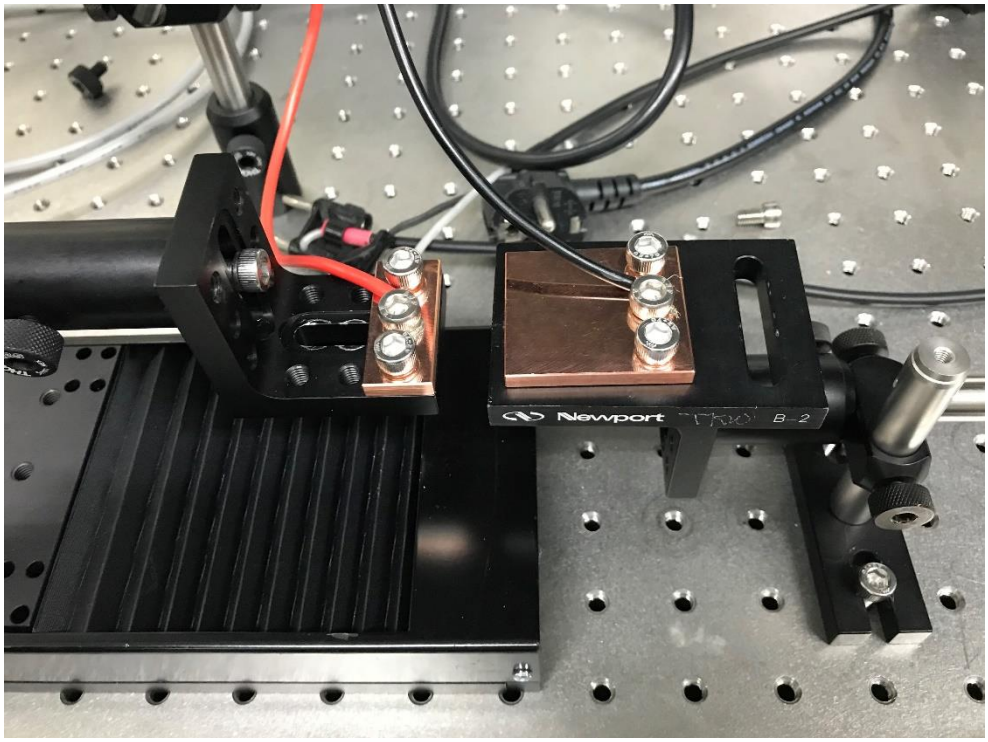

그림 9 Linear stage와 광학 부품, 구리 블록을 이용하여 제작한 bending test 셋업 모습. 샘플을 광학 부품과 구리 블록 사이에 넣은 뒤 나사로 조여 고정. Digital multimeter와 연결된 전선은 구리 블록 속에 넣은 뒤 나사로 조여 고정됨. 왼쪽의 linear stage를 이용하여 샘플의 bending radius를 조절.

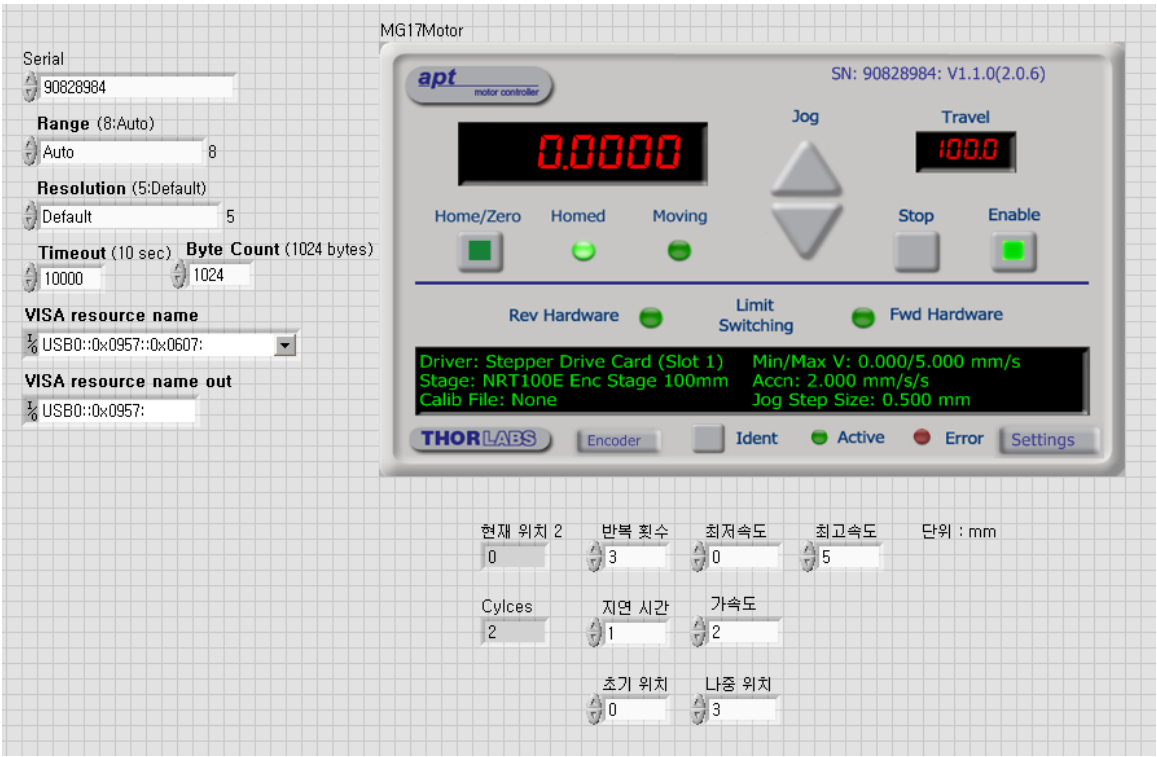

그림 10 Labview program을 활용한 bending test용 프로그램의 모습. 왼쪽 Serial, Range, Resolution, Timeout, Byte Count, VISA resource name, VISA resource name out은 digital multimeter의 제원을 입력하는 곳. Bending test는 초기 위치와 나중 위치를 입력하고, linear stage의 속도를 입력한 뒤 반복 횟수를 입력하고 run 버튼을 클릭하여 진행됨.

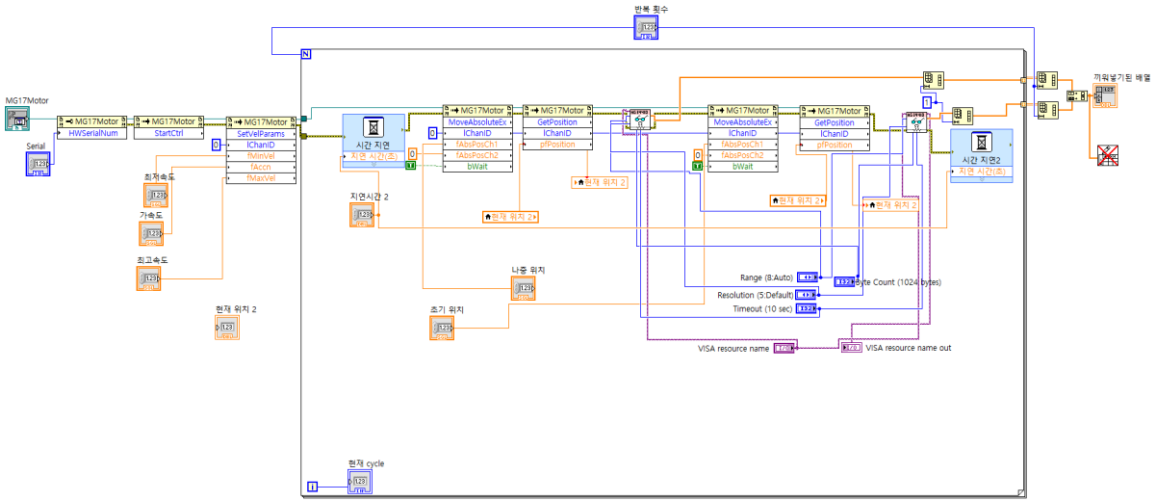

그림 11 그림 10의 bending test 용 labview program의 블록 다이어그램의 모습.

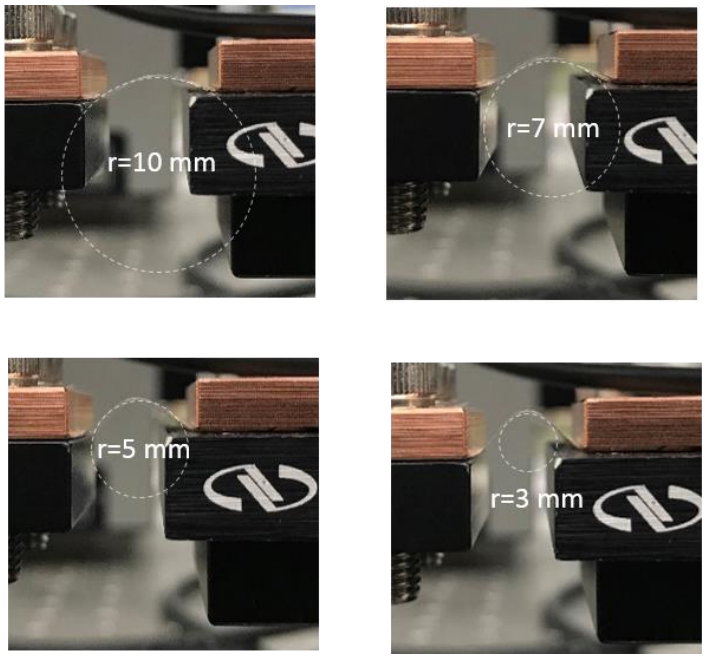

그림 12 DGM/PET을 다양한 Bending radius조건으로 구부린 모습.

3.7 DGM과 ITO를 사용한 인광 OLED의 제작 및 측정

그림 13은 DGM과 ITO를 하부전극으로 사용한 인광 OLED의 모식도이다. OLED 소자 제작을 위한 유리기판과 ITO가 증착된 기판은 세제, 아세톤, IPA 순서로 세척되었고, 진공오븐에서 건조되었다. OLED 소자는 세척된 유리 기판 위에 $(MG)_3$를 형성한 것 과 ITO 기판 위에 5 nm MoO_3 정공 주입 층, 50 nm MoO_3 doped 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'biphenyl (CBP) (15 wt%) 정공 수송 층, 10 nm CBP 정공 수송 층, 15 nm fac-tris-2-phenylpyridine iridium ($Irppy_3$) doped CBP(9 wt%) 녹색 인광 발광 층, 25 nm bathocuproine (BCP) 정공 저지 층, 25 nm tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3) 전자 수송 층, 0.5 nm LiF 전자 주입 층, 100 nm Al 음극 순으로 증착하여 제작되었다. 제작된 OLED의 특성을 분석하기 위해서 우리는 source meter (Keithley 2400)으로 인가된 전압에 따른 전류밀도를 측정하였고, photo detector (Newport 918D-UV-OD3R)와 power meter (Newport 1928-C)를 이용하여 소자에서 발광한 빛의 세기를 측정하였다.

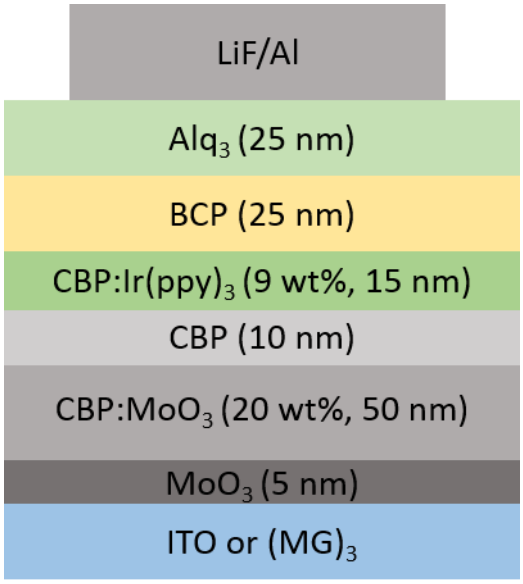

그림 13 ITO와 DGM을 사용한 인광 OLED의 구조.

제4장 결과 및 논의

4.1 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M의 그래핀 도핑 특성 비교

아래 그림 14는 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M의 라만 산란 특성을 측정한 것이고, 그림 15는 그림 14에 나타나 있는 라만 산란 측정값 중 그래핀의 고유한 peak인 2D와 G peak의 세기의 비율을 나타낸 것이고, 그림 16은 2D와 G peak의 위치, 그림 17은 샘플의 면저항을 측정한 결과이다. 먼저 아래 그림 15와 그림 16의 S/G 라만 스펙트럼을 살펴보면, 2D와 G peak의 위치는 각각 2681.8, 1585.9 cm^{-1}이고, 2D/G peak의 비율은 2.26, D/G peak의 비율은 0.2 이하로 나타났다. 이는 S/G가 결함이 거의 없는 그래핀 단일 층으로 형성된 것임을 알 수 있다.

S/M/G의 2D, G peak 위치는 2693.1, 1597.8 cm^{-1}로 S/G보다 살짝 위쪽으로 이동하였다. 또한 2D/G peak의 세기 비율은 1.63으로 S/G보다 감소하였다. 이때 그래핀에서 2D와 G peak의 위치가 위쪽으로 이동하는 것과 2D/G peak의 비율이 감소하는 것은 그래핀이 p-type 도핑이 이루어진다는 것을 나타낸다[31-35]. 따라서 이는 MoO_3 위에 그래핀을 건식전사한 계면에서도 charge transfer 도핑이 이루어졌다는 것을 의미한다. 이러한 경향성은 그림 17에서 보이는 것처럼 S/G의 면저항(2208 Ω/sq.)보다 S/M/G의 면저항(1543 Ω/sq.)이 더 낮은 것과

일치한다. 사실 박막 전사 기술을 통해서 형성된 유기물-유기물[36], 금속-유기물[37] 그리고 MoO_3-유기물[38] 계면에서 전하이동이 잘 이루어 진다는 것을 이전의 보고들이 입증했었다.

S/G/M의 경우에는 2D, G peak 위치가 각각 2696.7, 1599.7 cm^{-1}로 S/M/G 보다 더 위쪽으로 이동하였고, 2D/G peak의 세기 비율은 1.44로 더 낮아졌다. 이는 S/G/M이 S/M/G보다 그래핀이 더 많이 p-도핑이 이루어졌다는 것을 의미한다. 그림 17에서도 살펴보면 S/G/M의 면저항(1286 Ω/sq.)은 S/M/G의 면저항(1543 Ω/sq.)보다 더 낮게 측정되었다. 이는 S/G/M의 그래핀과 MoO_3간의 계면은 열 증착으로 승화한 높은 운동에너지를 갖는 MoO_3 분자가 그래핀 모든 표면에 밀착하게 붙으면서 p-type 도핑이 강하게 이루어진 반면에 S/M/G는 건식 전사공정으로 형성되어 그래핀 표면에 존재하는 먼지나 불순물이 위치한 곳에서는 MoO_3 분자와 그래핀의 밀착이 상대적으로 잘 안 이루어져 p-type 도핑이 덜 이루어졌기 때문이다. 하지만 그림 15, 그림 16, 그림 17들을 살펴보면 모든 S/G/M과 S/M/G의 측정된 데이터의 분포범위가 상당부분 겹쳐져 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 건식 전사공정으로 형성한 그래핀과 MoO_3간의 계면에서도 국부적으로는 열 증착으로 형성된 계면과 비슷한 수준으로 잘 밀착된다는 것을 의미한다. 따라서 그래핀 표면에 원치 않는 불순물이나 먼지들이

존재하지 않게 한다면, S/M/G는 S/G/M과 거의 비슷한 수준의 p-type 도핑을 할 수 있다.

S/M/G/M는 2D와 G peak의 위치가 2700, 1603.2 cm^{-1}이고, 2D/G peak의 세기 비율은 1.34, 면저항은 872 Ω/sq.이다. 이는 S/G/M보다 더 많이 p-type 도핑이 이루어 진 것이다. 이전의 연구결과에 의하면 그래핀에 MoO_3의 증착 두께를 조절하면서 도핑 효과를 관찰했을 때 5 nm 이상에서 포화상태가 되었다[20]. 실제로 본 연구에서는 S/G/M은 MoO_3의 두께를 5 nm에서 10 nm로 증가시켰지만, 면저항의 차이는 거의 없었다. 하지만 S/M/G/M은 총 10 nm의 MoO_3가 형성되었음에도 S/G/M보다 더 p-도핑이 이루어 졌다. 이는 그래핀의 한쪽 표면에서 MoO_3와 접하게 됐을 때 도핑 효과는 5 nm 이상에서 포화 상태가 되지만, MoO_3와 그래핀간 접하는 면적이 늘어나면 추가적으로 더 많이 p-type 도핑이 일어날 수 있다는 것을 의미한다.

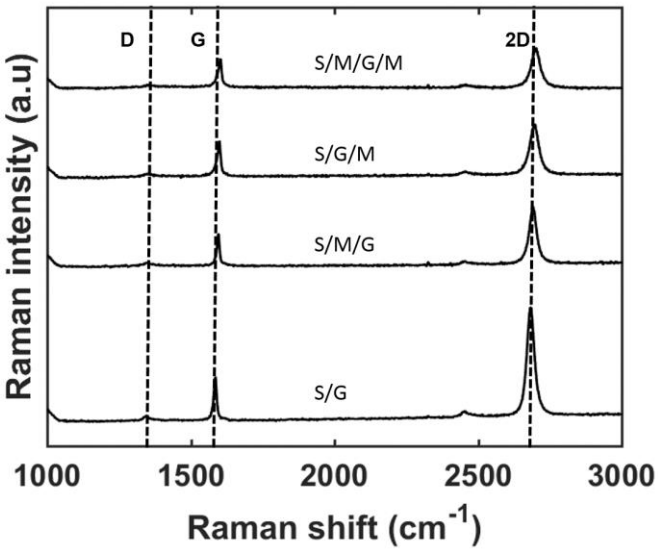

그림 14 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플들의 라만 스펙트럼. 세로로 그려진 점선은 S/G 샘플의 D, G, 2D peak를 의미함.

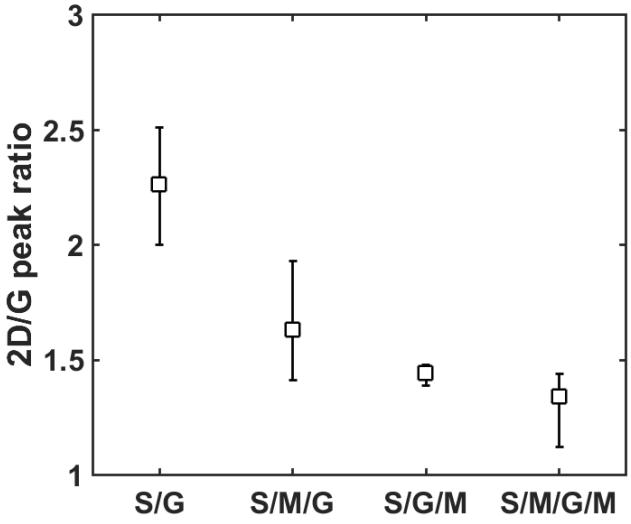

그림 15 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플들의 2D와 G peak 세기의 비율. 에러 바는 최대값과 최소값을 나타냄.

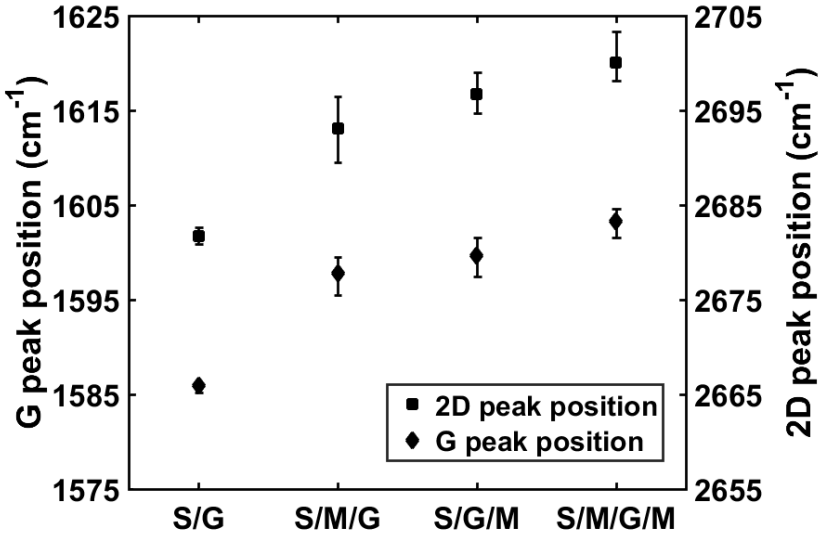

그림 16 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플의 G, 2D peak의 위치.

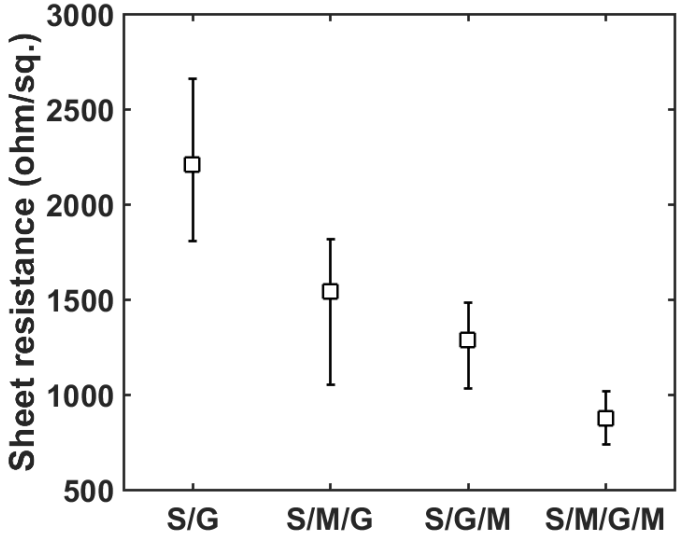

그림 17 4 point probe 방법으로 측정한 S/G, S/M/G, S/G/M, S/M/G/M 샘플의 면저항. 에러바는 측정된 값의 최대값, 최소값을 나타냄.

4.2 $(MG)_nM$과 G_nM의 면저항, 투과도 특성 비교

우리는 $(MG)_nM$의 다중 층 그래핀 도핑효과를 확인하기 위해서 적층된 그래핀 상부에만 도펀트를 형성한 G_nM과 그래핀 층 수를 한 장씩 증가시키면서 면저항을 비교하였다(그림 18). 먼저 그래핀 단일층을 사용한 $(MG)_1M$과 G_1M은 S/M/G/M, S/G/M과 거의 동일한 수준의 면저항을 나타냈다. 이는 MoO_3 10 nm 를 보호층으로 사용하여 그래핀 패턴을 형성하는 것이 그래핀의 전기적 성질에 영향을 주지 않는 것을 의미한다. 그래핀 이중층을 사용한 $(MG)_2M$은 면저항이 444 Ω/sq.로 $(MG)_1M$의 51 % 수준을 나타낸 반면에 G_2M은 710 Ω/sq.로 G_1M의 55 % 수준으로 나타냈다. 이는 $(MG)_2M$이 그래핀 이중 층 모두가 $(MG)_1M$의 도핑 효과와 비슷한 수준으로 이루어지면서 전하가 이동할 수 있는 통로가 2배가 되었기 때문이다. 반면에 G_2M은 각각의 그래핀을 도핑 효과가 G_1M보다 약간 더 떨어졌기 때문에 이와 같은 면저항의 감소율 차이가 나타난 것으로 보인다. $(MG)_nM$과 G_nM의 도핑 효과의 차이는 중층에서 더 커졌다. $(MG)_3M$은 $(MG)_1M$의 34 % 수준의 면저항을 갖은 반면 G_3M은 G_1M의 42 % 수준을 가졌다. 이는 G_nM의 그래핀의 층 수가 증가할수록 그래핀 단일층에 대한 도핑 효과가 감소한다는 것을 의미한다. 반면에 그래핀 5층을 사용한 $(MG)_5M$의 면저항은 $(MG)_1M$의 22 % 수준으로 $(MG)_1M$ 5개가 서로 병렬로 연결된 것과 비슷하다. 이는 $(MG)_nM$ 구조에서 그래핀 단일층을 도핑하는 정도가 그래핀이 쌓여

있는 수와 관계없이 거의 균일하게 유지된다는 것을 의미한다. 이러한 그래핀 단일층의 도핑 효과 차이로 인해서 $(MG)_nM$은 G_nM보다 더 적은 수의 그래핀으로 더 낮은 면저항을 나타낼 수 있게 된다. 이는 $(MG)_nM$이 G_nM보다 낮은 면저항 뿐만 아니라 더 높은 투과도를 갖을 수 있다는 것을 의미한다. 그림 18의 투과도와 면저항을 비교한 그래프를 살펴보면 $(MG)_2M$은 G_3M보다 투과도가 1 % 가량 더 높으면서도 더 낮은 면저항을 나타냈다. $(MG)_3M$은 G_4M과 비교하여 투과도가 비슷한 반면에 면저항의 차이는 $(MG)_2M$와 G_3M간의 차이보다 더 커졌다. 이러한 경향성은 $(MG)_4M$과 G_5M 사이에서도 반복되었다. 특히 $(MG)_3M$은 그래핀 두장을 더 사용한 G_5M보다도 더 낮은 면저항을 갖으면서 투과도 또한 3 % 더 높게 나타냈다. 이러한 결과들은 $(MG)_nM$을 사용하면 G_nM보다 더 낮은 면저항과 더 높은 투과도를 얻을 수 있다는 것을 증명한다.

DGM의 또다른 장점으로는 가시광선 영역에서 투과도의 균일함이다. 그림 19를 살펴보면, DGM은 그래핀 층 수와 상관없이 800 nm 에서 400 nm 로 갈수록 서서히 감소하고 있지만, 그 차이는 겨우 6 % 수준이다. 반면에 유기 광소자의 투명전극으로 이미 많이 활용되고 있는 thin metal[39], DMD[6-8] 등의 금속 기반 투명전극들은 조사되는 빛의 파장에 따라 투과되는 정도가 크게 다르다. OLED와 같은 발광소자는 이러한 투과도의 파장 의존성이 강한 투명전극을 활용했을

때 색의 왜곡이 일어나거나 광 추출 효율이 감소하게 된다. 또한 tandem solar cell[40, 41]이나 white OLED[42, 43]와 같이 다양한 파장의 빛을 투명전극을 통해 투과해야 될 경우 DMD는 투명전극으로써 적합하지 않다. 따라서 유기 광소자의 투명전극으로는 투과도의 파장 의존성이 약하면서 높은 투과도를 갖는 DGM이 금속 기반의 전극보다 더 좋은 투명 전극 후보가 될 수 있다.

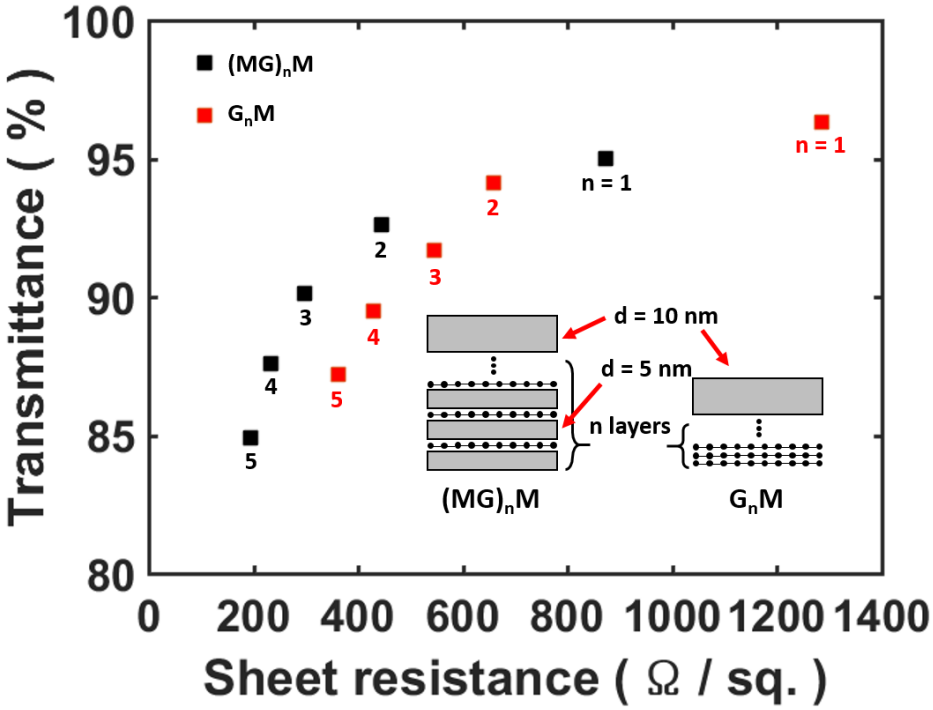

그림 18 $(MG)_nM$과 G_nM의 550 nm 기준 투과도와 면저항을 비교한 그래프. M은 MoO_3, G는 그래핀, n은 반복횟수를 뜻함. 그래프 내부에 있는 그림은 $(MG)_nM$과 G_nM의 모식도.

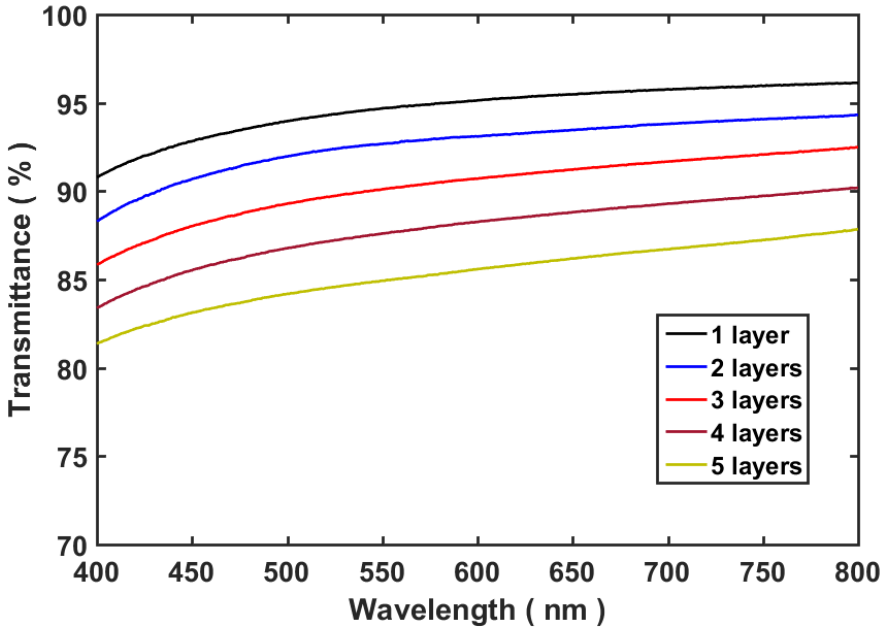

그림 19 $(MG)_nM$ 샘플의 그래핀 층 수에 따른 가시광선 영역에서의 투과도.

4.3 $(MG)_3M$/PET 구조의 Bending test 결과

건식 전사공정으로 형성한 그래핀 표면에 결함이 많지 않고, 그래핀과 MoO_3간의 계면에서 결합이 충분히 강하게 이루어져 있다면, DGM은 투명 유연성 전극으로 활용될 수 있다. 이를 보이기 위해서 우리는 그래핀 삼중층을 도핑한 $(MG)_3M$을 PET필름 위에 형성하여 bending test용 샘플을 제작하였다. Bending test는 위 그림 12와 같이 다양한 굽힘 응력 조건으로 진행되었다. 샘플의 저항 변화는 펴졌을 때와 접혔을 때의 저항을 각각 측정한 뒤 bending test를 시작하기 이전의 샘플 초기 저항과 비교하여 구했다. 그림 20은 다양한 bending radius 조건에서 굽힘 횟수가 증가하는 동안 $(MG)_3M$의 초기 저항 대비 저항의 변화를 계산한 것이고, 그림 21은 그림 20에서 굽힘 횟수가 각각 100, 500, 900 일 때를 확대한 것이다. 먼저 bending radius 10 mm 조건을 살펴보면 샘플이 펴졌을 때와 접혔을 때 저항의 차이는 1.4 %으로 나타났다. 이는 $(MG)_3M$이 접혔을 때 그래핀 표면에 존재하는 결함이 약간 벌어지면서 저항이 증가한 것이다. 하지만 이러한 저항 차이는 굽힘 횟수가 증가하는 동안 유지되었고, 전제적인 $(MG)_3M$의 저항 변화는 거의 없었다. 이는 10 mm 조건에서 샘플에 가해지는 응력이 그래핀의 결함을 확장시킬 정도로 강하지 않기 때문으로 보인다. 반면에 7 mm 조건에서는 펴졌을 때와 접혔을 때 샘플의 저항 변화가 10 mm 조건과 비슷한 수준이지만, 첫번째 굽힘에서는 저항이 1.2 % 증가하였고,

굽힘 횟수가 증가함에 따라 저항은 점차 증가하였다. 이는 10 mm 조건보다 7 mm 조건에서 $(MG)_3M$에 가해지는 응력이 더 강하기 때문에 그래핀에 존재하는 결함이 약간씩 확대되고 있기 때문이다. 실제로 그래핀에 굽힘 응력이 가해지면 그래핀의 결함들이 확장되면서 그래핀의 전기적 성질을 저하시킨다는 이전의 보고가 있었다[44]. 이러한 저항의 변화는 bending radius가 작은 조건일수록 더 크게 나타났다. 5 mm 조건에서는 첫번째 굽힘에서 저항이 3.2 % 증가하였고, 샘플이 펴졌을 때와 접혔을 때의 저항 차이는 6.7 %로 크게 증가하였다. 또한 굽힘 횟수가 증가함에 따라 샘플의 저항이 증가하는 속도는 7 mm 보다 2배 이상 더 빨라졌다. 3 mm 조건에서는 샘플의 첫번째 굽힘 후 저항 변화와 펴졌을 때와 접혔을 때의 저항 차이, 저항이 증가하는 속도 모두 5 mm 조건보다 더 커졌다. 이러한 경향성은 $(MG)_3M$에 응력이 강하게 가해질수록 그래핀 표면에 존재하는 결함들이 더 크게 벌어지고 이에 결함 자체가 더 크게 확대되고 있다는 것을 나타낸다. 하지만 그림 21을 살펴보면, 모든 bending radius 조건에서 굽힘 횟수가 증가하는 동안 샘플이 펴졌을 때와 접혔을 때의 저항 변화는 거의 일정하게 유지되고 있다. 이는 샘플의 굽힘 과정에서도 그래핀과 MoO_3간의 결합이 충분히 강하기 유지되고 있기 때문이다. 만약 그래핀과 MoO_3사이의 결합이 끊어지면서 샘플에 큰 손상이 생기고, 그래핀의 도핑효과 또한 감소하기 때문에 그림 21과 같이 굽힘 과정에서 저항이 일정하게 유지될 수

없었을 것이다. 따라서 이는 $(MG)_3M$에서 건식 전사공정으로 형성한 MoO_3/그래핀 계면과 그래핀 표면 위에 MoO_3를 열 증착공정으로 형성한 그래핀/MoO_3 계면 모두 강하게 결합하고 있다는 것을 나타낸다. 또한 인장 응력이 가장 강하게 가해진 3 mm 조건에서는 샘플에 1000번 굽힘을 진행했지만 샘플의 저항은 초기저항에 비해서 15 % 수준밖에 증가하지 않았다. 이는 또한 건식 전사공정으로 증착된 그래핀은 결함이 많지 않다는 것을 의미한다.

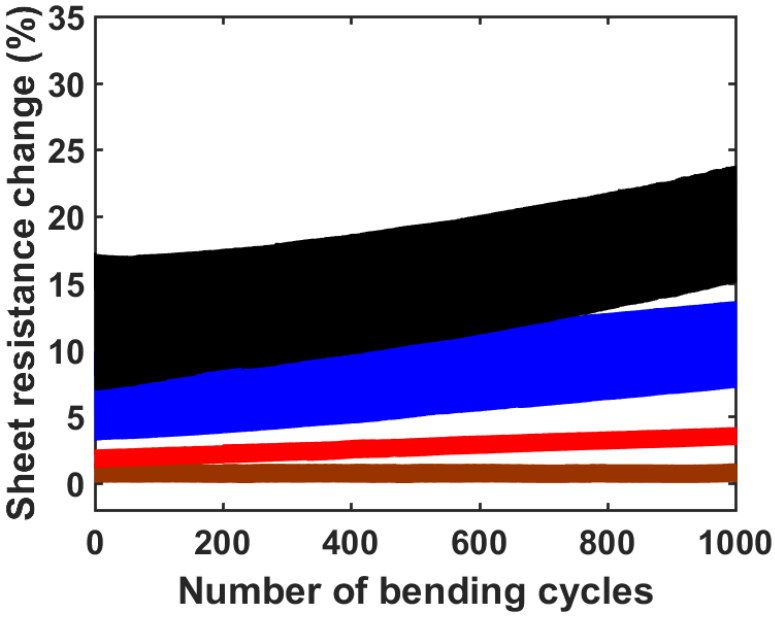

그림 20 그래핀 3장을 사용한 DGM의 bending test 결과. Number of bending cycles는 샘플을 접었다 핀 횟수이고, sheet resistance change는 샘플의 초기저항과 비교하여 변화한 저항의 비율을 나타냄. 샘플을 각각 접었을 때와 폈을 때의 저항을 측정하여 기록함.

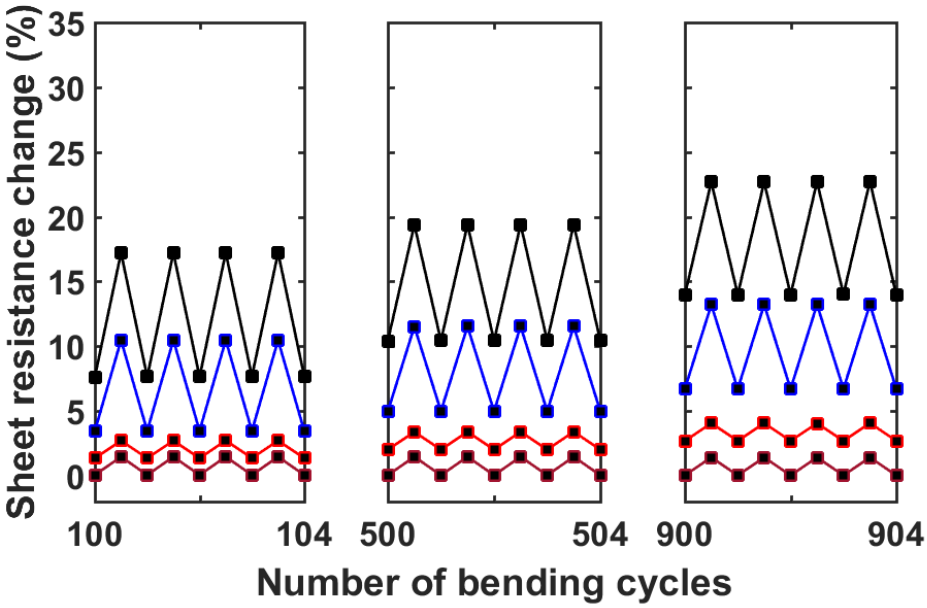

그림 21 그림 20을 각각 number of bending cycles가 100, 500, 900일 때를 확대한 그래프.

4.4 DGM과 ITO를 사용한 인광 OLED의 특성 분석

그림 22와 그림 23은 DGM과 ITO를 하부 양극으로 사용한 인광 OLED의 측정된 전류밀도-전압 특성과 소자에서 발광한 빛에 대한 외부양자효율을 나타낸 것이다. 그래핀에서 정공이 MoO_3 정공 주입 층을 지나 CBP 정공 수송 층으로 주입되는 장벽은 MoO_3-CBP 계면에서의 장벽이 거의 절대적일 것이다. 이는 그래핀과 MoO_3간의 전하 주입 장벽이 거의 없기 때문이다. ITO-MoO_3에서도 그래핀-MoO_3 계면과 비슷한 에너지 밴드 구조가 형성되는데, 이를 통해서 ITO-MoO_3-CBP간의 정공 주입 특성과 그래핀-MoO_3-CBP간의 정공 주입 특성이 유사할 것이라는 것을 추측할 수 있다. 실제로 그림 22를 살펴보면 DGM 소자와 ITO 소자의 0.1 mA/cm^{2}에 도달하는 driving 전압이 4 V 근처로 비슷하게 나타났다. DGM은 PFPE-coated PDMS를 사용한 건식 전사 공정과 MoO_3 열 증착 공정으로 형성되었기 때문에 전극 표면의 거칠기가 좋아 소자의 누설전류를 낮출 수 있다. 그림 22의 3.5 V 미만의 영역에서의 전류밀도가 DGM 소자가 살짝 더 높지만 ITO 거의 비슷한 수준으로 나타나는 것이 이러한 DGM의 균일한 표면특성을 보여준다. 하지만 DGM 소자는 6 V 이상에서의 전류밀도가 ITO 소자보다 더 낮았고, 전류 밀도와 전압 곡선의 기울기 또한 더 낮게 형성되었다. 이는 DGM의 ITO 대비 높은 면저항과 낮은 정공 주입 능력 등으로 인한 것으로 보인다. 이러한 현상은 그래핀 합성 과정과 전사

공정을 좀 더 최적화하여 그래핀의 질을 높이면 최소화할 수 있을 것이다. 그림 23를 살펴보면 DGM소자와 ITO 소자의 외부양자효율이 거의 유사한 수준으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 DGM 전극이 ITO 전극과 비슷한 수준으로 광추출을 할 수 있다는 것을 의미한다.

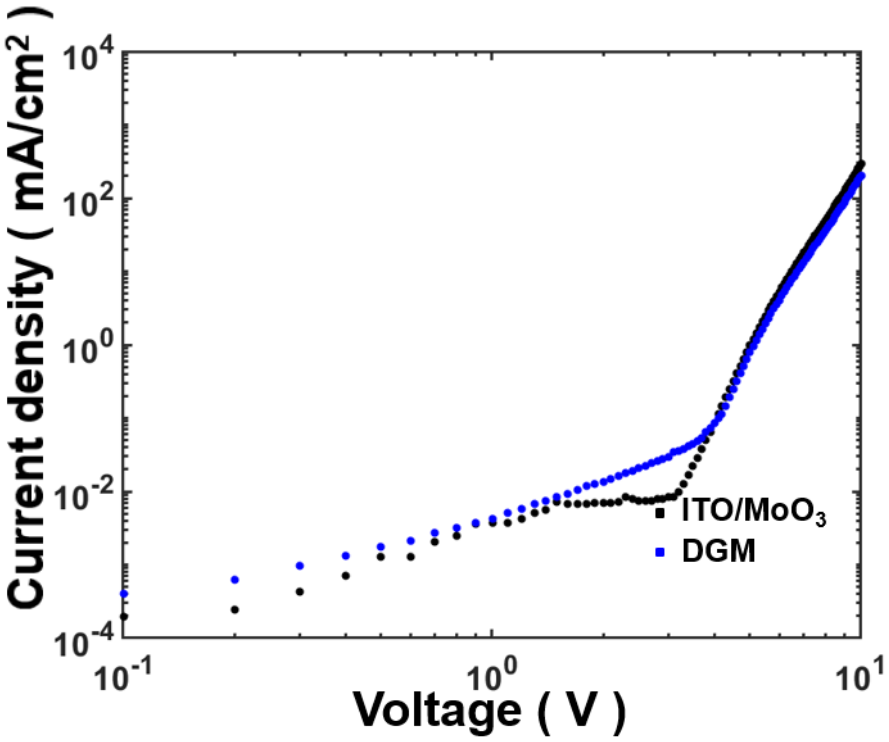

그림 22 ITO와 DGM으로 형성한 인광 OLED의 전류 밀도 - 전압 곡선.

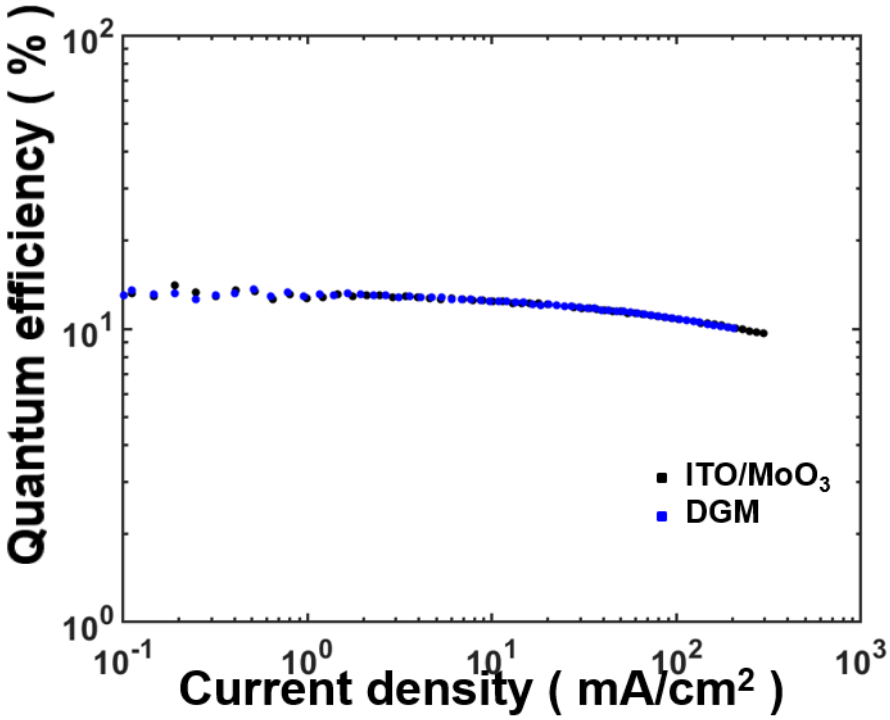

그림 23 ITO와 DGM으로 형성한 인광 OLED의 전류 밀도 – 외부양자효율 곡선.

제5장 결론

본 연구에서는 PFPE-coated PDMS을 활용한 그래핀 건식 전사 공정과 MoO_3 열 증착 공정을 통해서 그래핀 다중 층 모두를 효과적으로 도핑하는 DGM을 개발하였다. 이 과정에서 본 연구에서는 MoO_3위에 그래핀을 건식 전사 공정으로 형성한 계면에서도 charge transfer 도핑이 이루어지는 것과 그래핀과 MoO_3가 양쪽면에서 접하는 것이 한쪽면에서 접하는 것보다 p-도핑이 더 많이 이루어지는 것을 면저항 측정과 라만 산란 분석을 통해서 발견하였다. DGM은 그래핀 다중 층 상부에만 도펀트를 형성한 것 보다 그래핀을 도핑 하는 효율이 뛰어나기 때문에 더 적은 그래핀으로 더 낮은 면저항와 더 높은 투과도를 갖을 수 있었다. 또한 DGM은 강한 굽힘 응력이 가해지더라도 그래핀 특유의 기계적 유연함이 유지되면서 그래핀과 MoO_3간의 결합이 잘 유지되는 것을 bending test를 통해서 확인하였다. DGM 투명전극을 활용한 인광 OLED는 ITO 전극을 이용한 OLED와 비슷한 수준의 전류-전압 특성과 외부양자효율을 갖았다. 본 연구에서는 DGM구조의 다양한 응용이 가능할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 그래핀 p-type 도펀트인 MoO_3를 활용한 DGM구조가 유기소자의 투명 유연성 양극으로 활용이 가능하다는 것을 확인했는데, Cs_2CO_3와 같은 n-type 도펀트들을 활용하면 DGM이 음극으로도 활용이 가능할 것이다. 또한 유기 반도체와 맞닿는 부분의 도펀트층을 HAT-CN과 같은 다른 정공 주입

층으로 대체하여 DGM의 정공 주입 능력을 더 강화할 수도 있을 것이다. 이전까지의 그래핀 전극에 대한 연구는 습식 전사 방법[14]를 활용한 경우에만 집중이 되었는데, 본 연구에서의 DGM이 건식 전사 공정을 이용한 그래핀의 활용성을 높여주는 계기가 될 것이다.

참고문헌

[1] Jung, E., Kim, C., Kim, M., Chae, H., Cho, J. H., & Cho, S. M. "Roll-to-roll preparation of silver-nanowire transparent electrode and its application to large-area organic light-emitting diodes," Organic Electronics, 41, 190-197 (2017).

[2] Gaynor, W., Burkhard, G. F., McGehee, M. D., & Peumans, P. "Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes. Advanced Materials," 23(26), 2905-2910 (2011).

[3] HwanáKo, S. "A dual-scale metal nanowire network transparent conductor for highly efficient and flexible organic light emitting diodes," Nanoscale, 9(5), 1978-1985 (2017).

[4] Chen, X., Guo, W., Xie, L., Wei, C., Zhuang, J., Su, W., & Cui, Z. "Embedded Ag/Ni metal-mesh with low surface roughness as transparent conductive electrode for optoelectronic applications," ACS Applied Materials & Interfaces, 9(42), 37048-37054 (2017).

[5] Li, L., Zhang, B., Zou, B., Xie, R., Zhang, T., Li, S., & Huang, W. "Fabrication of flexible transparent electrode with enhanced conductivity from hierarchical metal grids," ACS Applied Materials & Interfaces, 9(45), 39110-39115 (2017).

[6] Lopéz, I. P., Cattin, L., Nguyen, D. T., Morsli, M., & Bernède, J. C. "Dielectric/metal/dielectric structures using copper as metal and MoO_3 as dielectric for use as transparent electrode," Thin Solid Films, 520(20), 6419-6423 (2012).

[7] Cho, H., Yun, C., & Yoo, S. "Multilayer transparent electrode for organic light-emitting diodes: tuning its optical characteristics," Optics Express, 18(4), 3404-3414 (2010).

[8] Han, Y. C., Lim, M. S., Park, J. H., & Choi, K. C. "ITO-free flexible organic light-emitting diode using ZnS/Ag/MoO3 anode incorporating a quasi-perfect Ag thin film," Organic Electronics, 14(12), 3437-3443 (2013).

[9] Dong, W., Lv, Y., Xiao, L., Fan, Y., Zhang, N., & Liu, X. "Bifunctional MoO_3–WO_3/Ag/MoO_3–WO_3 films for efficient ITO–free electrochromic devices," ACS Applied Materials & Interfaces, 8(49), 33842-33847 (2016).

[10] Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X., & Müllen, K." Graphene as transparent electrode material for organic electronics," Advanced Materials, 23(25), 2779-2795.

[11] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., & Kim, Y. J. (2010). "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," Nature Nanotechnology, 5(8), 574 (2011)

[12] Wang, Y., Tong, S. W., Xu, X. F., Özyilmaz, B., & Loh, K. P. "Interface engineering of layer-by-layer stacked graphene anodes for high-performance organic solar cells," Advanced Materials, 23(13), 1514-1518 (2011).

[13] Park, H., Brown, P. R., Bulović, V., & Kong, J. "Graphene as transparent conducting electrodes in organic photovoltaics: studies in graphene morphology, hole transporting layers, and counter electrodes," Nano Letters, 12(1), 133-140 (2011).

[14] Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., & Ruoff, R. S. "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes," Nano Letters, 9(12), 4359-4363 (2009).

[15] Cha, S., Cha, M., Lee, S., Kang, J. H., & Kim, C. "Low-temperature, dry transfer-printing of a patterned graphene monolayer," Scientific Reports, 5, 17877 (2015).

[16] Han, T. H., Lee, Y., Choi, M. R., Woo, S. H., Bae, S. H., Hong, B. H, & Lee, T. W. "Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode," Nature Photonics, 6(2), 105 (2012).

[17] Das, S., Sudhagar, P., Ito, E., Lee, D. Y., Nagarajan, S., Lee, S. Y., & Choi, W. "Effect of HNO_3 functionalization on large scale graphene for enhanced tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells," Journal of Materials Chemistry, 22(38), 20490-20497 (2012).

[18] Han, T. H., Kwon, S. J., Li, N., Seo, H. K., Xu, W., Kim, K. S., & Lee, T. W. "Versatile p-Type chemical doping to achieve ideal flexible graphene electrodes," Angewandte Chemie International Edition, 55(21), 6197-6201 (2016).

[19] Hellstrom, S. L., Vosgueritchian, M., Stoltenberg, R. M., Irfan, I., Hammock, M., Wang, Y. B., & Bao, Z. "Strong and stable doping of carbon nanotubes and graphene by MoO_x for transparent electrodes," Nano Letters, 12(7), 3574-3580 (2012).

[20] Meyer, J., Kidambi, P. R., Bayer, B. C., Weijtens, C., Kuhn, A., Centeno, A., & Hofmann, S. "Metal oxide induced charge transfer doping and band alignment of graphene electrodes for efficient organic light emitting diodes," Scientific Reports, 4, 5380 (2014).

[21] Sanders, S., Cabrero-Vilatela, A., Kidambi, P. R., Alexander-Webber, J. A., Weijtens, C., Braeuninger-Weimer, P., & Hofmann, S. "Engineering high charge transfer n-doping of graphene electrodes and its application to organic electronics," Nanoscale, 7(30), 13135-13142 (2015).

[22] Oh, J. S., Kim, K. N., & Yeom, G. Y. "Graphene doping methods and device applications," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(2), 1120-1133 (2014).

[23] D'Arsié, L., Esconjauregui, S., Weatherup, R., Guo, Y., Bhardwaj, S., Centeno, A., & Robertson, J. "Stability of graphene doping with MoO_3 and I_2,". Applied Physics Letters, 105(10), 103103 (2014).

[24] Gunes, F., Shin, H. J., Biswas, C., Han, G. H., Kim, E. S., Chae, S. J., & Lee, Y. H. "Layer-by-layer doping of few-layer graphene film," ACS Nano, 4(8), 4595-4600 (2010).

[25] Oh, S., Kim, B. J., & Kim, J. "Layer-by-layer $AuCl_3$ doping of stacked graphene films," Physica Status Solidi Rapid Research Letters, 8(5), 441-444 (2014).

[26] Kasry, A., Kuroda, M. A., Martyna, G. J., Tulevski, G. S., & Bol, A. A. "Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes," ACS Nano, 4(7), 3839-3844 (2010).

[27] Pham, V. P., Kim, K. N., Jeon, M. H., Kim, K. S., & Yeom, G. Y. "Cyclic chlorine trap-doping for transparent, conductive, thermally stable and damage-free graphene," Nanoscale, 6(24), 15301-15308 (2014).

[28] Song, J., Kam, F. Y., Png, R. Q., Seah, W. L., Zhuo, J. M., Lim, G. K., & Chua, L. L. "A general method for transferring graphene onto soft surfaces," Nature Nanotechnology, 8(5), 356 (2013).

[29] Hsu, C. L., Lin, C. T., Huang, J. H., Chu, C. W., Wei, K. H., & Li, L. J. "Layer-by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells," ACS Nano, 6(6), 5031-5039 (2012).

[30] Cha, S., & Kim, C. "Poly (dimethylsiloxane) stamp coated with a low-surface-energy, diffusion-blocking, covalently bonded perfluoropolyether layer and its application to the fabrication of organic electronic devices by layer transfer," ACS Applied Materials & Interfaces, 10(28), 24003-24012 (2018).

[31] Kidambi, P. R., Ducati, C., Dlubak, B., Gardiner, D., Weatherup, R. S., Martin, M. B., & Hofmann, S. "The parameter space of graphene chemical vapor deposition on polycrystalline Cu," The Journal of Physical Chemistry C, 116(42), 22492-22501 (2012).

[32] Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B., Piscanec, S., Saha, S. K., Waghmare, U. V., & Sood, A. K. "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," Nature Nanotechnology, 3(4), nnano-2008 (2008).

[33] Kalbac, M., Reina-Cecco, A., Farhat, H., Kong, J., Kavan, L., & Dresselhaus, M. S. "The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene," Acs Nano, 4(10), 6055-6063 (2010).

[34] Ferrari, A. C., & Basko, D. M. "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," Nature Nanotechnology, 8(4), 235 (2013).

[35] Pirkle, A., Chan, J., Venugopal, A., Hinojos, D., Magnuson, C. W., McDonnell, S., & Wallace, R. M. "The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO_2," Applied Physics Letters, 99(12), 122108 (2011).

[36] Kim, C., Cao, Y., Soboyejo, W. O., & Forrest, S. R. "Patterning of active organic materials by direct transfer for organic electronic devices," Journal of Applied Physics, 97(11), 113512 (2005).

[37] Lee, T. W., Zaumseil, J., Bao, Z., Hsu, J. W., & Rogers, J. A. "Organic light-emitting diodes formed by soft contact lamination," Proceedings of the National Academy of Sciences, 101(2), 429-433 (2004).

[38] Lee, E., Kim, J., & Kim, C. "Polymer tandem photovoltaic cells with molecularly intimate interfaces achieved by a thin-film transfer technique," Solar Energy Materials and Solar Cells, 105, 1-5 (2012).

[39] Axelevitch, A., Apter, B., & Golan, G. "Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films," Optics Express, 21(4), 4126-4138 (2013).

[40] Ka, Y., Hwang, H., & Kim, C. "Hybrid organic tandem solar cell comprising small-molecule bottom and polymer: fullerene top subcells fabricated by thin-film transfer," Scientific Reports, 7(1), 1942 (2017).

[41] Ka, Y., Kim, H., Han, S., & Kim, C. "Eliminating the solvent-blocking requirement of interconnection layers in polymer tandem solar cells by thin-film transfer technique," Nanoscale (2018).

[42] Kanno, H., Holmes, R. J., Sun, Y., Kena-Cohen, S., & Forrest, S. R. "White stacked electrophosphorescent organic light-emitting devices employing MoO_3 as a charge-generation layer," Advanced Materials, 18(3), 339-342 (2006).

[43] Hung, W. Y., Fang, G. C., Lin, S. W., Cheng, S. H., Wong, K. T., Kuo, T. Y., & Chou, P. T. "The first tandem, all-exciplex-based WOLED," Scientific Reports, 4, 5161 (2014).

[44] Nguyen, B. S., Lin, J. F., & Perng, D. C. "Microstructural, electrical, and mechanical properties of graphene films on flexible substrate determined by cyclic bending test," ACS Applied Materials & Interfaces, 6(22), 19566-19573 (2014).

Abstract

Development of double-side-doped graphene multilayer formed by graphene dry transfer printing and metal oxide thermal deposition

Eunho Cho

Program in Nano Science and Technology

Department of Transdisciplinary Studies

Seoul National University

Graphene is attracting attention as a next-generation transparent electrode because of its extremely thin thickness, high transparency, high charge mobility and excellent mechanical flexibility. However, due to the limitation of the dry transfer process, graphene has many wrinkles and defects on its surface, which degrades its electrical properties. To solve this problem, it is necessary to perform electrical doping of graphene and to stack the graphene in several layers to cover the defects.

In this study, we have investigated the effective doping structure of graphene monolayer with MoO_3, which is known as graphene dopant, and its application to multilayer. First, through sheet resistance measurement and Raman spectroscopy, we found that forming MoO_3 on both sides of graphene is more p-doped than forming on one side. Through this result, we develop a new multilayer doped graphene called double-side doped graphene

multilayer (DGM) which dopants and graphene applied repeatedly to the graphene multilayer. The DGM has a higher transmittance and lower sheet resistance with fewer graphene layers than simply forming MoO_3 on the stacked graphene layers and can withstand strong bending stress. By fabricating a DGM and ITO bottom electrode phosphorescent OLED, we confirm that DGM has similar hole injection property and light extraction efficiency as ITO electrode.

……

Keywords: Graphene, Multilayer graphene, Thin film transfer, Transparent electrode, Organic light emitting diode

Student number: 2017-20395