

탄소 나노튜브가 도입된 정공 주입층에 의한 유기발광다이오드의 성능 특성 연구

강학수 · 박대원 · 최영선[†]

부산대학교 화학공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
(2009년 4월 9일 접수, 2009년 7월 18일 채택)

Performance Characteristics of Organic Electroluminescence Diode Using a Carbon Nanotube-Doped Hole Injection Layer

Hak-Su Kang, Dae-Won Park and Youngson Choe[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 9 April 2009; accepted 18 July 2009)

요 약

유기발광다이오드(OLED)에서 정공 주입층(hole injection layer, HIL)으로 사용되는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)에 관능성기가 치환된 MWCNT(multi-wall carbon nanotube)를 도입하여 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합재 박막을 제조하였다. PEDOT:PSS-MWCNT 박막 층은 ITO 유리 위에 스핀 코팅되어 제조하였으며 FT-IR과 UV-Vis 및 SEM을 이용하여 박막의 투과도 및 개질된 MWCNT 함량에 따른 박막의 모폴로지 특성을 관찰하였다. 또한, ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al 다층 소자를 제조하여 J-V 및 L-V 특성을 고찰하였다. 산 처리에 의해 관능성기가 도입된 MWCNT는 PEDOT:PSS 용액 내에서 분산성이 확인되었으며, 제조된 박막은 우수한 투과도 특성을 보였다. 다층 소자 특성에서 PEDOT:PSS 층에 개질된 MWCNT 도입으로 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 다층 소자의 전류 밀도가 증가됨을 확인하였고, 반면에 소자의 휘도는 급격히 감소하는 특성을 보였다. 이것은 MWCNT에 의하여 전하 이동은 수월하게 하였으나 MWCNT가 가지는 정공을 가두는 성질에 의해 정공 이동도가 저하되었기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract – MWCNT(multi-wall carbon nanotube)-doped PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)), used as a HIL(hole injection layer) material in OLEDs(organic light emitting diodes), was spin-coated on to the ITO glass to form PEDOT:PSS-MWCNT nano composite thin film. Morphology and transparency characteristics of nano composite thin films with respect to the loading percent of MWCNT have been investigated using FT-IR, UV-Vis and SEM. Furthermore, ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al devices were fabricated, and then J-V and L-V characteristics were investigated. Functional group-incorporated MWCNT was prepared by acid treatment and showed good dispersion property in PEDOT:PSS solution. PEDOT:PSS-MWCNT thin films possessed good transparency property. For multi-layered devices, it was shown that as the loading percent of MWCNT increased, the current density increased but the luminance dramatically decreased. It might be conclusively suggested that the enhanced charge mobility by MWCNT could increase the current density but the hole trapping property of MWCNT could dramatically decrease the hole mobility in the current devices.

Key words: MWCNT, PEDOT:PSS, NPD, OLED, Doping

1. 서 론

최근 정보 전자산업의 급속한 발전과 함께 유기 및 고분자 반도체 재료를 이용한 차세대 소자들에 대한 관심이 급증하고 있다. 차세대 디스플레이로 불리는 유기발광다이오드(OLED: organic light emitting diode)[1], 유기 전계 트랜지스터(OFET: organic field effect

transistor), 유기/고분자 태양전지(organic/polymer photovoltaic cell)[2] 등이 차세대 소자들의 대표적인 예이다. 이 중에서 유기발광 소자(OLED)는 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로 인식되어 관심이 집중되고 있다[3-12].

유기발광 소자는 1987년 Tang과 Vanslyke에 의해 획기적인 전기를 맞이한 이후, 가장 잠재적인 디바이스 중 하나로 자리잡아 가고 있다[11-14]. OLED와 PLED(polymer light emitting diode)는 두 전극 사이에 발광층과 버퍼층이 존재하는 다층구조를 가진다. 여기에 양극으로 쓰이는 ITO는 높은 광학적 투명성과 전기전도도 때문에

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choe@pusan.ac.kr

[‡]이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

OLED의 투명양극으로 널리 사용되며, 소자의 성능은 ITO 양극의 정공 주입능력에 높은 영향을 받는다. 또한, OLED와 PLED의 구동 능력의 향상과 정공 주입능력의 조절을 위하여 ITO 표면에 기계적인 식각, 화학적처리, 표면개질 등 다양한 방법이 적용되고 있다[15-18]. 다른 방법으로, polyaniline, 4,4',4"-tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamine (TDATA), 4,4',4"-tris(N-dibenzo[a,g]carbazolyl)triphenylamine(TDCTA), Ag₂O, SiO₂, 산화니켈 등의 재료를 정공 수송층과 ITO 양극 사이에 도입되어 정공 수송층의 HOMO 에너지와 ITO 양극 사이의 에너지 준위를 감소시킴으로 OLED의 구동능력 향상을 시킨 예도 있다[19-23].

최근에는 정공 주입층 재료로 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) 층을 도입하여 유기 또는 고분자 소자 내에서 정공 이동도 향상을 위한 많은 노력이 행해지고 있다[24]. PEDOT:PSS는 박막으로 제조가 용이하고 높은 전기전도도 특성과 열적 안정성을 보여 OLED 또는 PLED에서 정공 주입층으로 단독으로도 쓰이지만, 향상된 전기적 특성을 구현하기 위하여 PEDOT:PSS 내에 나노 크기의 무기물이나 금속 입자를 도입하는 시도가 최근 들어 이루어지고 있으며, 이러한 PEDOT:PSS 나노 복합체를 정공 주입층과 정공 수송층으로 사용하여 소자의 성능이 향상된 보고가 있다[25,26]. 특히, 탄소 나노 튜브(CNT: carbon nanotube)를 PEDOT:PSS 내에 도입한 경우 소자의 전기적 특성 향상이 확인되었다[27]. CNT 도입의 경우 낮은 농도의 도핑에도 전기적 특성이 향상되고 필름의 투명도 또한 양호하지만 고분자 기질 내의 분산 문제는 해결되어야 한다. 최근에, 고분자 용액 또는 고상에서 CNT의 낮은 용해도 문제를 해결하기 위하여 CNT의 벽과 말단에 유기 관능성기를 도입하여 유기 용매 속에서의 CNT 용해도를 향상시키고 유기 물질과의 반응까지 유도할 수 있는 다양한 시도들이 보고되었다[29,30]. 이러한 CNT 개질 방법 중에서, 카르복실기와 아민기를 선택적으로 CNT에 도입하는 방법은 CNT의 용해도를 증가시키면서 전기적 특성이 향상되고, 균일한 CNT의 분산으로 투명도까지 확보되어, 다양한 연구가 최근에 수행되고 있다[31].

본 연구에서는, 정공 주입물질인 PEDOT:PSS에 관능성기가 도입된 MWCNT(multi-wall carbon nanotube)를 도핑하여 제조된 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합체를 스핀 코팅 방법에 의하여 박막으로 제조하여 박막의 투과도 및 모폴로지 변화를 관찰하고, 다층 유기 발광 소자를 제조하여 MWCNT 도핑에 의한 소자의 J-V 및 L-V 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 기판과 양극

증착용 기판으로는 소다라임 유리기판에 indium-tin oxide(ITO)가 코팅된 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 ITO는 삼성코닝에서 제작된 ITO 코팅유리로 면 저항은 15 Ω/sq 이하인 것을 사용하였다. ITO의 표면 일 함수는 4.67 eV이고, 전기저항이 매우 낮고(2~10⁻⁴ Ω 이하), 밴드 갭은 3.3~4.3 eV이다. 또한 400~700 nm의 가시광선영역에서의 높은 광 투과성(80~90% 이상)을 가지고 있다.

2-2. 재료 및 음극

정공 주입층으로 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합체를 제조하기 위하여 사용된 PEDOT:PSS는 Baytron® P VP Al 4083 제품으로 고분자 함량은 1.3~1.7%의 푸른색 용액(용매: H₂O)이며, 점도는 5~12

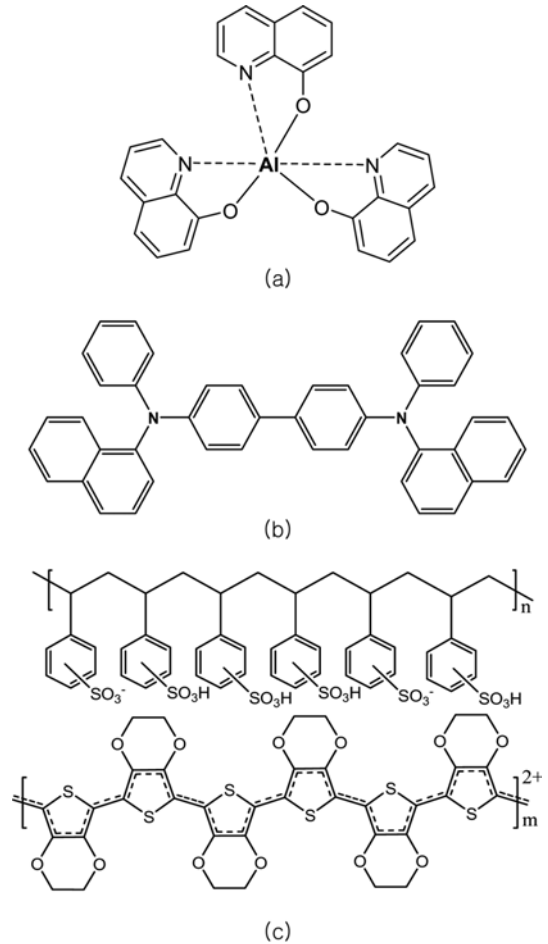


Fig. 1. Chemical structures of Alq₃ (Tris(8-quinolinolato)aluminum) (a), NPD (N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) (b) and PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate))(c).

mPa·s이다. 또한 비저항은 500 Ωcm로 전도도 2×10⁻³ S/cm이다. 그리고 MWCNT는 화학기상증착(CVD)법에 의해 합성된 카본나노텍의 CNT M95 제품으로 순도 95%, 지름 5~15 nm, 길이 10 μm 이하의 크기 및 100~700 cm²/g의 넓은 표면적을 가진다. 그리고 정공 수송층으로 사용된 NPD(N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)는 유리전이온도(glass transition temperature : T_g)는 95 °C, 녹는점(mp)은 280~282 °C, 분자량(Mw)은 588.72, 분자식은 C₄₄H₃₂N₂이며 도쿄 화학(TCI)의 제품을 사용하였다. 또한, 발광층으로 사용된 Alq₃(Tris(8-quinolinolato)aluminum)의 유리전이온도는 167 °C, 녹는점은 415 °C, 분자량은 459.43, 분자식은 C₂₇H₁₈-AlN₃O₃을 가지는 것으로 같은 도쿄 화학(TCI)의 제품을 사용하였다. 음극 재료로는 일 함수가 낮은 편에 속하는 알루미늄(4.2 eV)을 사용하였으며, 알루미늄의 녹는점은 660 °C, 승화온도는 2,323 °C로 고온에서 증착이 일어난다. 각 물질의 분자 구조는 Fig. 1에 보였다.

2-3. PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합재 박막 제조

MWCNT에 관능성기를 도입하기 위하여 질산과 황산을 1:3의 몰비율로 500 mL를 제조한 후 1.5 g의 MWCNT를 첨가하였다. 그리고 120 °C에서 30분 동안 환류시켰다. 또한, 산 처리 후에 여러 번에 걸쳐 pH가 7이 되도록 증류수로 세정을 하였다. 산 처리된 MWCNT

는 최종 100 °C의 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 MWCNT는 PEDOT:PSS 고분자 용액 내에 각각 0.4, 0.8 wt%의 농도로 첨가되었고 고분자 용액 내의 원활한 분산을 위하여 5시간 동안 초음파 처리를 수행하였다. 그리고 ITO 코팅 유리는 용액의 접촉을 용이하게 하기 위해 Ar 상압 플라즈마로 약 15초간 표면처리를 하였다. 또한, ITO 코팅 유리 위에 스핀 코팅 방법으로 PEDOT:PSS-MWCNT 박막을 제조하였다. 스핀 코팅기는 2,000 rpm에서 운전되며 PEDOT:PSS-MWCNT 용액을 ITO 코팅 유리 위에 떨어뜨린 후 20초간 회전하였다. PEDOT:PSS-MWCNT 코팅 층은 건조기에서 2시간에 걸쳐 100 °C에 도달시킨 후 100 °C에서 1시간 동안 열처리 후 고분자 박막이 급속한 온도 변화에 따른 변형이 발생하지 않도록 5시간의 주기로 서서히 상온으로 온도를 떨어뜨렸다.

2-4. 진공 증착

정공 수송층인 NPD 박막은 ULVAC VPC260 진공 증착기를 사용하여 증착되었으며, 증착기의 구성은 기본 플레이트 위에 Pyrex 재질의 중형유리(glass belljar)를 덮어 진공 펌프 작동과 동시에 대기압에 의해 밀폐되는 구조로 되어 있다. 진공펌프는 1.3 Pa의 압력까지 로터리 펌프(direct-drive oil sealed rotary vacuum pump, G-100D)를 사용하여 감압, 피라니 게이지(Pirani vacuum gauge, GP-1000)로 확인하였으며 이후 확산펌프(oil diffusion pump, F-250)로 2.8×10⁻³ Pa 이하까지 감압, 이온화 게이지(ionization vacuum gauge, GI-TL3)로 증착기 안의 압력을 확인하였다.

증착 속도와 증착 두께는 CRIM-6000 증착 조절기에 의해 실시간으로 모니터링하였으며 플레이트 안에 장착된 석영유리판(quartz crystal plate) 안의 Au 센서로 감지하여 증착 속도를 제어하였다. 그리고 히팅 보트에 인가된 전원에 의해 전체의 증착 속도를 일정하게 유지될 때까지 CRIM-6000으로 모니터링하고, 증착 속도가 일정해진 다음 히팅 보트 가리개를 열어 증착을 시작하였다. 본 실험에서의 증착 속도는 약 0.1 Å/s였으며, CRIM-6000에 의해 실시간으로 증착 속도의 변화를 모니터링하면서 증착 층의 두께를 조절하였다.

2-5. 적외선 분광(FT-IR), 자외선 분광광도계(UV-Vis) 및 주사 전자 현미경(SEM) 분석

산 처리 후 MWCNT에 도입된 관능성기의 확인을 위하여 FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy)을 사용하여 처리 전과 후로 나누어 분석하였고, ITO 유리기판 위에 스핀 코팅된 PEDOT:PSS 박막과 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합체 박막의 투과도 변화를 고찰하기 위하여 UV/ Vis spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 18)를 사용하여 분석하였다. 파장범위는 300~800 nm로 하여 측정하였다. 코팅된 박막의 분산성을 확인하고 MWCNT 첨가량에 따른 박막의 모폴로지 변화를 고찰하기 위하여 주사 전자 현미경

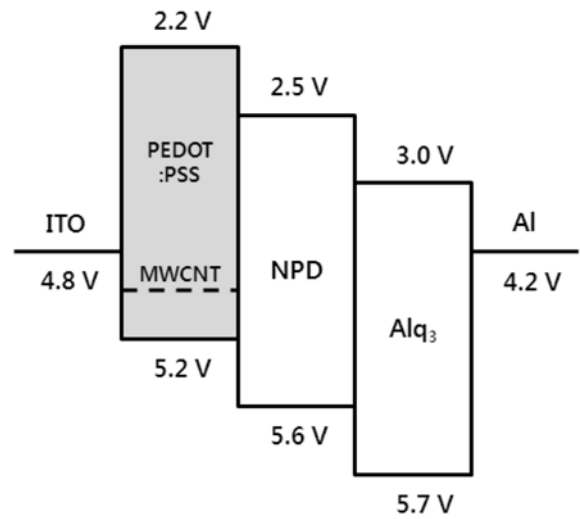


Fig. 2. Configuration of a multi-layered OLED.

(scanning electron microscopy, SEM, Phillips XL30)을 사용하여 관찰하였다.

2-6. 다층 소자의 전류-전압 및 휘도-전압 특성 측정

스핀 코팅에 의해 제조된 PEDOT:PSS-MWCNT 층과 진공 증착 방법으로 제조된 NPD 층을 이용하여 ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al의 다층 소자를 제조하였으며, 소자는 정공 주입층으로 PEDOT:PSS-MWCNT(40 nm), 정공 수송층으로 NPD(60 nm), 발광층인 Alq₃(60 nm), Al(100 nm) 층으로 구성되었다. 다층 소자의 전기적 특성은 멀티소스미터(Keithley 2400)를 사용하여 OPC-2100으로 측정하였다. 또한, 다층 소자의 전압-휘도 특성은 발광 측정기(optical spectrum analyzer: Optel 2100)를 사용하여 측정하였다. Table 1과 Fig. 2에 전압-휘도 특성 측정을 위해 제작한 다층 소자의 사양과 모식도를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 관능성기가 도입된 MWCNT의 FT-IR 스펙트럼과 투과도 측정

MWCNT의 표면에 도입된 관능성기는 PEDOT:PSS-MWCNT의 나노 복합체 제조시 PEDOT:PSS 고분자 용액 내 MWCNT 분산성에 영향을 미치는 중요한 인자 중 하나이며, 이러한 화학적 관능성기의 종류 및 화학적 조성을 평가하기 위하여 FT-IR이 많이 이용되고 있다. 본 연구에서도 화학적 표면처리로 인한 MWCNT 표면의 관능성기 도입 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 균일하게 분산된 MWCNT에 의한 투과도를 측정하기 위하여 UV-Vis을 이용하였다. 그 결과를 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig.

Table 1. Structural descriptions of OLEDs

Features	Device (a)	Device (b)	Device (c)
Cathode	Al [100 nm]	Al [100 nm]	Al [100 nm]
Emitting Layer	Alq ₃ [60 nm]	Alq ₃ [60 nm]	Alq ₃ [60 nm]
Hole Transport Layer	NPD [60 nm]	NPD [60 nm]	NPD [60 nm]
Hole Injection Layer	PEDOT:PSS [40 nm]	Nanocomposites of PEDOT:PSS and MWCNT (0.4 w.%) [40 nm]	Nanocomposites of PEDOT:PSS and MWCNT (0.8 w.%) [40 nm]
Anode	ITO [100 nm]		

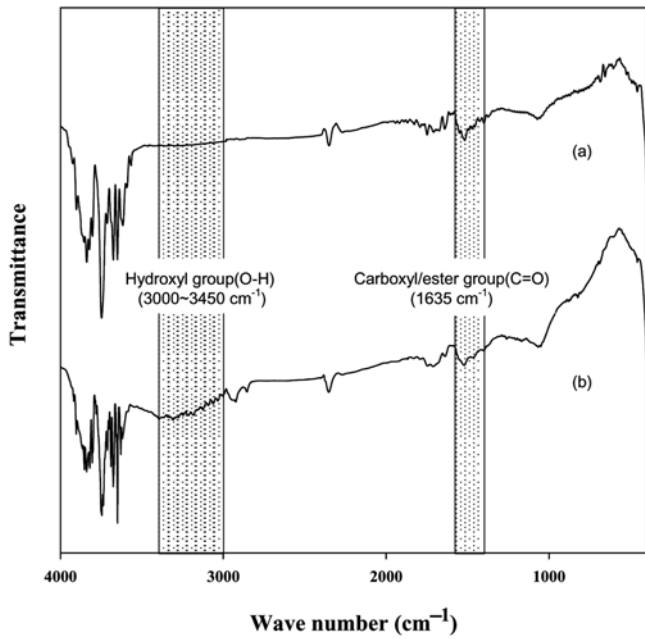


Fig. 3. FT-IR spectra of pristine MWCNT (a) and acid-treated MWCNT (b).

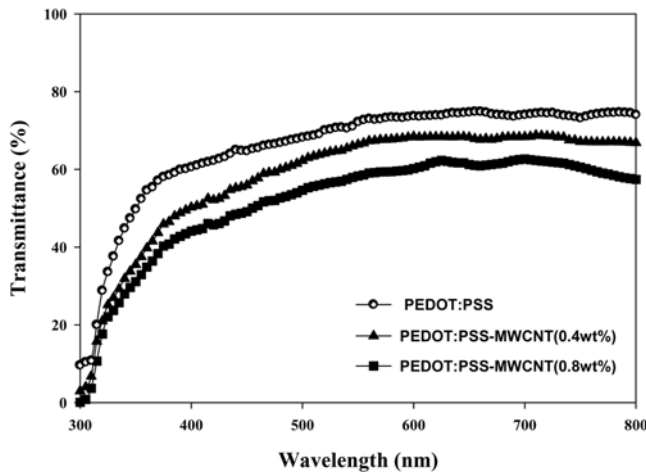
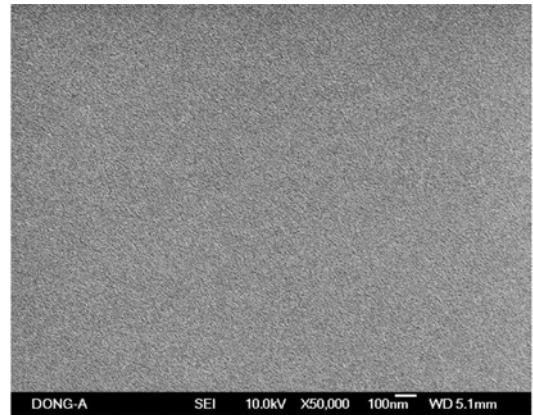


Fig. 4. Transmittance of nanocomposite thin films of PEDOT:PSS-MWCNT.

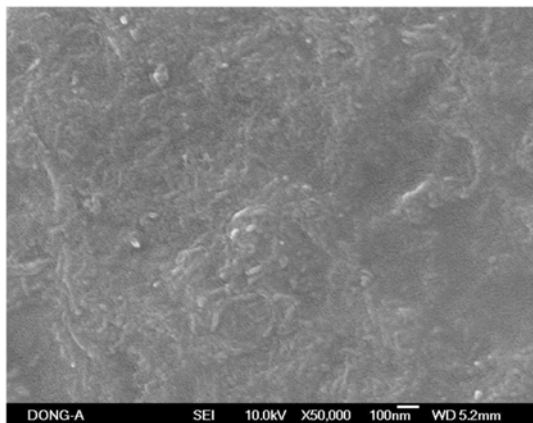
3에서 볼 수 있듯이 $3,000\sim 3,450$ 및 $1,635\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 하이드록실기(hydroxyl group(O-H))와 카르복실/에스터기(carboxyl/ester group(C=O))의 특성 피크가 나타났으며, 처리하지 않은 MWCNT에 비해 화학적으로 표면처리된 MWCNT의 O-H 피크가 뚜렷하게 나타났다. 산성 용액의 분위기에서 MWCNT 표면의 탄소에 산성 용액 내에 존재하는 산소와 수소가 결합되어 -OH 피크가 나타났다고 판단된다. 또한, Fig. 4에서 나타나듯이 관능성기가 도입된 MWCNT를 PEDOT:PSS 고분자 용액 내에 분산시켰을 때 MWCNT 함량에 따른 투과율의 감소는 보였지만 균일한 분산으로 인해 큰 감소는 보이지 않았다. 따라서, 화학적인 표면처리에 의해 MWCNT의 표면에 산소를 함유하는 관능성기의 증가가 확인되었으며, 특히 -OH기가 도입된 MWCNT의 PEDOT:PSS 용액 내 용해도 증가로 인하여 PEDOT:PSS-MWCNT의 나노 복합재 박막의 투과도 측면에서 우수한 특성을 보였다.

3-2. PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합재 박막의 모폴로지

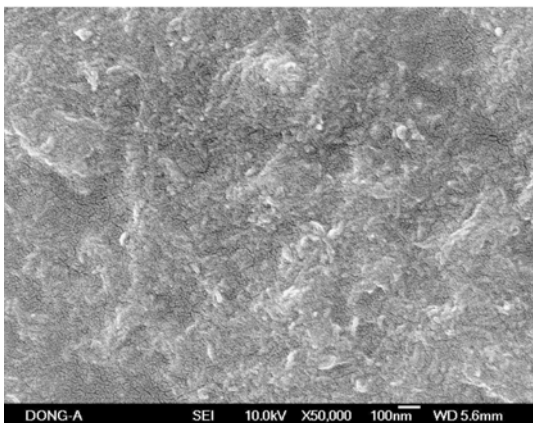
유기발광 다이오드에서 투명 반도체 박막의 모폴로지는 전기적 특성과 밀접한 관련이 있다. 스핀 코팅 방법으로 제조된 PEDOT:PSS 층과 PEDOT:PSS-MWCNT 층의 표면을 관찰한 SEM 이미지를 Fig. 5에 보였다. PEDOT:PSS 층의 표면 모폴로지는 매우 균일한 것을 알 수 있으며, 스핀 코팅에 의한 미세 물결 형상이나 건조 공정에 의한 미세 균열이 관찰되지 않았다. 이것은 ITO 표면을 플라즈마로 처리하여 용액의 젖음성이 향상되었으며, 적절한 스핀 코팅 및 건조 공정을 선택한 결과로 해석된다. PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM images of thin film surfaces of PEDOT:PSS(a), PEDOT:PSS-MWCNT(0.4 wt.%(b) and PEDOT:PSS-MWCNT (0.8 wt.%(c).

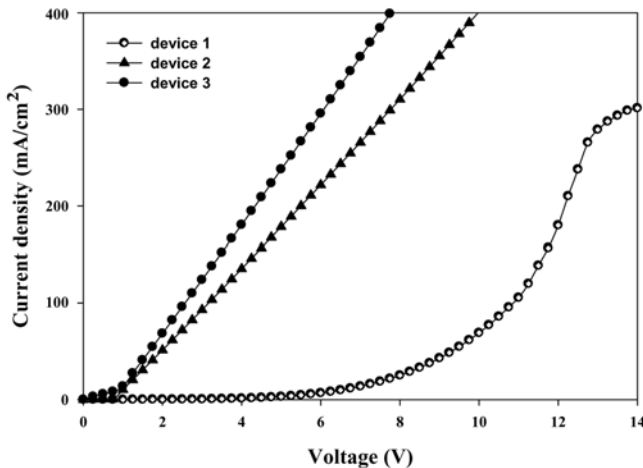


Fig. 6. J-V characteristics of multi-layered OLEDs. (device 1) ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq₃/Al; (device 2) ITO/PEDOT:PSS-MWCNT(0.4 w. %)/NPD/Alq₃/Al; (device 3) ITO/PEDOT:PSS-MWCNT(0.8 w. %)/NPD/Alq₃/Al.

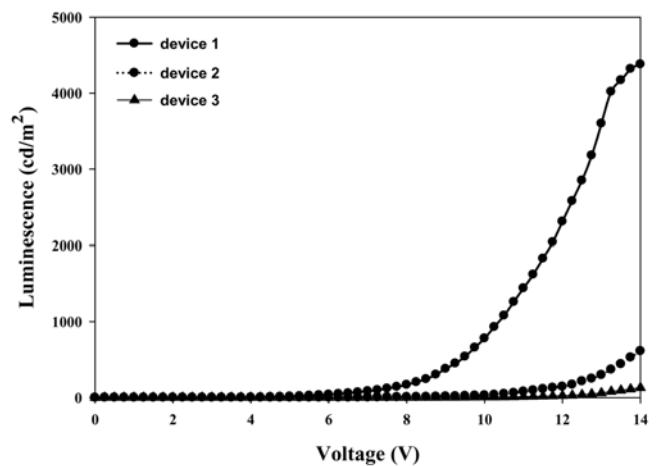


Fig. 7. L-V characteristics of multi-layered OLEDs. (device 1) ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq₃/Al; (device 2) ITO/PEDOT:PSS-MWCNT(0.4 w. %)/NPD/Alq₃/Al; (device 3) ITO/PEDOT:PSS-MWCNT(0.8 w. %)/NPD/Alq₃/Al.

합재 박막에서 MWCNT의 함유로 인하여 나노 크기의 언덕 형상 (nano-scale hillock)이 관찰된다[32]. 그러나, 이것은 MWCNT의 형상이 막대형이기 때문에 불균일한 언덕 형상을 보이는 것으로 판단된다. Fig. 5에서 나타나듯이 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합재 박막 내에 MWCNT의 함량이 늘어남에 따라 나노 크기의 언덕 형상이 두드러지게 보인다. 또한, MWCNT의 함량이 늘어남에 따라 MWCNT의 응집력이 증가하기 때문에 불균일한 형상을 보이는 나노 크기의 언덕 형상 층이 증가하는 것으로 판단된다.

3.3. 다층형 소자의 전기적 및 휘도 특성

제조된 다층형 ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al 유기 발광 소자의 전기적 특성인 J-V(current density- voltage: 전류 밀도-전압) 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PEDOT:PSS-MWCNT 박막을 소자에 적용하였을 경우 전류 밀도가 급격히 증가되는 경향을 보이며, 도입된 MWCNT의 함량이 증가할수록 높은 전류 밀도를 보였다. 또한, 문턱 전압이 PEDOT:PSS 층을 도입한 소자에서는 약 6 V를 보였으나, PEDOT:PSS-MWCNT 층을 도입한 소자에서는 약 1 V로 현격하게 떨어짐이 관찰되었다. 이러한 경향은 높은 전기적 특성을 보이는 MWCNT에 의해 박막 내에서의 전하 이동도가 향상되어 결과적으로 전류 밀도가 증가한 것으로 판단된다. 이러한 전류 밀도의 증가가 결과적으로 문턱 전압의 현격한 감소를 초래한 것으로 판단된다.

PEDOT:PSS-MWCNT 층을 이용하여 제작된 다층 소자에 대한 휘도-전압 특성을 Fig. 7에 도시하였다. 휘도-전압 특성에서는 MWCNT 함량이 증가함에 따라 휘도가 현격하게 감소하는 특성을 보여 소자의 전류 밀도-전압 특성 경향과 상반되는 특성을 나타내었다. 즉, PEDOT:PSS에 도입된 MWCNT의 함량이 높을수록 휘도가 현격하게 감소하면서 개시 전압(turn-on voltage)이 약 6에서 약 10 V로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 PEDOT:PSS에서 주입되는 정공이 MWCNT에 의해서 갇히게 되고, 이로 인한 정공 이동도가 감소하여 결과적으로 휘도가 저하되는 것으로 판단되며, 공액성 고분자에 유기 분자가 도핑되는 경우에도 이와 같은 현상이 발생하는 것으로 종종 보고되고 있다[33]. MWCNT의 도핑에 의

하여 전류 밀도는 증가하지만 MWCNT의 정공을 가두는 능력(hole trapping ability)에 의하여 결과적으로 정공이 갇히게 되어 결과적으로는 소자의 휘도 저하를 초래한 것으로 판단된다. 따라서, 소자의 정공 주입 및 수송층에서 적절한 정공 이동도를 확보하는 것은 소자의 휘도 성능을 확보하는 차원에서 매우 중요한 요소로 판단되며, 본 연구에서 제조된 다층형 ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al 유기발광 소자의 휘도 성능 확보를 위해서는 정공 주입층인 PEDOT:PSS-MWCNT 층에서의 정공 이동도 향상을 위한 다양한 노력이 필요함을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MWCNT를 화학적 표면처리를 수행하여 하이드록실기(-OH)를 도입하였으며, PEDOT:PSS 층에 개질된 MWCNT를 도핑한 결과 분산성과 투과도의 향상 효과가 확인되었고, 박막의 모폴로지 측면에서는 나노 크기의 언덕 형상이 MWCNT 함량이 증가할수록 두드러지게 나타났다. 또한, 개질된 MWCNT가 도입된 PEDOT:PSS-MWCNT 나노 복합재 박막을 사용하여 다층형 ITO/PEDOT:PSS-MWCNT/NPD/Alq₃/Al 유기 발광 소자 제조하였으며, PEDOT:PSS에 개질된 MWCNT의 도입에 의하여 전류 밀도-전압 특성은 향상되는 경향을 보였지만, 소자의 휘도는 개질된 MWCNT 함량 증가에 의하여 오히려 감소되는 경향을 보였다. 이것은 MWCNT에 의하여 전하 이동은 수월하게 하였으나 MWCNT가 가지는 정공을 가두는 성질에 의해 정공 이동도가 저하되었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 향후 MWCNT를 정공 주입층에 도입한 유기 박막 소자에서 향상된 소자 성능을 기대하기 위해서는 정공 주입층에서 정공 이동도의 중요도를 고려할 필요가 있으며, 정공 이동도 향상을 위한 연구 노력이 필요함을 보여준다.

감 사

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
2. Shaheen, S. E., Brabec, C. J. and Sariciftci, N. S., "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **78**(6), 841 (2001).
3. Schultes, S. M., Sullivan, P., Heutz, S., Sanderson, B. M. and Jones, T. S., "The Role of Molecular Architecture and Layer Composition on the Properties and Performance of CuPc-C₆₀ Photovoltaic Devices," *Mat. Sci. Eng. C* **25**, 858(2005).
4. Drechsel, J., Männig, B., Kozlowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., Leo, K. and Pfeiffer, M., "High Efficiency Organic Solar Cells Based on Single or Multiple PIN Structures," *Thin Solid Films*, **451**, 515(2004).
5. Gebeyehu, D., Maennig, B., Drechsel, J., Leo, K. and Pfeiffer, M., "Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Organic Small Molecule Blends," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 81(2003).
6. Tripathi, V., Datta, D. and Samal, G. S., Asha Awasthi, Satyendra Kumar, "Role of Exciton Blocking Layers in Improving Efficiency of Copper Phthalocyanine Based Organic Solar Cells," *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 2901(2008).
7. Xue, J., Rand, B. P., Uchida, S. and Forrest, S. R., "Mixed Donor-acceptor Molecular Heterojunctions for Photovoltaic Applications. II. Device Performance," *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124903(2005).
8. Hadziioannou, G. and van Hutten, P. F., *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany(2000).
9. Yu, G., Gao, J., Hummelene, J. C., Wudl, F. and Heeger, A. J., "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, **270**, 1789(1995).
10. Peumans, P., Bulović, V. and Forrest, S. R., "Efficient Photon Harvesting at High Optical Intensities in Ultrathin Organic Double-Heterostructure Photovoltaic Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650(2000).
11. Burn, P. L., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Halliday, D. A., Holmes, A. B., Jackson, R. W. and Kraft, A., "Precursor Route Chemistry and Electronic Properties of Poly(*p*-phenylenevinylene), Poly[(2,5-dimethyl-*p*-phenylene)vinylene] and Poly[(2,5-dimethoxy-*p*-phenylene)vinylene]," *J. Chem. Soc.*, **1**, 3225(1992).
12. Askari, S. H., Rughooputh, S. D. and Wudl, F., "Soluble Substituted-PPV Conducting Polymers: Spectroscopic Studies," *Synth. Met.*, **29**, 129(1989).
13. Brandon, K. L., Bently, P. G., Bradley, D. D. C. and Dunmur, D. A., "Electroluminescent Properties of a Family of Dialkoxy PPV Derivatives," *Synth. Met.*, **91**, 305(1997).
14. Jung, E. S., Cho, E.-H. and Chung, P.-J., "Synthesis of Photoconductive N-unsaturated Alkylcarbazole Derivatives," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 548(1998).
15. Yu, H. Y., Feng, X. D., Grozea, D., Lu, Z. H., Sodhi, R. N. S. and Hor, A. M., "Surface Electronic Structure of Plasma-treated Indium Tin Oxides," *Appl. Phys. Lett.*, **78**(17) 2595(2001).
16. Liu, G., Kerr, J. B. and Johnson, S., "Dark Spot Formation Relative to ITO Surface Roughness for Polyfluorene Devices," *Syn. Met.*, **144**, 1(2004).
17. Ohta, H., Orita, M., Hirano, M. and Hosono, H., "Surface Morphology and Crystal Quality of Low Resistive Indium Tin Oxide Grown on Yttria-stabilized Zirconia," *J. Appl. Phys.*, **91**, 3547(2002).
18. Leterrier, Y., Medico, L., Demarco, F., Manson, J. A. E., Betz, U., Escola, M. F., *et al.* "Mechanical Integrity of Transparent Conductive Oxide Films for Flexible Polymer-based Displays," *Thin Sol Films*. **460**, 1156(2004).
19. Aernouts, T., Vanlaeke, P., Geens, W., Poortmans, J., Heremans, P., Borghs, S., *et al.*, "Probing the Subgap Absorption of Photovoltaic Polymer Blends by the Constant Photocurrent Method," *Thin Sol Films*. **451**, 22(2004).
20. Carter, S. A., Scott, J. C. and Brock, P. J., "Enhanced Luminance in Polymer Composite Light Emitting Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1145(1997).
21. Xiao, B. W., Shang, Y. F., Meng, M. and Li, C. N., "Enhancement of Hole Injection with An Ultra-Thin Ag₂O Modified Anode in Organic Light-emitting Diodes," *Microelectr.*, **36**, 105(2005).
22. Li, F. S., Chen, Z. J., Liu, C. L. and Gong, Q. H., "Improvement in Performance of Organic Light-emitting Diodes by Adjusting Charge-carrier Mobility in Organic/inorganic Hybrid Hole Transporting Layer," *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 331(2005).
23. Chan, I. M. and Hong, F. C., "Improved Performance of the Single-Layer and Double-layer Organic Light Emitting Diodes by Nickel Oxide Coated Indium Tin Oxide Anode," *Thin Sol Films*, **450**, 304(2004).
24. Xue, J., Rand, B. P., Uchida, S. and Forrest, S. R., "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell," *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17**, 66(2005).
25. Oey, C. C., Djuricic, A. B., Kwong, C. Y., Cheung, C. H., Chan, W. K., *et al.*, "Nanocomposite Hole Injection Layer for Organic Device Applications," *Thin Sol Films*, **492**, 253(2005).
26. Yuan, Y. Y., Han, S., Grozea, D. and Lu, Z. H., "Fullerene-organic Nanocomposite: A Flexible Material Platform for Organic Light-emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **88**(9), 093503(2006).
27. Wang, G. F., Tao, X. M. and Wang, R. X., "Fabrication and Characterization of OLEDs Using PEDOT:PSS and MWCNT Nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2837(2008).
28. Hirsch, A., "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(11), 1853(2002).
29. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V. and Prato, M., "Soluble Carbon Nanotubes," *Chem. -Eur. J.*, **9**, 4000(2003).
30. Banerjee, S., Kahn, M. G. C. and Wong, S. S., "Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization," *Chem. -Eur. J.*, **9**, 1898(2003).
31. Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., *et al.*, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Sci.*, **282**, 95(1998).
32. Shaffer, M. S. P., Fan, X. and Windle, A. H., "Dispersion and Packing of Carbon Nanotubes," *Carbon*, **36**, 1603(1998).
33. Woo, H. S., Czerw, R., Webster, S. and Carroll, D. L., "Hole Blocking in Carbon Nanotube-polymer Composite Organic Light-emitting Diodes Based on Poly(m-phenylene vinylene-co-2, 5-dioctoxy-p-phenylene vinylene)," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(9), 1393(2000).