(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0076600
(43) 공개일자 2022년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/56 (2006.01) *C30B 28/12* (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/56 (2013.01)
C30B 28/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0165261
(22) 출원일자 2020년12월01일
심사청구일자 2020년12월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김수영
서울특별시 영등포구 국제금융로 108-6 진주아파트 B동 602호
배사랑
서울특별시 성북구 돌곶이로28길 48 씨엠오스빌 302호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 20 항

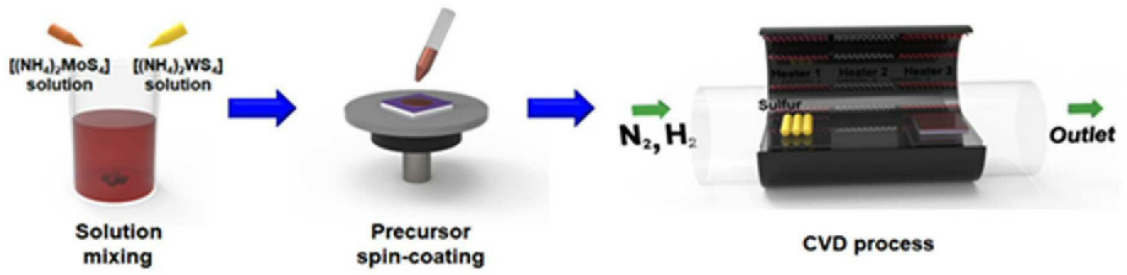
(54) 발명의 명칭 **전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자**

(57) 요 약

본 발명은 전이금속 이황화물 박막의 제조방법과, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자에 관한 것으로서, 서로 다른 물질인 제1 전이금속 이황화물과 제2 전이금속 이황화물을 혼합하여 전이금속 이황화물 전구용액을 구비하는 단계; 상기 전이금속 이황화물 전구용액을 코팅하여 성

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



장시킬 기판을 구비하되, 세척 및 표면 처리하는 단계; 상기 기판에 전이금속 이황화물 전구용액을 스핀 코팅하여 전구체 박막층을 형성하는 단계; 상기 전구체 박막층을 성장시켜 전이금속 이황화물 박막을 형성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법과, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공함을 기술적 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 전이금속 칼코겐화합물인 이황화물에 대한 합성법을 이용하여 전이금속 이황화물 박막을 유용하게 합성 및 제조할 수 있고, 이렇게 합성된 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드 소자의 정공수송층 등으로 활용하는 등 광전자 장치에 응용할 수 있으며, 수명 향상 등 우수한 장치 효율과 더불어 고도로 확장된 안정성을 발휘할 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C30B 29/46 (2013.01)
H01L 51/0096 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 2251/301 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111171
과제번호	2018R1A4A1022647
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	칼코젤 기반 태양연료촉매 설계 및 합성 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2018.09.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 다른 물질인 제1 전이금속 이황화물과 제2 전이금속 이황화물을 혼합하여 전이금속 이황화물 전구용액을 구비하는 단계;

상기 전이금속 이황화물 전구용액을 코팅하여 성장시킬 기판을 구비하되, 세척 및 표면 처리하는 단계;

상기 기판에 전이금속 이황화물 전구용액을 스핀 코팅하여 전구체 박막층을 형성하는 단계;

상기 전구체 박막층을 성장시켜 전이금속 이황화물 박막을 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 이황화물은 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴($MoSe_2$), 이텔루륨화몰리브덴($MoTe_2$)으로 이루어진 몰리브덴계 중에서 선택된 어느 하나이고,

상기 제2 전이금속 이황화물은 이황화텅스텐(WS_2), 이셀렌화텅스텐(WSe_2) 및 이텔루륨화텅스텐(WTe_2)으로 이루어진 텅스턴계 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2MoS_4$이고,

상기 제2 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2WS_4$인 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 $(NH_4)_2MoS_4$ 및 $(NH_4)_2WS_4$ 각각에서 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)이 갖는 원자비를 "x"라 할 때, x = 0.2~0.8의 비율로 지정한 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 이황화물 박막은,

합금된 $Mo_{1-x}W_xS_2$계 전이금속 이황화물로 합성된 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 스핀 코팅은,

화학증기증착방식으로 3000rpm 내지 4000rpm 조건에서 50초 내지 100초 동안 수행하고, 수소(H_2) 및 질소(N_2)를 기상의 캐리어가스로 사용한 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전구체 박막층은,

1 내지 2 Torr의 압력 및 400℃ 내지 500℃의 예열온도 조건에서 30분 내지 40분의 예열을 수행한 후,

40sccm의 수소(H_2) 유량과 200sccm의 질소(N_2) 유량 및 800℃ 내지 1000℃의 성장온도 조건에서 50~100분 동안 수행하여 성장시키는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 기판은,

SiO_2/Si 웨이퍼, SiO_2 웨이퍼, Si 웨이퍼 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 기판은,

표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후,

최적화된 전이금속 이황화물 코팅 조건을 갖추기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사하여 표면처리하는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 이황화물 박막은,

단일층 또는 다층 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 이황화물 박막 상에 부착성을 갖게 하기 위한 플라스틱수지를 스핀 코팅하는 단계;

상기 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막의 가장자리를 긁어내 기판과의 빠른 분리가 이루어지게 가공하는 단계;

상기 전이금속 이황화물 박막과 플라스틱수지가 스핀 코팅된 상태인 기판을 불소화수소수와 불소화알루미늄이 배합된 식각용액에 담가 기판을 식각 처리함으로써 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막만을 남기는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 플라스틱수지는,

폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane;PDMS), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate;PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리아크릴레이트(polyacrilate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terphthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플 루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속 이

황화물 박막의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 이황화물 박막은,

4eV 내지 6eV의 일함수를 갖는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 이황화물 박막은,

1.5nm 내지 3.5nm의 거칠기를 갖는 것을 특징으로 하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법.

청구항 15

전이금속 이황화물 박막을 제조하는 단계;

상기 전이금속 이황화물 박막을 ITO기판 상에 부착하여 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 형성하는 단계; 를 포함하며,

상기 전이금속 이황화물 박막은,

청구항 1 내지 청구항 14 중에서 선택된 어느 하나의 제조방법에 의해 제조한 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 정공수송층과 ITO 기판과의 사이에 전이금속 이황화물 기반의 정공주입층을 형성하는 단계; 를 포함하며,

상기 정공주입층은,

청구항 1 내지 청구항 14 중에서 선택된 어느 하나의 제조방법에 의해 제조한 전이금속 이황화물 박막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자 제조방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 정공수송층 위에 유기발광층을 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 유기발광층 위에 전자수송층, 전자주입층, 전극을 순차 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자 제조방법.

청구항 19

제 15항에 있어서,

상기 ITO 기판은,

표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후,

전이금속 이황화물 박막과의 최적화된 부착 조건을 갖추기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사

하여 표면 처리하는 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자 제조방법.

청구항 20

청구항 15 내지 청구항 19 중에서 선택된 어느 하나의 유기발광다이오드 소자 제조방법에 의해 제조되어 전이금속 이황화물 박막에 의한 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전이금속 칼코겐화합물인 이황화물을 사용한 합성법을 이용하여 전이금속 이황화물 박막을 합성하고, 이를 유기발광다이오드(OLED)의 정공수송층(HTL) 등으로 활용함으로써 우수한 장치 효율과 더불어 고도로 확장된 안정성을 발휘할 수 있도록 한 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 유기발광다이오드(OLED)는 정공수송층을 포함하는데, 상기 정공수송층은 대체적으로 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylene dioxy thiophene):poly styrene sulfonate)가 사용되고 있다. 상기 PEDOT:PSS는 적절한 에너지 밴드갭과 높은 전도도로 우수한 정공수송층을 형성하는 것으로 알려져 있으나 높은 흡습성과 산성성으로 소자가 낮은 안정성을 보인다는 문제점을 지니고 있다.

[0003] 한편, 2차원 전이금속 이황화물(2-Dimensional Transition Metal Disulfides, 2D TMDs)은 그래핀과 같은 높은 캐리어 이동성과 간접 대연간 갭 전환과 같은 독특한 물리적, 화학적 특성을 가지고 있다.

[0004] 이와 같은 전이금속 이황화물은 몰리브덴(Mo)이나 텅스텐(W)과 같은 금속원소와 황(S)과 같은 칼코겐원소가 결합된 물질로서, 다층 구조에서 광 발광이 약하지만 기계적 박리가 일어날 경우 광 발광이 강화되는 특성이 있으며, 전이금속 이황화물의 양자 구속 효과로 인해 두께 조절이 용이할 뿐만 아니라 가격이 저렴하고 내구성이 좋은 장점을 보유하고 있다.

[0005] 이러한 전이금속 이황화물은 박리를 위하여 종래 액체 박리법과 알칼리 금속 복합체를 통한 박리법을 주로 사용하고 있으며, 박리된 나노 시트는 표면 에너지 최소화로 0차원 또는 1차원 구조를 갖는다.

[0006] 하지만, 상기 액체 박리법과 알칼리 금속 복합체를 통한 박리법으로 제작한 전이금속 이황화물은 품질이 떨어지고 다른 전자적 용도에 대해 제어할 수 없다는 한계를 가지고 있다. 이에 최근에는 유황(S) 분말과 다양한 전구체를 활용한 고품질 대형 전이금속 이황화물을 합성하는 방식이 사용되는 추세에 있다.

[0007] 그런데, 전이금속 이황화물이 갖는 광학적 특성은 두께 제어를 통해 조정이 가능하나, 광학적 특성과 전기적 특성을 모두 제어할 수 있는 방법이 요구된다.

[0008] 이때, 전이금속 이황화물의 광학적 및 전기적 특성 변화는 전환금속과 칼코겐원자 사이의 다양한 원자 조합을 사용하여야 하는데, 황(S) 결함과 같은 물리적 화학적 손상이 발생될 수 있어 디바이스 소자의 효율을 저하시키는 문제점이 존재하므로 쉽지 않은 실정에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0012268호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1848673호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 전이금속 칼코겐화합물인 이황화물에 사용한 합성법을 이용하여 전이금속 이황화물 박막을 합성하고, 이를 유기발광다이오드(OLED)의 정공수송층(HTL) 등으로 활용함으로써 우수한 효율과 더불어 고도로 확장된 안정성을 발휘할 수 있도록 한 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0011] 본 발명은 전이금속 이황화물의 광학 및 전기적 특성 변환을 위해 전환금속과 칼코겐원자 사이의 원자를 재조합하는 합성을 통한 박막을 형성하고, 이를 유기발광다이오드 등과 같은 광전자 장치에 적용하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0012] 본 발명은 유황분말과 전구체를 이용하여 고품질을 갖는 대형 전이금속 이황화물을 합성 및 이를 광전자 장치 등에 적용하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 본 발명은 접합 구조의 파손이 없는 형태로 박막을 제조하고, 이를 유기발광다이오드 등과 같은 광전자 장치에 적용하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명은 전이금속 이황화물의 광학적 특성과 일함수를 제어하여 다양한 애플리케이션에 적용할 수 있는 박막을 합성하고, 이를 유기발광다이오드 등과 같은 광전자 장치에 적용하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명은 전이금속 이황화물을 이용한 박막의 결정성을 증가시켜 일함수를 제어함으로써 공기중 안정성을 높인 전이금속 이황화물을 합성하고, 이를 유기발광다이오드 등과 같은 광전자 장치에 적용하는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법, 이를 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법 및 이에 의해 제조된 유기발광다이오드 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전이금속 이황화물 박막의 제조방법은, 서로 다른 물질인 제1 전이금속 이황화물과 제2 전이금속 이황화물을 혼합하여 전이금속 이황화물 전구용액을 구비하는 단계; 상기 전이금속 이황화물 전구용액을 코팅하여 성장시킬 기판을 구비하되, 세척 및 표면 처리하는 단계; 상기 기판에 전이금속 이황화물 전구용액을 스핀 코팅하여 전구체 박막층을 형성하는 단계; 상기 전구체 박막층을 성장시켜 전이금속 이황화물 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 여기에서, 상기 제1 전이금속 이황화물은 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴($MoSe_2$), 이텔루륨화몰리브덴($MoTe_2$)으로 이루어진 몰리브덴계 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 제2 전이금속 이황화물은 이황화텅스텐(WS_2), 이셀렌화텅스텐(WSe_2) 및 이텔루륨화텅스텐(WTe_2)으로 이루어진 텅스턴계 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0018] 여기에서, 상기 제1 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2MoS_4$이고, 상기 제2 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2WS_4$일 수 있다.

[0019] 여기에서, 제1 전이금속 이황화물인 $(NH_4)_2MoS_4$: 제2 전이금속 이황화물인 $(NH_4)_2WS_4$ = 1 : 1의 몰비 또는 중량비로 혼합할 수 있다.

[0020] 여기에서, 상기 $(NH_4)_2MoS_4$ 및 $(NH_4)_2WS_4$ 각각에서 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)이 갖는 원자비를 "x"라 할 때, x = 0.2~0.8의 비율로 지정할 수 있다.

[0021] 여기에서, 상기 전이금속 이황화물 박막은, $Mo_{1-x}W_xS_2$계 전이금속 이황화물로 합성된 것일 수 있다.

[0022] 여기에서, 상기 스핀 코팅은, 화학증기증착방식으로 3000rpm 내지 4000rpm 조건에서 50초 내지 100초 동안 수행하고, 수소(H_2) 및 질소(N_2)를 기상의 캐리어가스로 사용할 수 있다.

[0023] 여기에서, 상기 전구체 박막층은, 1 내지 2 Torr의 압력 및 400℃ 내지 500℃의 예열온도 조건에서 30분 내지 40분의 예열을 수행한 후, 40sccm의 수소(H_2) 유량과 200sccm의 질소(N_2) 유량 및 800℃ 내지 1000℃의 성장온도 조건에서 50분 내지 100분 동안 수행하여 성장시킬 수 있다.

[0024] 여기에서, 상기 기판은, SiO_2/Si 웨이퍼, SiO_2 웨이퍼, Si 웨이퍼 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0025] 여기에서, 상기 기판은, 표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후, 최적화된 전이금속 이황화물 코팅 조건을 갖추기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사하여 표면 처리할 수 있다.

[0026] 여기에서, 상기 전이금속 이황화물 박막은, 단일층 또는 다층 구조로 이루어질 수 있다.

[0027] 여기에서, 상기 전이금속 이황화물 박막 상에 부착성을 갖게 하기 위한 플라스틱수지를 스핀 코팅하는 단계; 상기 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막의 가장자리를 긁어내 기판과의 빠른 분리가 이루어지게 가공하는 단계; 상기 전이금속 이황화물 박막과 플라스틱수지가 스핀 코팅된 상태인 기판을 불소화수소수와 불소화알루미늄이 배합된 식각용액에 담가 기판을 식각 처리함으로써 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막만을 남기는 단계;를 포함할 수 있다.

[0028] 여기에서, 상기 플라스틱수지는, 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane;PDMS), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate;PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리아크릴레이트(polyacrilate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terphthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0029] 여기에서, 상기 전이금속 이황화물 박막은, 4eV 내지 6eV의 일함수를 갖는 것일 수 있다.

[0030] 여기에서, 상기 전이금속 이황화물 박막은, 1.5nm 내지 3.5nm의 거칠기를 갖는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기발광다이오드 소자 제조방법은, 전이금속 이황화물 박막을 제조하는 단계; 상기 전이금속 이황화물 박막을 ITO기판 상에 부착하여 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 전이금속 이황화물 박막은, 상술한 전이금속 이황화물 박막의 제조방법 중에서 선택된 어느 하나로 제조한 것을 특징으로 한다.

[0032] 여기에서, 상기 정공수송층과 ITO 기판과의 사이에 전이금속 이황화물 기반의 정공주입층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 정공주입층은, 상술한 전이금속 이황화물 박막의 제조방법 중에서 선택된 어느 하나로 제조한 전이금속 이황화물 박막으로 이루어질 수 있다.

[0033] 여기에서, 상기 정공수송층 위에 유기발광층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0034] 여기에서, 상기 유기발광층 위에 전자수송층, 전자주입층, 전극을 순차 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0035] 여기에서, 상기 ITO 기판은, 표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후, 전이금속 이황화물 박막과의 최적화된 부착 조건을 갖추기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사하여 표면 처리할 수 있다.

[0036] 또한, 상술한 전이금속 이황화물 박막에 의한 제조기술을 이용하는 유기발광다이오드 소자 제조방법에 의해 제조되어 전이금속 이황화물 박막에 의한 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 포함하는 유기발광다이오드 소자를 제공하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따르면, 전이금속 칼코겐화합물인 이황화물에 대한 합성법을 이용하여 전이금속 이황화물 박막을 유용하게 합성 및 제조할 수 있고, 이렇게 합성된 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드 소자의 정공수송층 등으로 활용하는 등 광전자 장치에 응용할 수 있으며, 우수한 장치 효율과 더불어 고도로 확장된 안정성을 발휘할 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

[0038] 특히, 전구용액의 혼합량을 조절하는 등 공정 개선을 통해 수명효율을 향상시키는 등 우수한 품질을 갖는 전이

금속 이황화물 박막을 유용하게 합성할 수 있으며, 이를 유기발광다이오드 소자 등의 광전자 장치에 활용할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따르면, 유황분말과 전구체를 이용하여 고품질을 갖는 대형 전이금속 이황화물을 합성 및 유기발광다이오드 등 광학적 장치에 적용할 수 있으며, 광학적 특성과 전기적 특성을 모두 제어할 수 있고, 황(S) 결함과 같은 물리적 화학적 손상을 방지함은 물론 접합 구조의 파손이 없는 형태로 제조할 수 있는 등 디바이스 소자의 효율 저하를 방지할 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

[0040] 본 발명에 따르면, 전이금속 이황화물의 광학적 특성과 일함수를 제어하여 다양한 애플리케이션에 적용할 수 있는 박막을 합성할 수 있고 이를 유기발광다이오드 등과 같은 광전자 장치에 적용할 수 있으며, 전이금속 이황화물을 이용한 박막의 결정성을 증가시킬 수 있고 공기중 안정성을 높일 수 있는 등 수명 및 효율을 향상시킬 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 이황화물 박막의 제조방법을 나타낸 공정도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 이황화물 박막을 이용한 유기발광다이오드 소자를 나타낸 이미지이다.

도 3은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 두께를 확인하기 위해 원자력 현미경을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 거칠기를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6 및 도 7은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 X선 광분해 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 원자 비율을 나타낸 도면이다.

도 9 및 도 10은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 투과 전자 현미경에 의한 측정이미지를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 자외선 방출 분광법 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 구조와 에너지 밴드 다이어그램 이미지를 나타낸 도면이다.

도 13 내지 도 15는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 전류 밀도 전압, 휘도-전압, 누설 전류, 휘도-전류 밀도, 전류 효율-휘도 특성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 16은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 일 유형을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 안정성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

도 17은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 전기적 특성 변동을 확인한 결과를 나타낸 도면이다.

도 18은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 다른 유형을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 안정성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0043] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 이황화물 박막의 제조방법은 도 1에 나타낸 바와 같이, 서로 다른 물질인 제1 전이금속 이황화물과 제2 전이금속 이황화물을 혼합하여 전이금속 이황화물 전구용액을 구비하는 단계와, 상기 전이금속 이황화물 전구용액을 코팅하여 성장시킬 기판을 구비하되 세척 및 표면 처리하는 단계와, 상기 기판에 전이금속 이황화물 전구용액을 스핀 코팅하여 전구체 박막층을 형성하는 단계, 및 상기 전구체 박막층을 성장시켜 전이금속 이황화물 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0044] 상기 제1 전이금속 이황화물은 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴($MoSe_2$), 이텔루륨화몰리브덴($MoTe_2$)으로 이루어진 몰리브덴계 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0045] 상기 제2 전이금속 이황화물은 이황화텅스텐(WS_2), 이셀렌화텅스텐(WSe_2) 및 이텔루륨화텅스텐(WTe_2)으로 이루어진 텅스턴계 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 제1 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2MoS_4$일 수 있고, 상기 제2 전이금속 이황화물은 $(NH_4)_2WS_4$일 수 있다.

[0047] 여기에서, 상기 $(NH_4)_2MoS_4$ 및 $(NH_4)_2WS_4$ 각각은, 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)이 갖는 원자비를 "x"라 할 때, x = 0.2~0.8의 비율로 지정할 수 있다.

[0048] 여기에서, 상기 제1 전이금속 이황화물과 제2 전이금속 이황화물은 1 : 1의 몰비 또는 중량비로 배합할 수 있다.

[0049] 상기 기판은 SiO_2/Si 웨이퍼, SiO_2 웨이퍼, Si 웨이퍼 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 식각에 의한 제거 효율을 위해 SiO_2/Si 웨이퍼를 적용함이 더욱 바람직하다.

[0050] 상기 기판은 표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후, 최적화된 전이금속 이황화물 코팅 조건을 갖추도록 하기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사하여 표면 처리함이 바람직하다.

[0051] 상기 스핀 코팅은 안정된 박막 형성을 위한 열불균형 방식을 위해 화학증기증착방식으로 처리함이 바람직하다.

[0052] 상기 스핀 코팅은 3000rpm 내지 4000rpm 조건에서 50초 내지 100초 동안 수행하고, 고순도의 수소(H_2) 및 질소(N_2)를 기상의 캐리어가스로 사용한다.

[0053] 상기 스핀 코팅에 의해 기판에 형성시킨 전구체 박막층은 1 내지 2 Torr의 압력 및 400℃ 내지 500℃의 예열온도 조건에서 30분 내지 40분의 예열을 수행한 후, 40sccm의 수소(H_2) 유량과 200sccm의 질소(N_2) 유량 및 800℃ 내지 1000℃의 성장온도 조건에서 50분 내지 100분 동안 수행하여 성장시키는 것이 바람직하다.

[0054] 여기에서, 화학증기증착방식으로 처리되는 스핀 코팅은 one-step 코팅을 실시하여 수명효율을 향상시킬 수 있도록 한다.

[0055] 이에 의해, 제조되는 상기 전이금속 이황화물 박막은 일 유형으로서, 합금된 $Mo_{1-x}W_xS_2$계 전이금속 이황화물로 합성될 수 있다.

[0056] 상기 전이금속 이황화물 박막은 단일층 또는 이중층 이상의 다층 구조로 이루어질 수 있다.

[0057] 상술한 공정에 더하여, 하기에서 설명하는 공정을 추가적으로 실시할 수 있다.

[0058] 상기 전이금속 이황화물 박막 상에 부착성을 갖게 하기 위한 플라스틱수지를 스핀 코팅하는 단계와, 상기 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막의 가장자리를 면도날 등의 도구를 이용하여 긁어내 기판과의 빠른 분리가 이루어지게 가공하는 단계와, 상기 전이금속 이황화물 박막과 플라스틱수지가 스핀 코팅된 상태인 기판을 불소화수소수와 불소화알루미늄이 배합된 식각용액에 담가 기판을 식각 처리함으로써 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막만을 남기는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0059] 상기 플라스틱수지는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane;PDMS), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate;PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리아크릴레이트(polyacrilate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terphthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0060] 상기 플라스틱수지를 스핀 코팅하는 이유는 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드 소자의 제조에 적용시 결합성 및 부착성을 갖게 하는데 사용하기 위함이다.

[0061] 상기 불소화수소수와 불소화알루미늄 = 1 : 5의 중량비율 또는 부피비율로 배합할 수 있다.

[0062] 상기 식각 처리 이후에는 전이금속 이황화물 합금 박막을 물에 7회 내지 9회 정도 담가 세척함으로써 잔류하는 식각용액을 제거함이 바람직하다.

[0063] 여기에서, 상술한 제조방법에 의해 제조되는 전이금속 이황화물 박막은 우수한 효율을 발휘함과 더불어 안정성을 발휘할 수 있도록 적절한 일함수를 갖게 함이 바람직한데, 4eV 내지 6eV의 일함수를 갖게 할 수 있다.

[0064] 여기에서, 상술한 제조방법에 의해 제조되는 전이금속 이황화물 박막은 박막 측 접힘부위 발생을 방지하도록 적절한 거칠기를 갖게 함이 바람직한데, 1.5nm 내지 3.5nm의 거칠기를 갖게 할 수 있다.

[0065] 한편, 상술한 바와 같은 전이금속 이황화물 박막의 제조방법은 유기발광다이오드 소자 등 광전자 장치를 제조하는데 활용할 수 있는데, 상술한 전이금속 이황화물 합금 박막의 제조방법에 의해 제조되는 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드(OLED)의 정공수송층(HTL; Hole Transfer Layer) 및/또는 정공주입층(HIL; Hole Injection Layer) 등으로 적용하여 소자를 제조할 수 있다.

[0066] 여기에서, 본 발명에 따른 유기발광다이오드 소자는 도 2의 (a)에서 보여주는 바와 같이 ITO기판 위에 정공주입층과 정공수송층을 순차적으로 형성하는 구조로 제조할 수 있고, 도 2의 (b)에서 보여주는 바와 같이 ITO기판 위에 정공수송층을 형성하는 구조로 제조할 수 있다.

[0067] 그리고, 정공수송층 위에 유기발광층, 전자수송층, 전자주입층을 순차 형성할 수 있다.

[0068] 이때, 전극은 정공주입층 또는 정공수송층 측에 애노드(+) 전극을 형성하고, 전자주입층 측에 캐소드(-) 전극을 형성한다.

[0069] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기발광다이오드 소자 제조방법은, 합성법을 이용하여 전이금속 이황화물 박막을 제조하는 단계와, 상기 전이금속 이황화물 박막을 ITO기판 상에 부착하여 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0070] 상기 전이금속 이황화물 박막을 제조하는 단계는 앞서 상술한 바와 같은 합성법을 이용하여 합성하는 방식을 갖는 전이금속 이황화물 박막의 제조방법에 의한 공정을 수행할 수 있다.

[0071] 이에, 상기 전이금속 이황화물 박막을 제조하는 단계는 상세한 설명을 생략하기로 하며, 상술한 구성 및 내용을 준용하기로 한다.

[0072] 즉, 전이금속 이황화물 박막은 앞서 설명한 바와 같이, 유기발광다이오드 측 용이한 적용을 위해 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막의 형태로 제조함이 더욱 바람직하다.

[0073] 여기에서, 전이금속 이황화물 박막은 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴($MoSe_2$), 이텔루륨화몰리브덴($MoTe_2$)으로 이루어진 몰리브덴계 중에서 선택된 어느 하나의 제1 전이금속 이황화물과, 이황화텅스텐(WS_2), 이셀렌화텅스텐(WSe_2) 및 이텔루륨화텅스텐(WTe_2)으로 이루어진 텅스턴계 중에서 선택된 어느 하나의 제2 전이금속 이황화물을 합성하여 단일층 또는 이중층으로 이루어질 수 있다.

[0074] 여기에서, 전이금속 이황화물 박막은 제1 전이금속 이황화물로서 $(NH_4)_2MoS_4$를 사용하고, 제2 전이금속 이황화물로서 $(NH_4)_2WS_4$을 사용할 수 있다.

[0075] 여기에서, 전이금속 이황화물 박막은 일 유형으로서, 합금된 $Mo_{1-x}W_xS_2$계 전이금속 이황화물로 합성할 수 있다.

[0076] 이때, 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)이 갖는 원자비를 "x"라 할 때, x = 0.2~0.8의 비율로 지정할 수 있다.

[0077] 상기 합금된 $Mo_{1-x}W_xS_2$계 전이금속 이황화물에 있어 x = 0.2~0.8로 나타낼 수 있다.

[0078] 상기 ITO 기판은 표준 피라냐 용액, 아세톤, 이소프로필 알코올, 물 중에서 선택된 1종으로 세척하여 표면으로부터 유기물 또는 불순물을 제거한 후, 전이금속 이황화물 합금 박막과의 최적화된 부착 조건을 갖추기 위해 자외선 또는 오존을 10분 내지 20분 동안 조사하여 표면 처리함이 바람직하다.

[0079] 이에 더하여, 상기 정공수송층과 ITO 기판과의 사이에 전이금속 이황화물 기반의 정공주입층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] 여기에서, 상기 정공주입층은 정공수송층과 동일하게 앞서 상술한 전이금속 이황화물 박막의 제조방법에 의해

제조된 전이금속 이황화물 박막으로 이루어지게 할 수 있다.

[0081] 즉, 상기 정공주입층 또한 유기발광다이오드 측 용이한 적용을 위해 플라스틱수지가 스핀 코팅된 전이금속 이황화물 박막의 형태를 적용하여 형성할 수 있다.

[0082] 또한, 전이금속 이황화물 기반으로 형성되는 상기 정공수송층 위에 유기발광층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0083] 또한, 상기 유기발광층 위에 전자수송층, 전자주입층, 전극을 순차 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0084] 이에 따라, 상술한 바와 같은 전이금속 이황화물 박막의 제조방식을 이용한 유기발광다이오드 소자 제조방법을 통해 우수한 수명 및 장치 효율을 갖는 유기발광다이오드 소자를 제공할 수 있다.

[0085] 부연하여, 상술한 바와 같은 전이금속 이황화물 박막의 제조방식을 이용한 유기발광다이오드 소자 제조방법에 의해 제조되는 유기발광다이오드 소자를 제공하되, 유기발광다이오드 소자는 전이금속 이황화물 박막에 의한 전이금속 이황화물 기반의 정공수송층을 포함하는 형태를 제공할 수 있다.

[0086] 한편, 이하에서는 전이금속 이황화물 박막을 제조하는 방법과 이를 이용하여 전이금속 이황화물 기반의 유기발광다이오드 소자를 제조하는 방법에 대한 더욱 구체적인 실시예 및 실험데이터를 기술하며, 이를 통해 본 발명에 따른 작용성을 설명하기로 한다.

[0087] **(실시예 1)**

[0088] **[전이금속 이황화물 박막 제조]**

[0089] 전구용액은 $(NH_4)_2MoS_4$(Sigma-Aldrich, 99.98%) 20mM 및 $(NH_4)_2WS_4$ 20mM(Sigma-Aldrich, 99.98%)로 준비하여 혼합하였으며, 두 전구용액에 있어 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)의 원자비에 있어 x= 0.2~0.8의 비율로 지정하였다.

[0090] 전이금속 이황화물을 성장시키기 전에, 기판의 표면에 형성되어 있을 수 있는 유기물 또는 불순물을 제거하기 위하여 표준 피라냐 용액과 아세톤, 이소프로필 알코올, 물로 세척을 실시하였다.

[0091] 여기에서, 기판은 SiO_2/Si 웨이퍼를 사용하였다.

[0092] 최적화된 전이 금속 이황화물 코팅 조건을 위해 세척된 기판은 15분 동안 자외선과 오존을 이용한 표면처리를 진행하였고, 기판은 60초 동안 3500rpm에서 전구용액으로 스핀코팅하였으며, 박막 형성을 위한 열 불균형 방식을 위해 화학 증기 증착법을 사용하되 고순도 H_2 및 N_2을 기상의 캐리어 가스로 사용하였다.

[0093] 그리고, 1 Torr의 압력 및 500℃의 예열온도에서 30분의 예열시간 후에 40sccm의 H_2 유량과 200sccm의 N_2 유량 및 950℃의 성장온도에서 60분 동안의 성장 시간을 통해 스핀 코팅된 전이금속 이황화물을 성장시켰다.

[0094] 이어서, 이렇게 성장된 전이금속 이황화물 합금 박막에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 스핀코팅하였고, 전이금속 이황화물 합금 박막과 기판(SiO_2/Si 웨이퍼)과의 빠른 분리를 위해 전이금속 이황화물 합금 박막의 가장자리를 면도날로 긁은 다음 실온에서 불소화수소수와 불소화알루미늄가 함유된 식각용액에 담가 기판(SiO_2/Si 웨이퍼)을 식각 처리하였으며, 기판이 제거된 전이금속 이황화물 합금 박막을 물에 7회 담가 식각용액을 제거하였다.

[0095] 이때, 불소화수소수와 불소화알루미늄은 1 : 5의 중량비로 배합하였다.

[0096] **(실시예 2)**

[0097] **[유기발광다이오드 소자 제조]**

[0098] 녹색 유기발광 다이오드를 형성하기 위하여 ITO가 코팅된 기판을 사용하였고, ITO가 코팅된 기판의 표면에 형성되어 있을 수 있는 유기물 또는 불순물을 제거하기 위하여 물, 아세톤 및 이소프로필알코올로 세척을 실시한 후 15분 동안 자외선과 오존을 이용하여 처리하였다.

[0099] ITO가 코팅된 기판에 상술한 실시예 1의 전이금속 이황화물 합금 박막을 결합하여 정공수송층으로 형성하고, 정공수송층 위에 유기발광층과 전자수송층, 전자주입층을 2×10^{-6} Torr의 진공하에서 1Å/s의 속도로 증착하였으며, 이후 전극을 열증착시켜 형성하였다.

[0100] 이때, 유기발광층, 전자수송층, 전자주입층, 전극 각각은 공지의 소재를 적용하였다.

[0101] 이러한 실시예 1 또는 실시예 2에 대하여 다양한 측정을 수행하였으며, 도 3 내지 도 16에 나타낸 도면을 참조하여 그 결과에 대해 설명하면 다음과 같다.

[0102] 도 3은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 두께를 확인하기 위해 원자력 현미(Atomic Force Microscope)경을 측정한 결과를 나타낸 것으로서, 20mM 전구용액을 사용하여 합성된 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 두께는 각각 5.6nm와 6.1nm임을 보여주고 있다.

[0103] $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막의 두께가 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 두께가 유사함을 보여주고 있다.

[0104] MoS_2/WS_2 박막의 두께와 WS_2/MoS_2 박막의 두께는 각각 12.3nm와 11.8nm임을 보여주고 있다.

[0105] 도 4는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 거칠기를 측정한 결과를 나타낸 것으로서, 단일 MoS_2 박막, WS_2 박막, $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막과 MoS_2/WS_2 박막 및 WS_2/MoS_2박막의 거칠기를 측정한 결과이다.

[0106] 단일 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 거칠기는 각각 2.32nm와 2.75nm임을 보여주고 있다.

[0107] $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막의 거칠기는 단일 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 거칠기와 유사함을 보여주고 있다.

[0108] MoS_2/WS_2 박막의 거칠기와 WS_2/MoS_2박막의 거칠기값이 각각 6.14nm와 5.68nm로 더 높게 나타남을 보여주고 있다.

[0109] 여기에서, 거칠기 값이 높아질 경우 누설전류로 인한 효율 저하와 불안정한 기기 작동으로 이어질 수 있다.

[0110] 도 5는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로서, MoS_2 박막과 WS_2 박막의 경우 평면 내(E^1_{2g})와 평면 외(A^1_g) 측에서 진동 모드가 있는 것을 확인할 수 있다.

[0111] MoS_2 박막과 WS_2 박막의 E^1_{2g} 피크는 ~383 cm^{-1}와 357 cm^{-1}에서 관측되었으며, A^1_g 피크는 ~407 cm^{-1}와 418 cm^{-1}에서 관측됨을 보여주고 있다.

[0112] E^1_{2g}와 A^1_g의 피크갭은 합성된 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 두께를 간접적으로 보여주는 증거이며, E^1_{2g}와 A^1_g사이의 피크 간격은 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 경우 각각 ~22 cm^{-1}와 ~62 cm^{-1}로 합성된 MoS_2 박막과 WS_2 박막의 다층 구조물을 의미하며, AFM 결과와 일치함을 확인할 수 있다.

[0113] $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막의 경우, W의 x값 증가에 따라 E^1_{2g}(357 cm^{-1})와 A^1_g(418 cm^{-1}) 피크의 강도가 점차 증가함을 확인할 수 있다.

[0114] 도 6 및 도 7은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 X선 광분해 스펙트럼(X-ray photoelectron spectroscopy)을 나타낸 도면이다.

[0115] 도 6을 참조하면, W 4*f*, S 2*p*, Mo 3*d* 피크는 각각 ~40, 160, 220 eV에서 관찰되었음을 확인할 수 있고, 총 2번의 열 불균형 방법을 통해 탄소 오염을 최소화 하였지만 잔류 용제의 반응 부산물로 인해 합성 후 모든 샘플에 대해 284 eV에 가까운 탄소피크가 관찰되었음을 확인할 수 있으며, Mo 3*d*, S 2*p*, W 4*f*의 코어 레벨 스펙트럼을 확인할 수 있다.

[0116] 도 7을 참조하면, x값이 0.2에서 0.8로 변화함에 따른 Mo 2*s*, Mo $3d_{5/2}$, Mo $3d_{3/2}$피크는 각각 226.3, 229.5, 232.1 eV로 나타남을 확인할 수 있고, x값이 0.2에서 0.8로 변화함에 따른 W $4f_{7/2}$, W $4f_{5/2}$, W $5p_{3/2}$ 피크는 각각 32.3, 34.6, 37.7 eV로 나타남을 확인할 수 있으며, x값이 0.2에서 0.8로 변화함에 따른 S $2p_{3/2}$, S $2p_{1/2}$피크는 각각 161.8과 163.7 eV로 나타남을 확인할 수 있다.

[0117] 도 8은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 원자 비율을 나타낸 것으로서, 다양한 조합으로 합성된 MoS_2, WS_2 및 합금 박막의 원자 비율을 도시하고 있으며, S의 원자의 비율을 거의일정한 반면 Mo와 W의 원자 비율은 반대 관계를 나타내고 있으므로 열 불균형 방법을 통한 MoS_2와 WS_2가 잘 조합되었음을 확인할 수 있다.

[0118] 도 9는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 투과 전자 현미경(transmission electron microscope)에 의한 측정이미지를 나타낸 것으로서, 합성된 층의 결정성과 원자 구조를 확인할 수 있으며, 합성 박막이 일부 작은 결정 영역을 가진 다결정성 결정 영역임을 확인할 수 있다.

[0119] 도 10은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 투과 전자 현미경(transmission electron microscope)에 의한 측정이미지를 나타낸 것으로서, 투과 전자 현미경-에너지 분산형 분광법에 따른 $Mo_{0.2}W_{0.8}S_2$ 박막의 원자 비율로 Mo 원자가 W원자에 비해 소량의 비율을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0120] 도 11은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막의 자외선 방출 분광법(Ultraviolet emission spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸 것으로서, MoS_2, WS_2는 정공주입층으로 사용할 수 있기 때문에 MoS_2, WS_2 및 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막을 정 수송층으로 활용할 수 있음을 확인할 수 있고, $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막의 x(원자비)가 증가함에 따라 일함수(Work funtion)가 증가함을 확인할 수 있으며, x값이 낮은 박막(x = 0.2, 0.4)은 ITO기판 보다 낮은 일함수를 보여 정공주입층과 간극이 크기 때문에 누설 전류가 높아 기기 효율을 감소시킬 수 있음을 보여주고 있다.

[0121] 도 12는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 구조와 에너지 밴드 다이어그램 이미지를 나타낸 도면이다.

[0122] 도 12의 (a)를 참조하면, ITO기판/전이금속 이황화물 박막/NPB/Alq_3:$C_{545}T$/BCP/Alq_3/LiF/Al의 구조로 유기발광다이오드 소자를 형성함을 보여주고 있다.

[0123] 도 12의 (b)를 참조하면, ITO기판/전이금속 이황화물 박막/NPB/Alq_3:$C_{545}T$/BCP/Alq_3/LiF/Al의 구조로 유기발광다이오드 소자에 대한 에너지 밴드 다이어그램을 나타냄을 보여주고 있다.

[0124] 도 13 내지 도 15는 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 전류 밀도 전압, 휘도-전압, 누설 전류, 휘도-전류 밀도, 전류 효율-휘도 특성 그래프를 나타낸 도면이다.

[0125] 도 13 내지 도 15를 참조하면, 밀도-전압 곡선은 모든 유기발광다이오드가 비슷한 추세를 보이는 것을 확인할 수 있고, MoS_2, WS_2층의 누설전류 보다 합금된 형태인 $Mo_{1-x}W_xS_2$층의 누설전류가 작은 것을 확인할 수 있다.

[0126] 도 13을 참조하면, 정공수송층으로 PEDOT:PSS 물질(17800cd/m^2)을 사용했을 때 보다 $Mo_{1-x}W_xS_2$의 x값이 0.2일 때 22000cd/m^2로 더 높은 휘도를 달성함을 확인할 수 있다.

[0127] 도 14 및 도 15를 참조하면, MoS_2/WS_2 박막과 WS_2/MoS_2 박막을 정공수송층으로 활용하였을 때 보다 PEDOT:PSS층을 정공수송층으로 활용하였을 때 높은 누설전류로 인해 휘도 효율이 현저히 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0128] 도 16은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막($Mo_{1-x}W_xS_2$)을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 안정성 확인 결과를 나타낸 것으로서, 전이금속 이황화물 박막의 안정적인 화학적 상태와 비산성적 특성 때문에 PEDOT:PSS를 정공수송층으로 사용하였을 때 대비 기기 안정성이 향상됨을 확인할 수 있고, 전류밀도 100mA/cm^2에서 유기발광다이오드 소자의 시간에 따른 발광 정도를 확인할 수 있다.

[0129] 도 16을 참조하면, PEDOT:PSS를 사용하였을때는 6시간 이후 소자발광이 전혀 이루어지지 않은 반면에, 전이금속 이황화물 박막을 정공수송층으로 활용하였을 때에는 6시간 이후 소자 발광에 있어 약간의 성능 저하가 이루어지고 있음을 보여주고 있다.

[0130] 도 16을 참조하면, WS_2를 정공수송층으로 활용한 유기발광다이오드는 가장 높은 일함수 때문에 가장 높은 기기 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있는데, $Mo_{1-x}W_xS_2$ 박막의 경우에도 WS_2 박막과 비슷한 기기 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0131] 도 17은 본 발명에 있어 전이금속 이황화물 박막을 유기발광다이오드의 정공수송층에 적용한 소자의 전기적 특성 변동을 확인한 결과를 나타낸 것으로서, 전류밀도 50mA/cm^2에서 유기발광다이오드 소자의 시간에 따른 발광 정도를 확인할 수 있으며, 80시간이 지난 후에도 WS_2와 $Mo_{1-x}W_xS_2$를 정공수송층에 적용한 소자의 발광이 이루어지고 있으나, 50mA/cm^2에서 전압이 크게 증가하고 있어 장치 효율성이 저하될 수 있음을 확인할 수 있다.

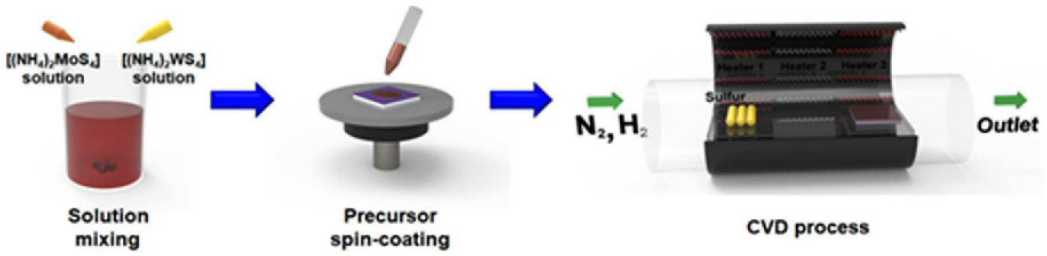
[0132] 도 18은 본 발명에 따른 전이금속 이황화물 박막의 제조방법에 의해 형성된 MoS_2/WS_2 박막과 WS_2/MoS_2 박막을 유기발광다이오드 소자의 정공수송층에 적용한 소자의 안정성 확인 결과를 나타낸 것이다.

[0133] 도 16을 참조하면, 전류 밀도 50mA/cm^2에서 유기발광다이오드 소자의 시간에 따른 발광 정도를 확인할 수 있는데, 종래 PEDOT:PSS를 사용하였을때는 6시간 이후 소자 발광이 전혀 이루어지지 않은 반면에, 본 발명에 따라 MoS_2/WS_2 박막과 WS_2/MoS_2 박막을 정공수송층으로 활용하였을 때에는 6시간 이후에도 소자 발광이 이루어지고 있고 약간의 성능 저하가 발생됨을 보여주고 있다.

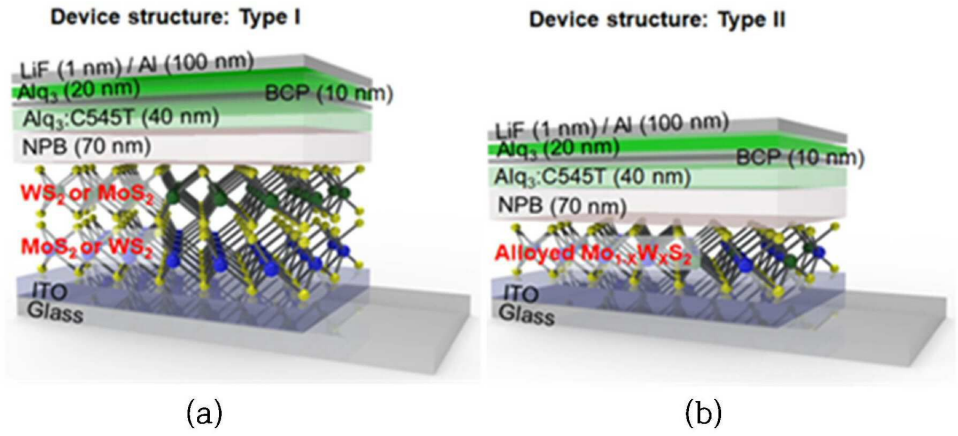
[0134] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

도면1

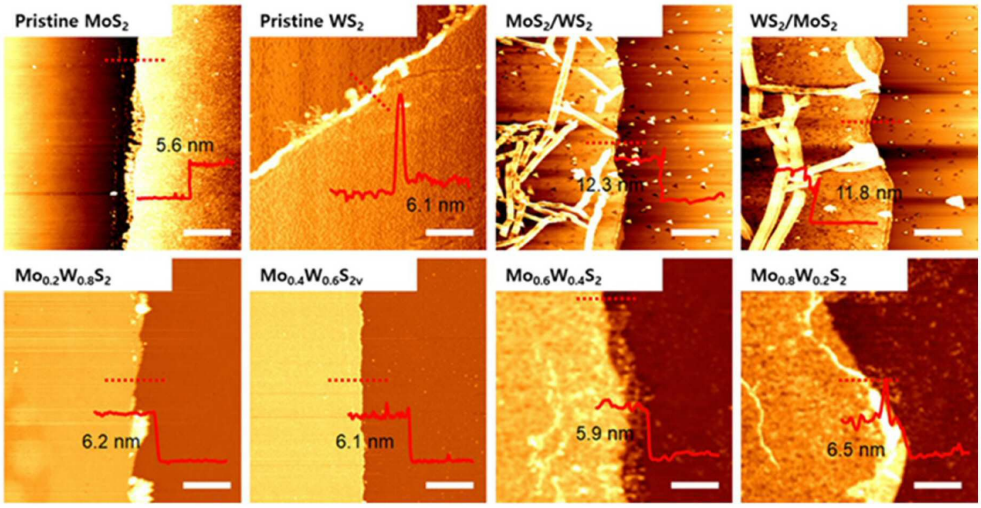


도면2

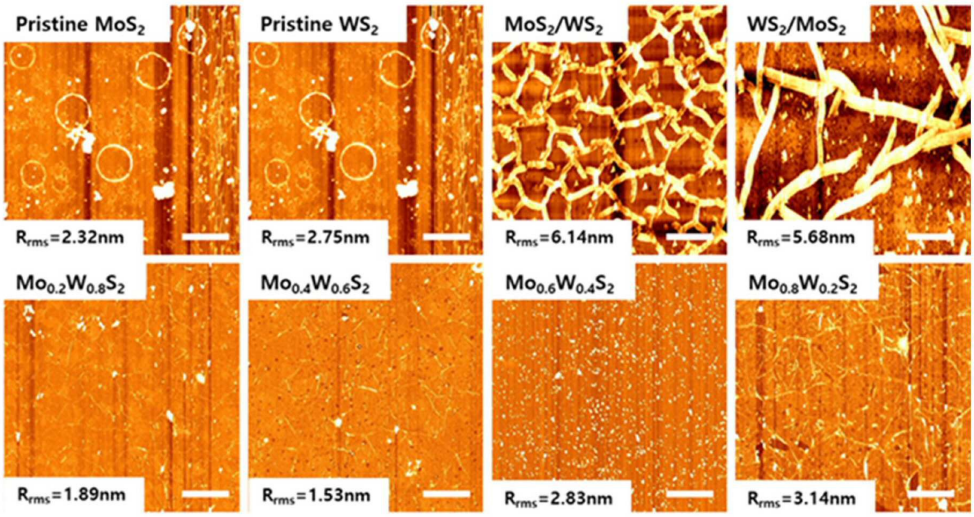


(a) (b)

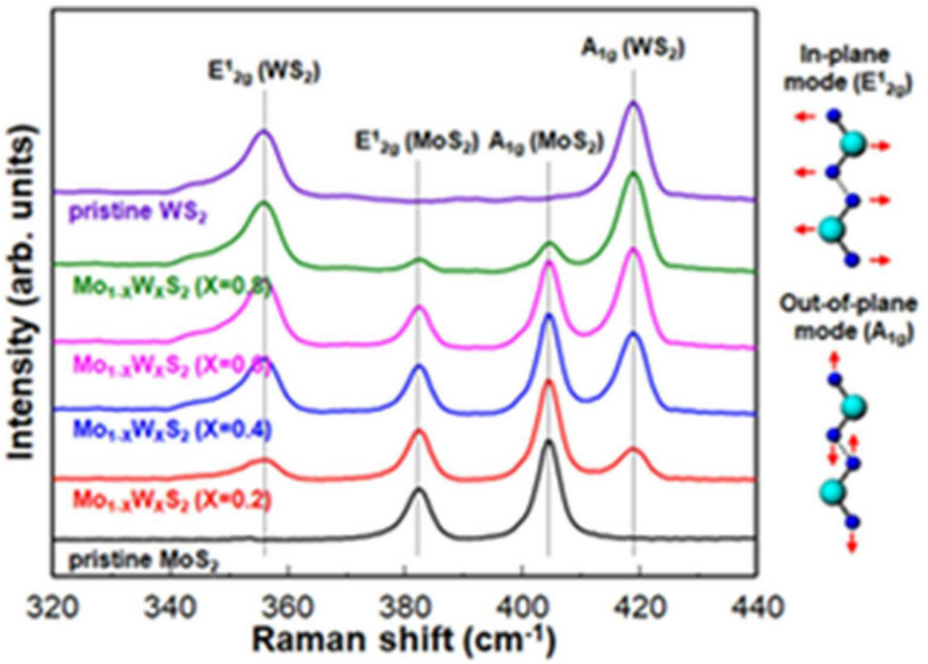
도면3


Pristine MoS_2
5.6 nm
Pristine WS_2
6.1 nm
MoS_2/WS_2
12.3 nm
WS_2/MoS_2
11.8 nm
$Mo_{0.2}W_{0.8}S_2$
6.2 nm
$Mo_{0.4}W_{0.6}S_{2v}$
6.1 nm
$Mo_{0.6}W_{0.4}S_2$
5.9 nm
$Mo_{0.8}W_{0.2}S_2$
6.5 nm

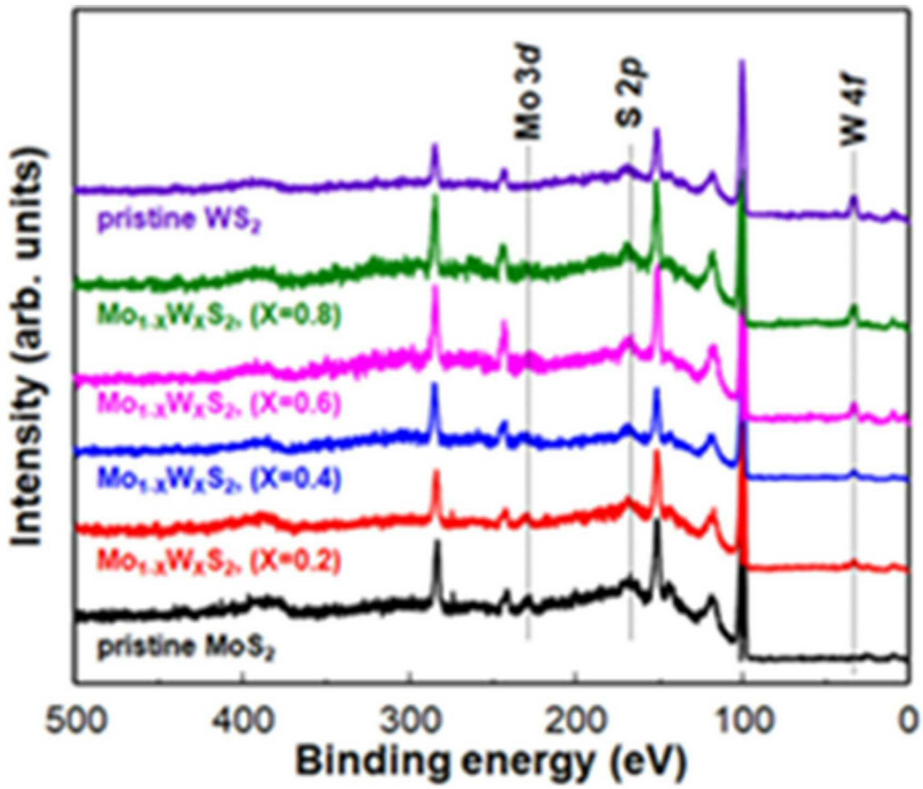
도면4


Pristine MoS_2
R_{rms}=2.32nm
Pristine WS_2
R_{rms}=2.75nm
MoS_2/WS_2
R_{rms}=6.14nm
WS_2/MoS_2
R_{rms}=5.68nm
$Mo_{0.2}W_{0.8}S_2$
R_{rms}=1.89nm
$Mo_{0.4}W_{0.6}S_2$
R_{rms}=1.53nm
$Mo_{0.6}W_{0.4}S_2$
R_{rms}=2.83nm
$Mo_{0.8}W_{0.2}S_2$
R_{rms}=3.14nm

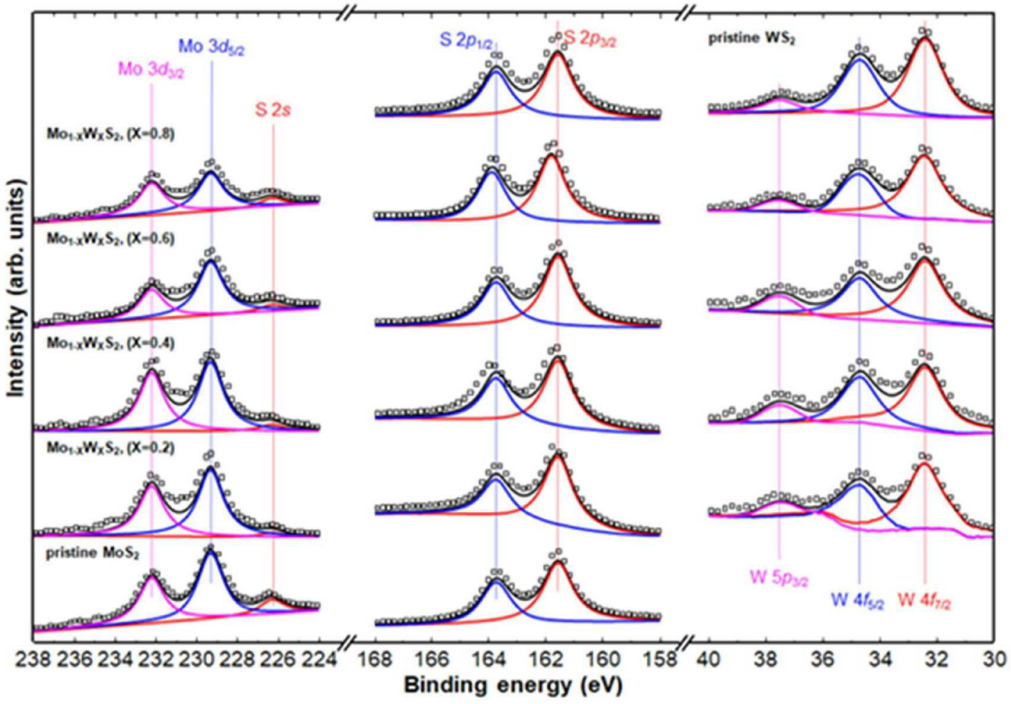
도면5


E^1_{2g} (WS_2)
A_{1g} (WS_2)
E^1_{2g} (MoS_2) A_{1g} (MoS_2)
pristine WS_2
$Mo_{1-x}W_xS_2$ (X=0.8)
$Mo_{1-x}W_xS_2$ (X=0.6)
$Mo_{1-x}W_xS_2$ (X=0.4)
$Mo_{1-x}W_xS_2$ (X=0.2)
pristine MoS_2
Intensity (arb. units)
320 340 360 380 400 420 440
Raman shift (cm^{-1})
In-plane mode (E^1_{2g})
Out-of-plane mode (A_{1g})

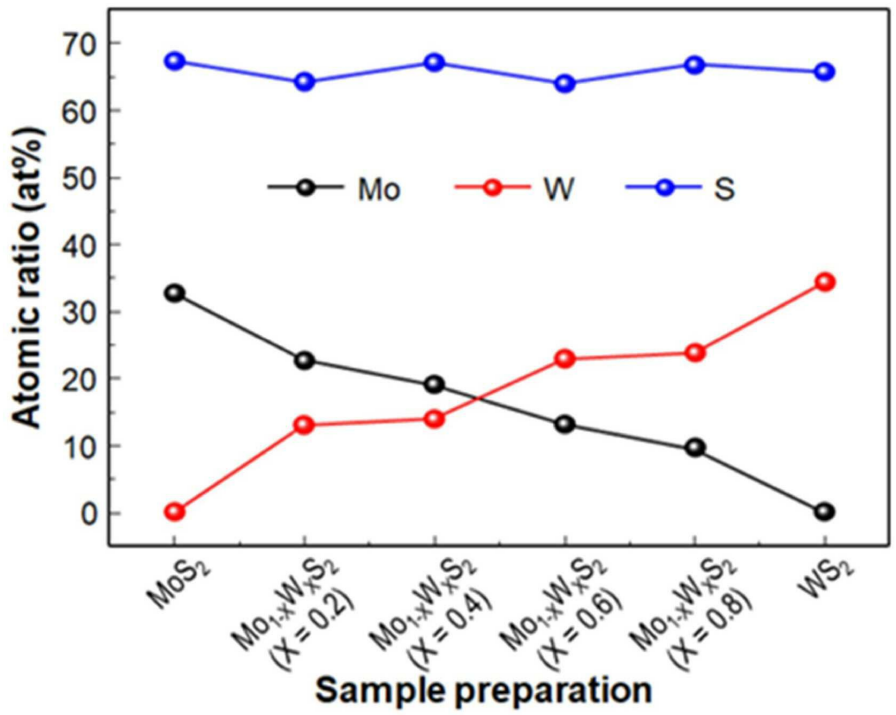
도면6


Mo 3d
S 2p
W 4f
pristine WS_2
$Mo_{1-x}W_xS_2$, (X=0.8)
$Mo_{1-x}W_xS_2$, (X=0.6)
$Mo_{1-x}W_xS_2$, (X=0.4)
$Mo_{1-x}W_xS_2$, (X=0.2)
pristine MoS_2
Intensity (arb. units)
500 400 300 200 100 0
Binding energy (eV)

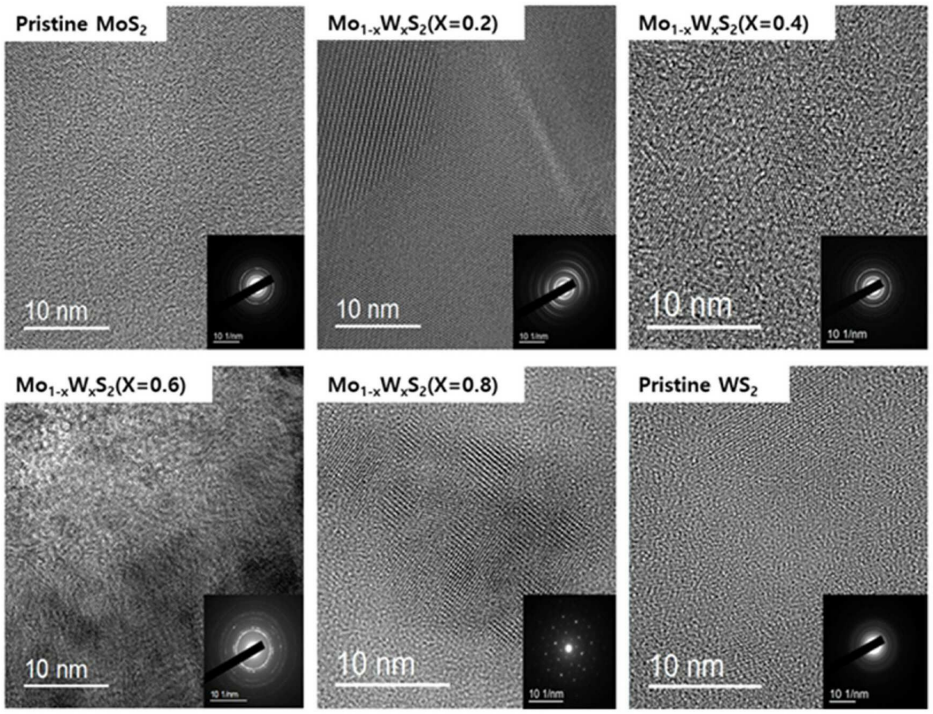
도면7


Mo 3d3/2
Mo 3d5/2
S 2s
S 2p1/2
S 2p3/2
pristine WS2
Mo1-xWxS2, (X=0.8)
Mo1-xWxS2, (X=0.6)
Mo1-xWxS2, (X=0.4)
Mo1-xWxS2, (X=0.2)
pristine MoS2
W 5p3/2
W 4f5/2
W 4f7/2
Intensity (arb. units)
238 236 234 232 230 228 226 224
168 166 164 162 160 158
40 38 36 34 32 30
Binding energy (eV)

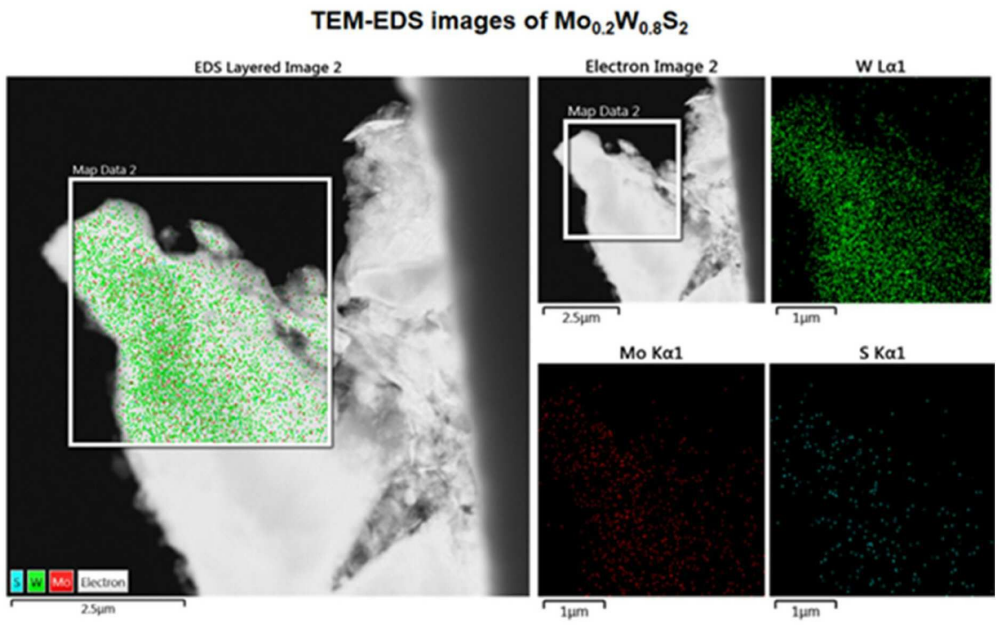
도면8


70
60
50
40
30
20
10
0
Atomic ratio (at%)
Mo
W
S
MoS2
Mo1-xWxS2 (X = 0.2)
Mo1-xWxS2 (X = 0.4)
Mo1-xWxS2 (X = 0.6)
Mo1-xWxS2 (X = 0.8)
WS2
Sample preparation

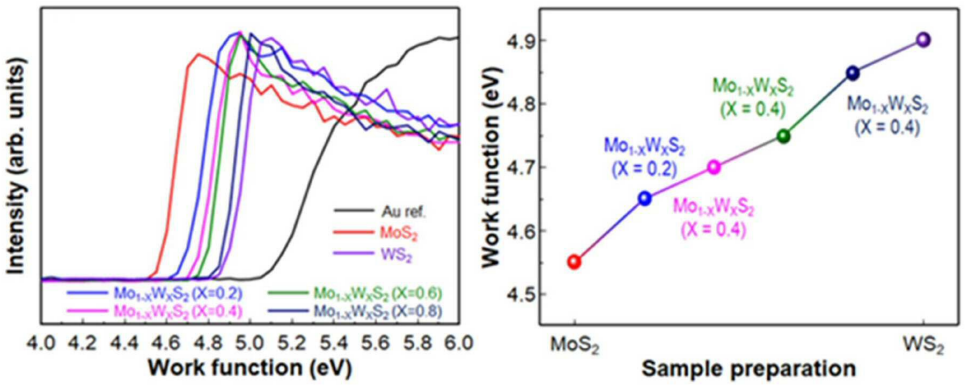
도면9


Pristine MoS_2
$Mo_{1-x}W_xS_2$(X=0.2)
$Mo_{1-x}W_xS_2$(X=0.4)
$Mo_{1-x}W_xS_2$(X=0.6)
$Mo_{1-x}W_xS_2$(X=0.8)
Pristine WS_2
10 nm
10 1/nm

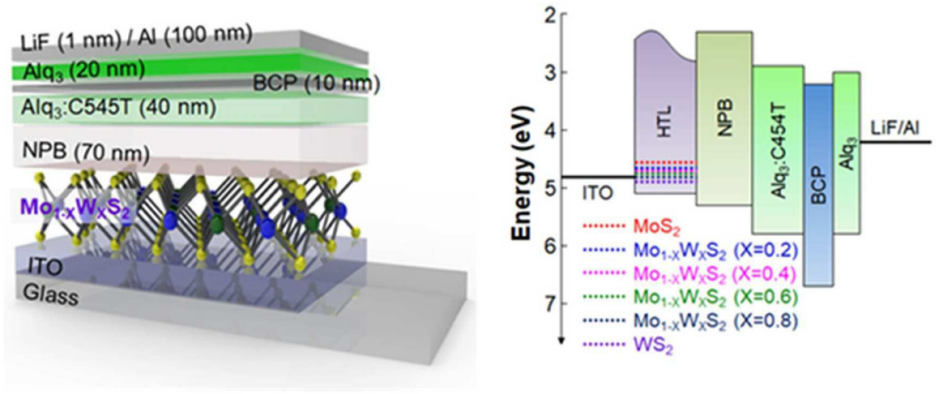
도면10


TEM-EDS images of $Mo_{0.2}W_{0.8}S_2$
EDS Layered Image 2
Map Data 2
S
W
Mo
Electron
2.5μm
Electron Image 2
Map Data 2
2.5μm
W Lα1
1μm
Mo Kα1
1μm
S Kα1
1μm

도면11

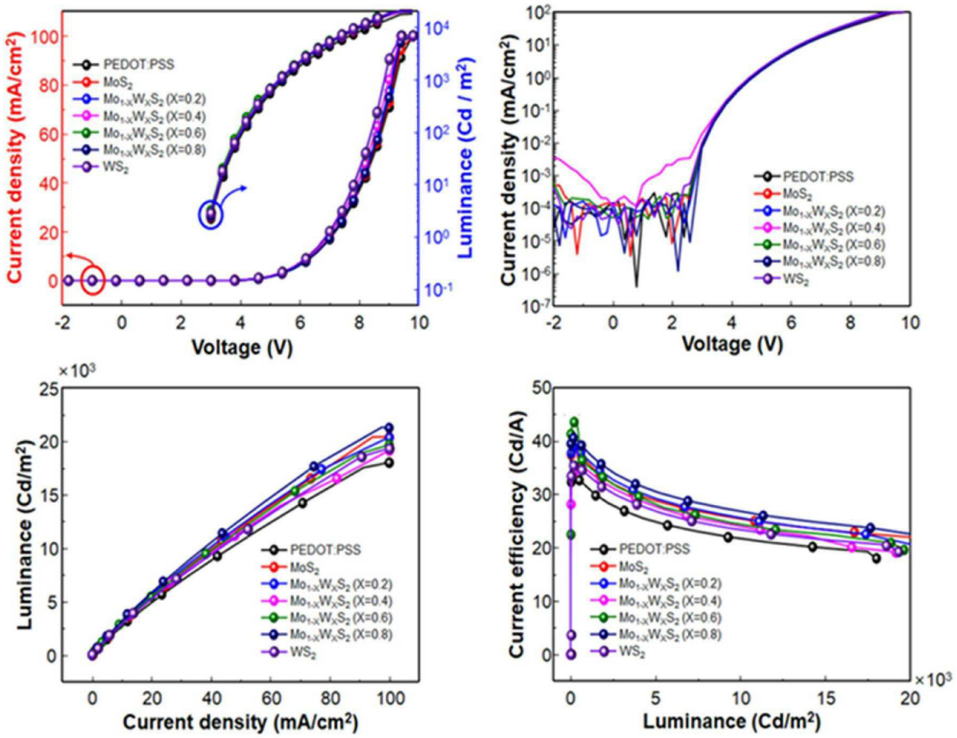

Intensity (arb. units)
Work function (eV)
Au ref.
MoS2
WS2
Mo1-XWXS2 (X=0.2)
Mo1-XWXS2 (X=0.4)
Mo1-XWXS2 (X=0.6)
Mo1-XWXS2 (X=0.8)
Work function (eV)
Mo1-XWXS2 (X = 0.2)
Mo1-XWXS2 (X = 0.4)
Mo1-XWXS2 (X = 0.4)
Mo1-XWXS2 (X = 0.4)
MoS2
WS2
Sample preparation

도면12

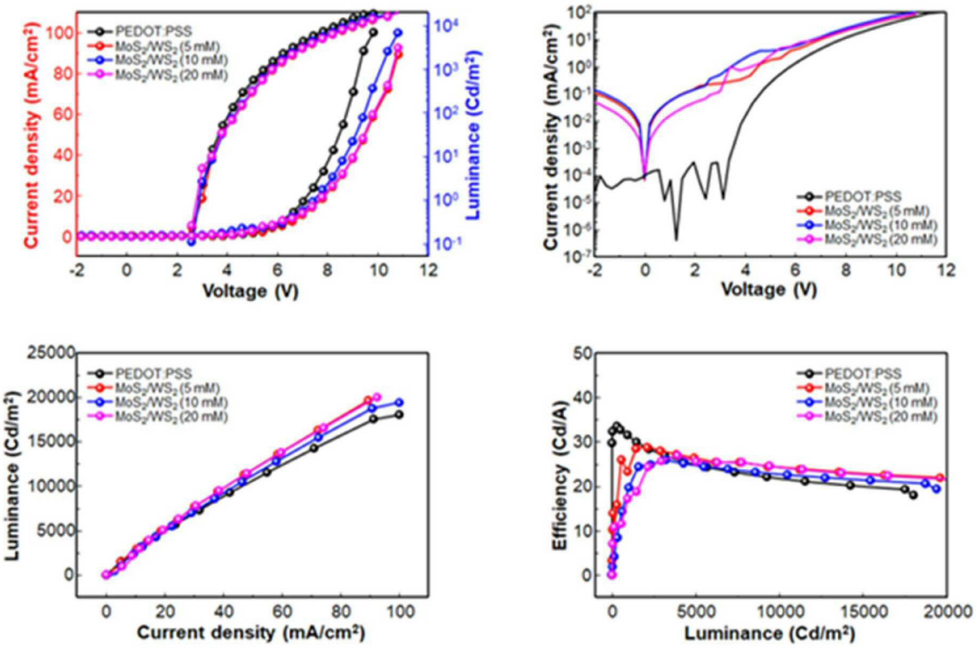

LiF (1 nm) / Al (100 nm)
Alq3 (20 nm)
BCP (10 nm)
Alq3:C545T (40 nm)
NPB (70 nm)
Mo1-XWXS2
ITO
Glass
Energy (eV)
HTL
NPB
Alq3:C454T
BCP
Alq3
LiF/Al
ITO
MoS2
Mo1-XWXS2 (X=0.2)
Mo1-XWXS2 (X=0.4)
Mo1-XWXS2 (X=0.6)
Mo1-XWXS2 (X=0.8)
WS2

(a) (b)

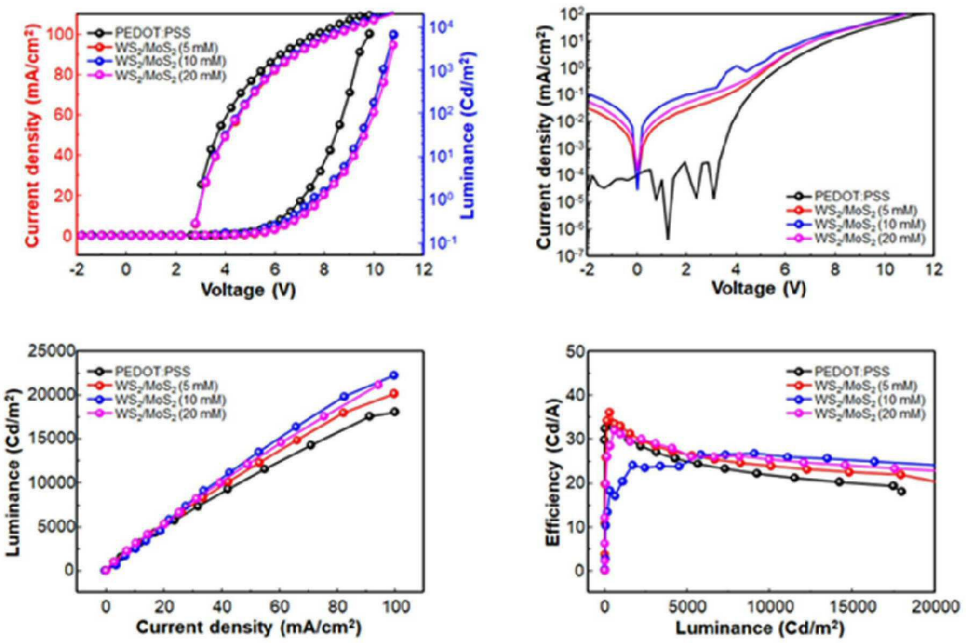
도면13


Current density (mA/cm²)
Luminance (Cd / m²)
Voltage (V)
PEDOT:PSS
MoS2
Mo1-xWxS2 (X=0.2)
Mo1-xWxS2 (X=0.4)
Mo1-xWxS2 (X=0.6)
Mo1-xWxS2 (X=0.8)
WS2
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
Luminance (Cd/m²)
Current density (mA/cm²)
Current efficiency (Cd/A)
Luminance (Cd/m²)

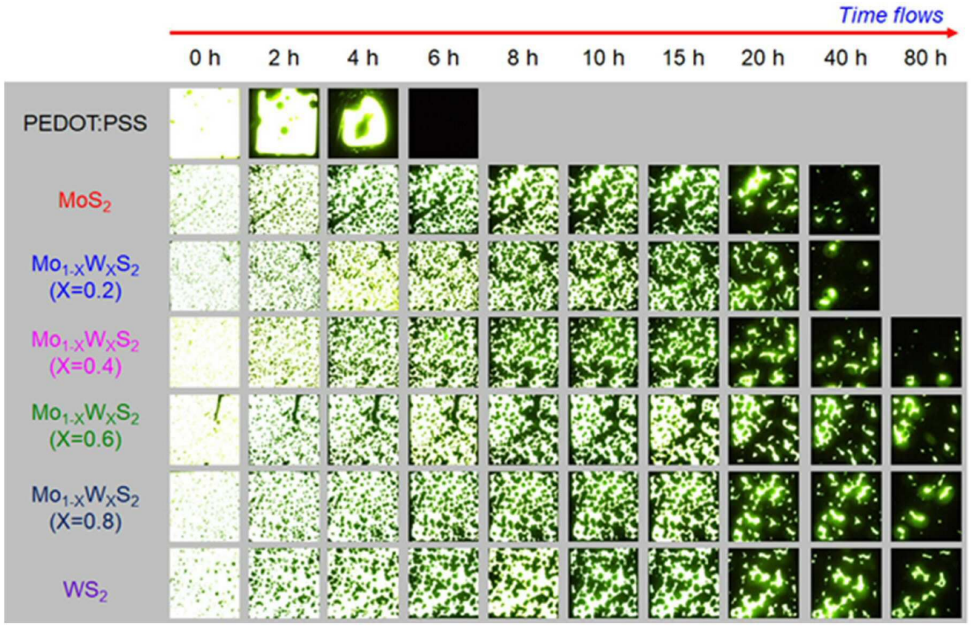
도면14


Current density (mA/cm²)
Luminance (Cd/m²)
Voltage (V)
PEDOT:PSS
MoS2/WS2 (5 mM)
MoS2/WS2 (10 mM)
MoS2/WS2 (20 mM)
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
Luminance (Cd/m²)
Current density (mA/cm²)
Efficiency (Cd/A)
Luminance (Cd/m²)

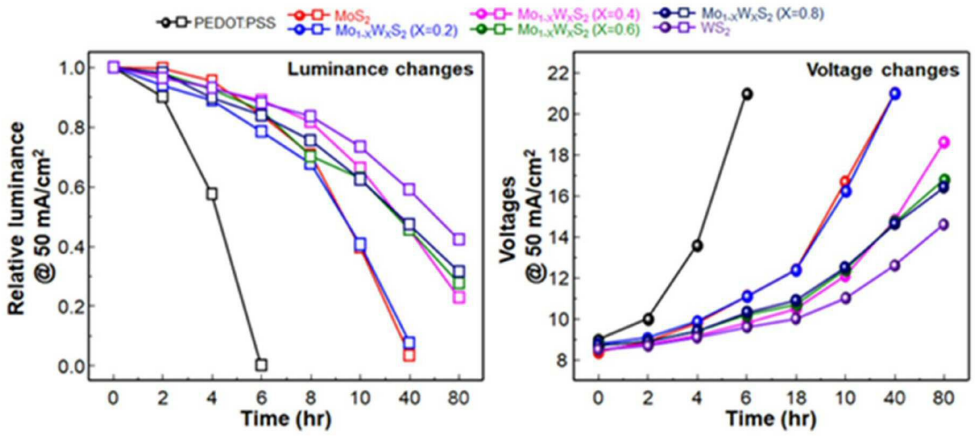
도면15


PEDOT:PSS
WS2/MoS2 (5 mM)
WS2/MoS2 (10 mM)
WS2/MoS2 (20 mM)
Current density (mA/cm²)
Luminance (Cd/m²)
Voltage (V)
Luminance (Cd/m²)
Current density (mA/cm²)
Efficiency (Cd/A)

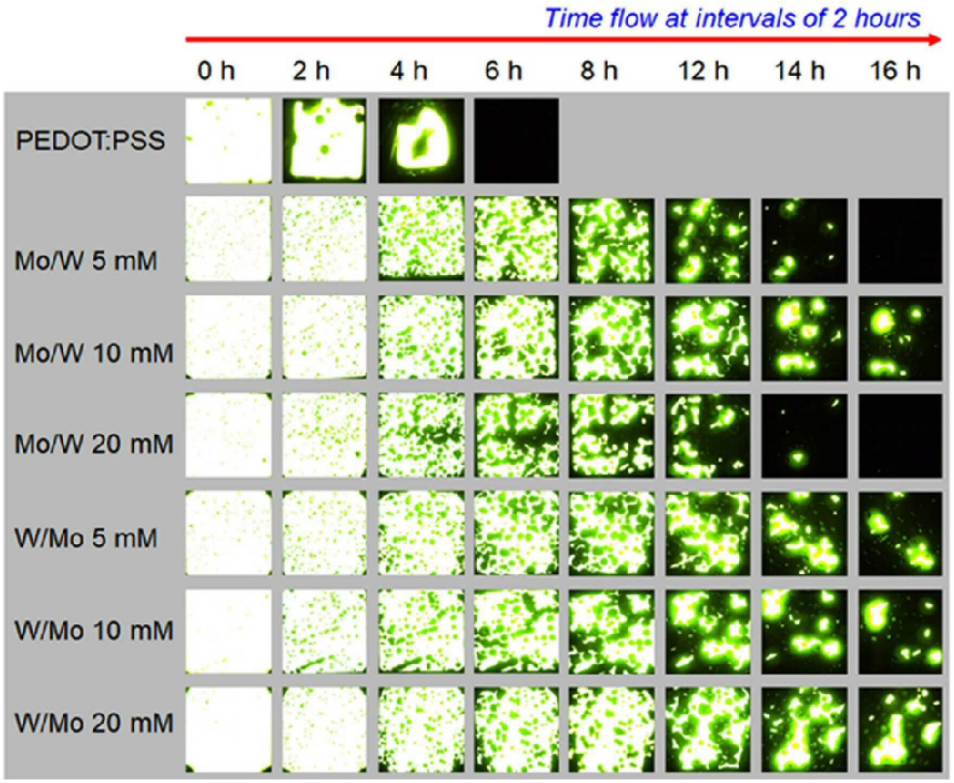
도면16


Time flows
0 h
2 h
4 h
6 h
8 h
10 h
15 h
20 h
40 h
80 h
PEDOT:PSS
MoS2
Mo1-XWXS2 (X=0.2)
Mo1-XWXS2 (X=0.4)
Mo1-XWXS2 (X=0.6)
Mo1-XWXS2 (X=0.8)
WS2

도면17


PEDOT:PSS
MoS2
Mo1-xWxS2 (X=0.2)
Mo1-xWxS2 (X=0.4)
Mo1-xWxS2 (X=0.6)
Mo1-xWxS2 (X=0.8)
WS2
Luminance changes
Relative luminance @ 50 mA/cm²
Time (hr)
Voltage changes
Voltages @ 50 mA/cm²
Time (hr)

도면18


Time flow at intervals of 2 hours
0 h
2 h
4 h
6 h
8 h
12 h
14 h
16 h
PEDOT:PSS
Mo/W 5 mM
Mo/W 10 mM
Mo/W 20 mM
W/Mo 5 mM
W/Mo 10 mM
W/Mo 20 mM