

Polarization Characteristics of an Organic Light-Emitting Diode with an Ion-Beam-Treated MoS₂ Hole Transport Layer

Gyu Jin CHOI · Jin Seog GWAG*

Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

Jong Min SON · Chae Won BAEK · Seung Hwan JEONG · Jong Gu PARK

Daegu Science High School, Daegu 42110, Korea

(Received 15 December 2017 : revised 9 January 2018 : accepted 11 January 2018)

In this study, we present the polarization property of an organic light-emitting diode characterized by a low-energy and high-linearity ion-beam-treated MoS₂ hole-transport layer deposited by using radio-frequency sputtering in order to obtain highly-polarized light. Poly (9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole), which exhibits a liquid crystal phase at a temperature higher than 180 °C, was used as the light-emitting material. The polarization characteristics of the organic light-emitting device fabricated under various ion-beam irradiation conditions were examined through photoluminescence experiments. The results showed that an optimal polarization ratio of 11:1 was obtained for a ion-beam-irradiated angle of 30 degrees, an irradiation time of 30 seconds, a current density of 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and an ion-beam energy of 300 eV. When the optimized organic light-emitting diode was used as a backlight for a twisted nematic liquid-crystal display, its transmittance was improved by about 25% or more.

PACS numbers: 42.79.Kr, 42.81.Gs, 79.20.Rf

Keywords: Organic light emitting diode, Polarization, Ion beam treatment, MoS₂

이온 빔 처리된 MoS₂ 정공 수송층을 사용한 유기 발광 소자의 편광 특성

최규진 · 곽진석*

영남대학교 물리학과, 경산 38541, 대한민국

손종민 · 백채원 · 정승환 · 박종구

대구과학고등학교, 대구 42110, 대한민국

(2017년 12월 15일 받음, 2018년 1월 9일 수정본 받음, 2018년 1월 11일 게재 확정)

본 연구는 편광도가 높은 빛을 발광시키기 위하여 스퍼터링 방법 (radiofrequency sputter, RF sputter) 으로 도포된 2차원 물질인 MoS₂ 정공 수송층을 직진성이 강한 저에너지 이온 빔으로 처리하여 만든 유기 발광 소자의 편광 특성에 대한 결과를 보고한다. 이온빔 표면처리 방법은 기존의 표면처리 방법으로 사용되어 온 러빙의 문제인 잔류물의 생성과 정전기 발생, 그리고 표면에 미세한 스크래치로 인한 고해상도 디스플레이 적용에 어려움 등을 극복할 수 있는 우수한 방법 중에 하나이다. 본 연구에서 발광 물질은 180 °C 이상의 온도에서 액정상을 나타내는 Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)가 사용되었고,



전자주입층과 음극으로는 칼슘과 알루미늄이 사용되었다. 다양한 이온빔 조사 조건을 통해 제작된 유기 발광 소자의 편광 특성을 광발광 (photoluminescence, PL) 실험을 통하여 확인한 결과, 30도의 이온빔 조사각, 30초의 조사 시간, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도, 300 eV의 이온빔 에너지에서 11:1 이상의 최적의 편광도가 나타난다는 것을 확인하였고, 이를 90도 꼬여있는 네마틱 액정 모드 (twisted nematic, TN) 액정디스플레이에 적용한 결과 기존 대비 약 25% 이상의 투과도가 향상되었다.

PACS numbers: 42.79.Kr, 42.81.Gs, 79.20.Rf
Keywords: 유기발광 다이오드, 편광, 이온빔 처리, MoS₂

I. 서론

유기 발광 다이오드는 자발광 소자로서 빠른 응답속도, 넓은 시야각, 높은 명암 대비비, 우수한 색재현성 등의 특성으로 인해 현재 조명 및 디스플레이 분야에 광범위하게 적용되고 있다 [1-9]. 추가적인 적용 영역으로, 액정 디스플레이 백라이트로 사용된다면 보다 슬림한 액정 디스플레이를 구현할 수 있을 것이다. 하지만 기존의 유기 발광 다이오드를 백라이트로 사용하게 된다면, 발광되는 빛이 무편광된 빛이므로 기존의 백라이트와 마찬가지로 편광판에서 55% 이상의 광손실이 발생한다. 슬림하고 높은 광효율을 가지는 액정 디스플레이를 만들기 위해서는 편광된 빛을 방출하는 유기 발광 다이오드가 필수적이다.

기존에는 PEDOT:PSS와 같은 정공 수송층 상부에 폴리이미드 (polyimide)를 벨벳 등의 천으로 러빙을 하여 발광층 (electron emission layer)의 분자를 배향하여 편광을 유도하였다 [10]. 그러나 절연체인 폴리이미드가 추가적으로 도포되는 과정에서 전체 층의 두께가 두꺼워지고, 구동 전압이 기존에 비해 현저히 높아져 광효율이 급격하게 감소한다. 또한 폴리이미드를 도포하는 과정에서 강한 용매로 인해 PEDOT:PSS층까지도 손상이 일어나게 되며, 러빙을 하는 과정에서도 표면에 미세한 스크래치가 생겨 고해상도 디스플레이에서 이미지 화질이 저하되는 현상이 발생한다 [11].

본 연구에서는 러빙의 문제를 극복하고자 직진성이 강한 저에너지 이온빔으로 정공 수송층을 처리하여 편광도를 향상시키고자 하였다. 2차원 물질로써 반도체 소자, 전기 화학 및 광촉매 물질, 배터리 등 다양한 분야에 사용되고 있는 MoS₂는 전하이동도가 뛰어나고 투명도와 유연성이 우수해 이온 빔 배향에 적합하여 정공 수송층으로써 사용하였다 [12]. 종래의 연구에서는 주로 화학적 증착법 (chemical vapor deposition, CVD) 방식을 사용하여 MoS₂를 증착하여 유기 발광 다이오드를 제작하였으나, 이 방식의 경우 결합력이 약하며 단가가 높다는 단점이 존재한다 [13]. 이를

해결하기 위하여, 본 연구에서는 강한 결합력을 위해 스퍼터 장비를 사용하여 MoS₂를 증착하였다 [14].

제작된 유기 발광 소자의 편광 특성을 광발광 (photoluminescence, PL) 실험을 통하여 확인하였고, 다양한 이온빔 조사 조건에 따른 편광도의 변화를 관측하였다. 최종 편광 발광 소자를 액정 소자의 백라이트에 적용하여 광효율 향상 정도를 측정하였다.

II. 실험 방법

유기 발광 소자 제작의 과정은 다음과 같다. 다이아몬드 칼로 절단된 2 cm × 2 cm 양극 ITO (Indium Tin Oxide) 유리 기판을 세정액과 함께 초음파 세척기에서 5분간 세척한다. 이후 아세톤과 함께 추가적으로 5분간 초음파 세척기에서 세척을 진행하고, 마지막으로 IPA (Isopropyl Alcohol)와 함께 5분간 초음파 세척기에서 세척을 진행한다. 세척 과정이 끝난 후 증류수로 유리 기판에 남아있는 화학 약품들을 씻어내고 질소가스를 이용하여 표면의 수분을 제거한다. 이후 100도의 핫 플레이트에서 기판을 5분간 건조하여 남은 수분을 제거하는 베이킹 과정을 거친다.

100 nm 두께의 양극 ITO 박막을 유리기판 위에 형성시키기 위해 Indium-tin-oxide (ITO)를 스퍼터링 방법 (radiofrequency sputter, RF sputter)으로 증착하였다. ITO 박막은 In₂O₃S₂ (90% 중량) 및 SnO₂ (10% 중량)로 구성된 ITO 타겟을 사용하였다. 증착은 질량흐름제어기 (mass flow-controller, MFC)에 의해 제어되는 유동성 Ar 가스 20 sccm에서 수행되었다. 스퍼터링 시스템의 증착 진공도 및 기저 진공도는 각각 9.5×10^{-4} Torr 및 2×10^{-6} Torr 이었다. 30 W의 RF 전력으로 300 °C에서 40분 동안 증착하였다 [15]. ITO 박막의 두께는 약 100 nm였다. ITO의 저항은 약 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 전열 물질로 아주 적합하였다.

해당 기판 위에 MoS₂를 스퍼터링 방법으로 도포한다 [16]. 증착은 질량흐름제어기에 의해 제어되는 유동성 Ar 가스 20 sccm에서 수행되었다. 스퍼터링 시스템의 증착 진공도 및 기저 진공도는 각각 9.5×10^{-4} Torr 및 $2 \times$

*E-mail: sweat3000@ynu.ac.kr

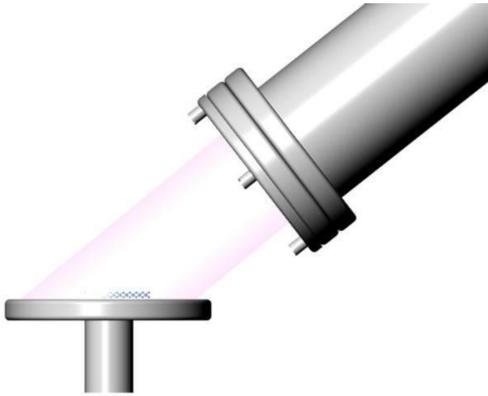


Fig. 1. (Color online) Schematics of low energy ion beam with high linearity for surface-treated MoS₂ used as HTL.

10⁻⁶ Torr이었다. 40 W의 RF 전력으로 5분 동안 증착을 진행하였다. 결정화를 위해 300 °C에서 한 시간 동안 열처리를 진행하였다. MoS₂ 박막의 두께는 약 10 nm였다.

정공 수송층으로 사용된 MoS₂ 박막을 Fig. 1과 같이 직진성이 강한 저에너지 이온 빔으로 처리하였다. 그 과정에서 조사 시간, 조사 각도, 조사 에너지, 조사 전류 밀도를 변화시켰다. 이온 빔 처리된 MoS₂ 박막 위에 톨루엔과 F8BT (Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))를 1 wt%의 비율로 섞어 준 용액으로 스핀코팅한다 [17,18]. F8BT 1600 rpm에 60 s 동안 스핀 코팅을 한 후 톨루엔을 날리기 위하여 100 °C에 5분간 핫플레이트를 이용하여 열처리를 한다. 다음으로 F8BT를 액정 상으로 만들기 위하여 200 °C로 핫플레이트를 이용하여 열처리를 하여 준다. 이후 열 증착 장비에서 3 × 10⁻⁶ torr의 증착 진공도에서, 칼슘은 7 nm로, 알루미늄은 100 nm로 연속적으로 증착시킨다.

TN 제작 과정에서 수평 액정 배향막인 액체상태인 polyimide (AL2001 Nissan Chemical Co. Ltd.)를 스핀코터를 이용하여 1000 rpm에서 10초 그리고 3500 rpm에서 25초하여 스핀코팅 하여주었고 연속적으로 고분자를 만들기 위해 220 °C에서 90분간 열경화시킨 후 부드러운 벨벳 천으로 러빙을 진행한다. 러빙 방향은 하판과 상판이 90도 차이나게 한다.

다음으로는 액정 셀의 두께를 4 μm로 만들기 위해 에폭시에 4 μm 유리구슬을 섞어 한 유리기판의 측면에 발라준다. 이때 액정이 들어갈 공간이 필요하기 때문에 양 옆쪽에만 바르게 되고 두장의 유리를 양 옆에 전압을 걸어주는 부분을 남겨두고 UV 경화를 통해 굳혀준다. 이렇게 만들어진 샘플에 액정 (5CB, merck)을 삼투압을 이용하여 주입하여 준다. 마지막으로 남은 부분에 액정이 세어나가지 않도록 에폭시를 이용하여 막아 준다. 마지막으로 편광판의 투과축과 배향막의 러빙 방향이 일치하게 편광판을 아래위로 붙여 완성시킨다.

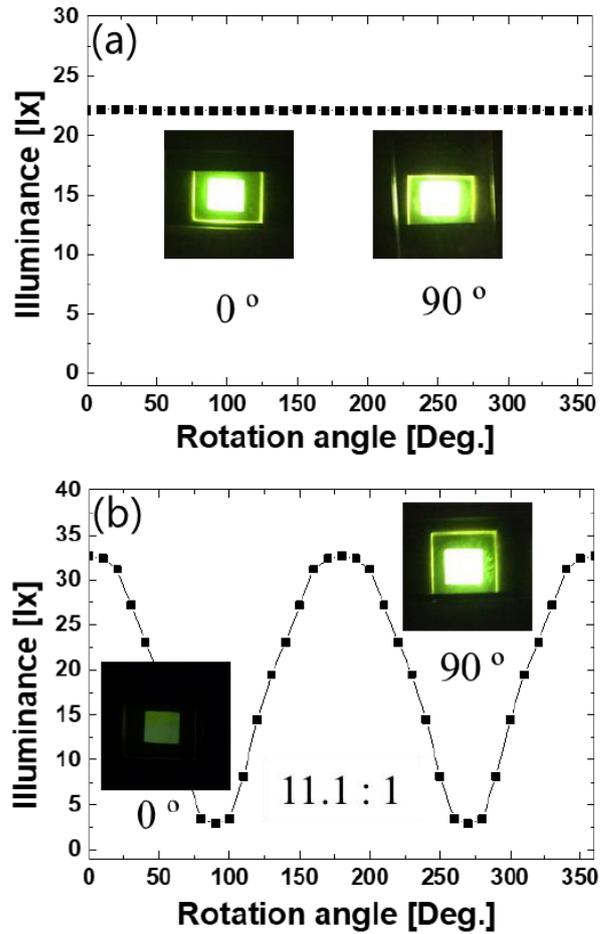


Fig. 2. (Color online) The PL characteristics of the fabricated organic light emitting device (OLED) according to the angle of the polarizer: (a) without any treatment and (b) with ion beam treated HTL.

III. 결과 및 토의

Fig. 2는 제작된 유기 발광 소자의 편광판의 각도에 따른 PL 특성을 보여주고 있다. 측정을 위해 4 W-365 nm Tube (VL-4.LC in france)를 사용하였다 [19]. 예상대로, 정공 수송층을 처리하지 않은 소자의 경우 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 편광판의 각도 변화에 다른 PL 세기의 변화가 관측되지 않았다. 이를 통해 배향하지 않은 정공 수송층으로 제작된 유기 발광 소자는 무편광된 빛을 방출함을 확인하였다.

Fig. 2(a)에 삽입된 사진은 편광판을 0도와 90도 회전시켰을 때 배향하지 않은 샘플의 PL 세기를 보여준다. 두 사진에서 빛의 세기의 차이가 없으며, 이를 통해 정공 수송층을 배향하지 않은 경우 편광이 일어나지 않음을 확인하였다.

이에 반해 이온 빔으로 정공 수송층을 처리한 소자의 경우 Fig. 2(b)에서 보는바와 같이 편광판의 각도 변화에

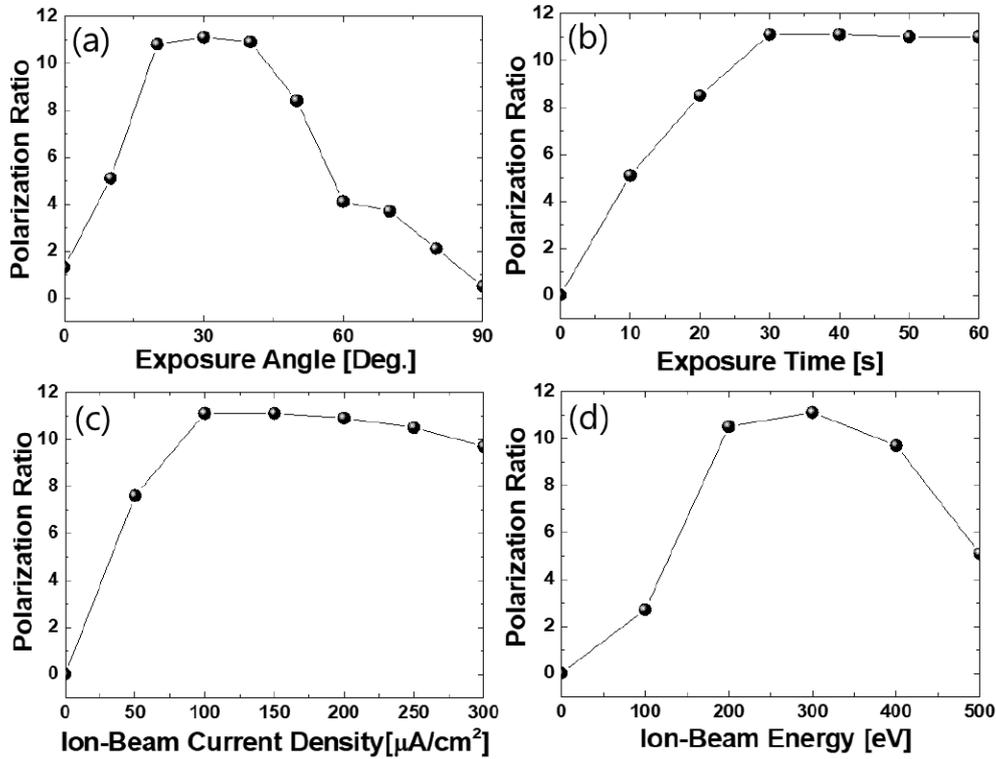


Fig. 3. Polarization ratio measured by PL in various ion beam treatment conditions: (a) changes according to ion beam exposure angle, (b) changes according to ion beam exposure time, (c) changes according to ion beam current density, and (d) changes according to ion beam energy.

따라 PL 세기의 변화를 관측할 수 있었다. 이 때 이온빔의 조건을 30도의 조사각, 30초의 조사 시간, 300 eV의 이온 빔 에너지, 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온 빔 전류 밀도로 하여 실험하였으며, 이 조건에서 편광도는 11.1:1까지 관측이 되었다. 이는 이온 빔 방향에 수직인 MoS₂ 정공 수송층 표면 상의 파이 오비탈의 결합이 파괴되면서 이온 빔 방향에 수평방향으로 남아있는 파이 오비탈의 방향으로 F8BT 분자들이 정렬되기 때문이다.

Fig. 2(b) 삽입된 사진은 편광판을 배향 방향을 기준으로 0도와 90도로 회전 시켰을 때 이온 빔 처리를 샘플의 PL 세기를 보여준다. 편광판의 투과축이 배향 방향과 나란한 경우 최대의 밝기를 보여주고, 투과축이 배향 방향과 90도를 이룰 때 가장 어두운 상태를 확인할 수 있다. 이를 통해 정공 수송층에 이온 빔 처리를 할 경우 발광된 빛은 편광되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 다양한 이온 빔 조사 조건에서 PL로 측정된 편광도 결과를 보여준다.

Fig. 3(a)는 30초의 조사 시간, 300 eV의 이온 빔 에너지, 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온 빔 전류 밀도로 고정한 후 이온 빔 조사각을 변경하여 편광도를 측정하는 것이다. 처음에는 조사각이 증가함에 따라 편광도가 증가하다가 30도에서 최대의 편광도가 나타남을 확인할 수 있었다. 이후 45도 이상의 조사각에서는 급격하게 편광도가 감소함을 확인할 수 있었

다. 초기 조사각이 증가함에 따라서 단위 면적당 가해지는 이온의 수가 증가하므로써 더 높은 편광도를 나타냈고, 이후 45도 이후의 각도에서는 에칭 효과 등으로 표면이 파괴되어 편광도가 급격하게 감소함을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 공통된 30도의 조사각, 300 eV의 이온 빔 에너지, 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온 빔 전류 밀도의 조건에서 조사시간을 0초에서 60초까지 바꾸어가며 10초 간격으로 편광도를 측정 한 결과이다. 0초에서 30초까지는 조사시간이 길어질수록 편광도가 증가하는 비례형 그래프가 형성되었고 30초 이후에는 11:1 이상의 편광도로 비교적 일정하게 유지되었다. 조사시간이 길어질수록 특정 방향으로 끊기는 파이 결합의 수가 증가하므로 일정한 방향으로 배향이 잘 유도되어 편광도의 증가가 발생하였다고 생각된다. 하지만 이온빔 방향의 파이 결합의 파괴가 대부분 완료된 시점 이후에는 추가적인 파괴가 발생하지 않으므로 편광도에 큰 차이가 없어졌다고 생각된다. Fig. 3(c)는 공통된 30도의 조사각, 30초의 조사 시간, 300 eV의 이온 빔 에너지 조건에서 이온 빔의 전류 밀도에 따라 측정된 편광도 결과이다. 초기에는 전류밀도가 증가함에 따라 편광도가 급격하게 증가하며, 전류밀도가 약 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때에 편광도가 최대값을 가진다는 사실을 확인할 수 있었다. 그 이후 전류밀도가 증가함에 따라 편광도는 서서히 감소한다. 이 또한 위의

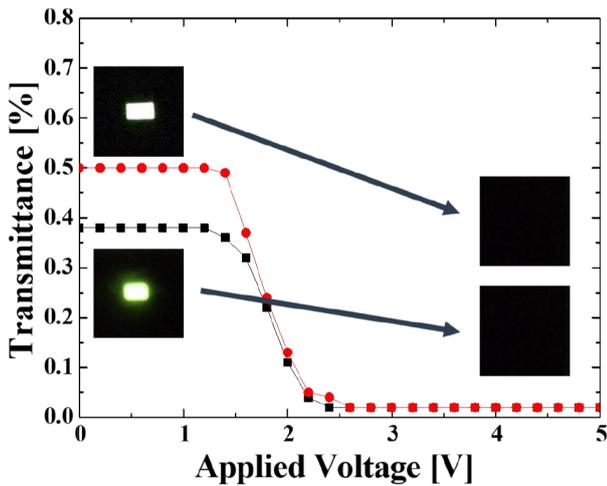


Fig. 4. (Color online) The transmittance characteristics of twisted nematic liquid crystal display which used polarized OLED made in optimal ion beam conditions and non-polarized OLED as a backlight.

3(a)와 같이, 에칭 효과로 인하여 표면이 손상되기 때문으로 추정된다. Fig. 3(d)는 공통된 30도의 조사각, 30초의 조사 시간, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온 빔 전류 밀도 조건에서 이온 빔 에너지를 0 eV에서 500 eV까지 증가시키며 편광도를 측정 한 결과이다. 이온빔 에너지가 증가함에 따라 초기에는 편광도가 증가하는 양상을 보였지만, 이온빔 에너지가 300 eV를 넘어감에 따라 편광도가 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 지나치게 높은 에너지에 의해 MoS_2 표면이 에칭 효과 등으로 손상되어 나타나는 결과로 예상된다.

위의 결과를 종합하면 최적의 편광도는 30도의 이온빔 조사각, 30초의 조사 시간, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도, 300 eV의 이온빔 에너지에서 나타난다.

Fig. 4는 최적의 이온 빔 조건에서 만들어진 편광 유기 발광 소자와 일반 유기발광 소자를 백라이트에 적용한 90도 꼬여있는 네마틱 액정 모드 (twisted nematic, TN) 액정 디스플레이의 투과율 특성을 보여준다. 그래프의 검은색 선은 무편광 발광 소자를 LCD에 적용한 경우로, 백라이트로 사용하는 과정에서 편광판에서 다량의 광손실이 일어나기 때문에 투과율이 상대적으로 낮았다. Fig. 4 하단에 삽입된 두 사진은 무편광 발광 소자를 적용한 액정 디스플레이의 사진으로, 전형적인 TN LCD의 밝은 상태와 어두운 상태를 나타내고 있다. 붉은색 그래프의 경우 편광 발광 소자를 적용한 LCD의 투과율로, 백라이트로 사용하는 과정에서 편광판에서 광손실이 거의 없기 때문에 기존의 무편광 소자를 사용 LCD에 비해 약 25% 높은 투과율을 나타내었다 [20]. Fig. 4의 상단에 삽입된 두 사진은 편광 발광 소자를 적용한 액정 디스플레이의 사진으로, 무편광 발광 소자를

적용한 LCD의 밝은 상태의 사진보다 더 밝다는 사실을 확인할 수 있다.

결론적으로 실제로 편광 발광 소자를 LCD 백라이트로 사용한다면 기존에 비해 높은 효율을 가진 디스플레이를 제작할 수 있을 것이라고 기대된다.

IV. 결론

본 연구에서는 편광 유기발광 다이오드의 기존 공정에서 사용되었던 러빙의 문제를 직진성이 강한 저에너지 이온 빔으로 정공 수송층을 처리하여 해결하고자 하였다. 기존에 다양한 반도체 산업과 화학적 공정에서 사용되고 있는 MoS_2 가 전하이동도 및 투명도와 유연성이 우수하며 이온 빔 배향에 적합하여 정공 수송층으로써 사용하였다. 본 연구에서는 층간 표면 부착력을 강화시키기 위하여 스퍼터 장비를 사용하여 MoS_2 를 증착하였다.

제작된 유기 발광 소자의 편광 특성을 광발광 실험을 통하여 확인하였고, 다양한 이온빔 조사 조건에 따른 편광도의 변화를 관측하였다. 최종적으로 30도의 이온빔 조사각, 30초의 조사 시간, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도, 300 eV의 이온빔 에너지에서 11:1 이상의 편광도가 나타난다는 것을 확인하였고, 이를 TN 액정디스플레이에 사용한 결과 기존 대비 약 25% 이상의 투과도가 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 2017년 대구과학고등학교 자율연구 프로그램의 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] F. Wang, D. Liu, J. Li and M. Ma, *ACS Appl. Mater. Inter.* **9**, 37888 (2017).
- [2] C. C. Ciobotaru, I. C. Ciobotaru, G. Schinteie, R. Negrea and S. Polosan, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **72**, 78 (2017).
- [3] T. D. Schmidt, T. Lampe, D. S. M. R., P. I. Djurovich, M. E. Thompson and W. Brütting, *Phys. Rev. Appl.* **8**, 037001 (2017).
- [4] T. Lee, B. Caron, M. Stroet, D. M. Huang and P. L. Burn, *et al.*, *Nano Lett.* **17**, 6464 (2017).

- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks and K. Mackay *et al.*, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [6] C. I. Wilkinson, D. G. Lidzey, L. C. Palilis, R. B. Fletcher and S. J. Martin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 171 (2001).
- [7] N. Corcoran, A. C. Arias, J. S. Kim, J. D. Mackenzie and R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 299 (2003).
- [8] C. D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn and V. Wlederhirm *et al.*, *Nature* **421**, 829 (2003).
- [9] A. Laaperi, *J. Soc. Inf. Disp.* **16**, 1125 (2008).
- [10] T. Spalvin, *Thin Solid Films* **73**, 291 (1980).
- [11] S. K. Lee, D. Chu, D. Y. Song, S. W. Pak and E. K. Kim, *Nanotechnology* **28**, 195703 (2017).
- [12] Y. C. Lin, D. O. Dumcenco, Y-S. Huan and K. Suenaga, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 391 (2014).
- [13] G. J. Choi, Q. V. Le, K. S. Choi, K. C. Kwon and H. W. Jang *et al.*, *Adv. Mater* **29**, 1702598 (2017).
- [14] D. Kim and S. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **154**, 204 (2002).
- [15] X. Gao, M. Hu, J. Sun, Y. Fu and J. Yang *et al.*, *Vacuum* **144**, 72 (2017).
- [16] S. A. Choulis, J. Nelson, Y. Kim, D. Poplavskyy and T. Kreouzis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3812 (2003).
- [17] T. Virgili, D. G. Lidzey and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **12**, 58 (2000).
- [18] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li and J. H. Kim *et al.*, *ACS Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- [19] H. Y. Noh, C. S. Park, J. S. Park, S. W. Kang and H. R. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FJ03-1 (2012).
- [20] C. H. Gooch and H. A. Tarry, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **8**, 1575 (1975).