



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](#)

2019년 2월

석사학위논문

풀 컬러 투명 마이크로 LED 디스플레이를 위한 색변환 기술 연구

조선대학교 대학원

광 기술 공 학 과

김 원 희

풀 컬러 투명 마이크로 LED 디스플레이를 위한 색변환 기술 연구

Study on color conversion technology for full color
transparent micro LED display

2019년 02월 25일

조선대학교 대학원

광 기술 공 학 과

김 원 희

풀 컬러 마이크로 LED 디스플레이를 위한 색변환 및 제어 기술 개발

지도교수 권민기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원

광기술평학과

김원희

김원희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박종락 인

위원 조선대학교 교수 권민기 인

위원 한국광기술원 책임연구원 김자연 인

2019년 11월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	8
제1절 LED(Light Emitting Diode)의 개요	8
1. LED의 발광원리	8
2. μ -LED(Micro Light Emitting Diode) 소개	11
3. μ -LED(Micro Light Emitting Diode) 구조	13
제2절 TFT(Thin Film Transistor)	16
1. TFT의 원리	16
2. 구조 및 물질에 따른 TFT 종류	17
제3절 풀컬러 디스플레이 구현	19
1. Pixel과 Display 구동	19
2. LED를 이용한 Pixel 구현	21
3. Display 구조	21
제4절 색변환 기술	24
제5절 이차원 물질 (2D material)	26
1. 그리핀	26
2. Transition Metal Dichalcogenides (TMDs)	27
3. Molybdenum disulfide (MoS_2)	28
제6절 핵생성 (Nucleation)	31

제3장 실험방법 및 결과 33

 제1절 마이크로 LED 제작 33

 제2절 색변환 물질 기반 풀컬러 LED 구현 37

 제3절 풀컬러 LED 색제어를 위한 2D 기반 TFT 소재 연구
..... 50

제4장 결론 53

[참고문헌] 55

그림 목차

그림 1.1 차세대 디스플레이 응용분야	1
그림 1.2 PM구동방식과 AM구동방식	4
그림 1.3 TMDs 물질의 종류 및 밴드갭 에너지	6
그림 2.1.1 n형과 p형 반도체	9
그림 2.1.2. p, n 접합 후 공핍영역의 형성과정	9
그림 2.1.3. (a) p, n 접합 다이오드와 순방향, (b) 역방향 바이어스 (Forward bias)에서의 에너지띠	10
그림 2.1.4 반도체 격자 간격에 따른 밴드갭 에너지	10
그림 2.1.5 수평형 LED제작 공정과 수평형 LED	13
그림 2.1.6 수직형 LED제작 공정과 수직형 LED	14
그림 2.1.7 플립칩 LED제작 공정과 플립칩 LED	15
그림 2.2.1 TFT 구성	16
그림 2.2.2 구조에 따른 TFT 종류	17
그림 2.3.1 Pixel과 PPI	19
그림 2.3.2 (a),(b)LCD의 구조 및 발광원리	23
그림 2.3.3 (a),(b) OLED의 구조 및 발광원리	23
그림 2.3.4 디스플레이 패널 구조 비교	24
그림 2.4.1 형광체의 발광원리	25
그림 2.5.1 그래핀의 기계적, 광학적 특성	26
그림 2.5.2 주기율표	27
그림 2.5.3 TMDS 원자구조	28
그림 2.5.4 MoS ₂ 의 Monolayer, Bulk 상태에서 Bandgap energy ...	29

그림 2.5.5 이황화폴리브텐의 두께별 라만 스펙트럼	29
그림 2.5.6 화학 기상 증착을 위한 실험 장치의 개략도	30
그림 2.6.1 Cluster 형성 과정	31
그림 2.6.2 Critical radius	32
그림 3.1.1 Chip design	33
그림 3.1.2 수평형 마이크로 LED array 제작 과정	34
그림 3.1.3 마이크로 LED 제작 후 이미지	34
그림 3.1.4 습식 에칭 방법에 따른 결과	35
그림 3.1.5 SiO ₂ Crack 문제 해결	35
그림 3.1.6 배선 문제 해결	36
그림 3.1.7 n, p-pad와 배선 경계면에서 나온 adhesion 문제	36
그림 3.1.8 문제 해결 전, 후 이미지	36
그림 3.2.1 투명 감광성 아크릴 제작	38
그림 3.2.2 감광성 아크릴과 무기 형광체 혼합	39
그림 3.2.3 a)Perylene bisimide 형광체, b)감광성 아크릴과 혼합	40
그림 3.2.4 Soft baking 조건별 결과	41
그림 3.2.5 Exposure 조건별 결과	41
그림 3.2.6 (a)Developer 조건별 결과, b)최종 결과	42
그림 3.2.7 Color conversion layer 구현 결과	43
그림 3.2.8 광변환 효율 개선 방안	43
그림 3.2.9 빛샘현상과 Black matrix를 통한 빛샘현상 해결	44
그림 3.2.10 Red와 Green 형광체와 혼합 후 색변환 효율	45
그림 3.2.11 형광체 적층	45
그림 3.2.12 확산제 첨가 후 Green, Red 효율	46
그림 3.2.13 감광성 Yellow pigment 제작 및 특성	47
그림 3.2.14 감광성 Yellow pigment를 Blue chip 위에 증착	48

그림 3.2.15 효율 개선 후 Color conversion layer RGB 제작결과	49
그림 3.3.1 CVD를 통한 MoS ₂ 박막을 성장시키는 방법	40
그림 3.3.2 SiO ₂ 위에서의 온도별 MoS ₂ 성장	51
그림 3.3.3 핵생성에서의 임계반지름	52
그림 3.3.4 Ti buffer layer 위에서의 온도별 MoS ₂ 성장	52

표 목차

표 1. 마이크로 LED와 LCD, OLED 특성 비교	2
표 2. 마이크로 LED를 이용한 pixel 구현 방법	3
표 3. 여러 가지 TFT 소자의 반도체 물질	3
표 4. 마이크로 LED와 다양한 발광소자들의 특성 비교	12
표 5. TFT 종류의 구조적, 전기적 특성	18
표 6. SiO ₂ 와 Ti의 표면에너지 및 녹는점	51

ABSTRACT

Study on color conversion and control technology for full color micro LED display

By Won-Hee KIM

Advisor : Prof. Min Ki Kwon, Ph.D.

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

Micro LED display is expanding rapidly in recent years because of its outstanding features such as low power consumption, nanosecond response time, long lifetime, high dynamic range, and wide color gamut. However, the high yield mass transfer process of micro LEDs from semiconductor wafer to glass substrate remains a challenge. To achieve full color micro LED displays, the most commonly used method is to grow red, green, and blue (RGB) micro LEDs on different wafers, and then assemble them into matrices on the same thin film transistor (TFT) based glass substrates through mass transfer, which requires precise alignment for each pixel. Moreover, the light emission efficiency and degradation rate of RGB micro LEDs are different, as a result, it may need complicated driving circuit to maintain the color rendering index during operation.

One approach to avoid mass transfer process is monolithic integration of RGB micro LEDs via adhesive bonding. However, the fabrication process is complicated since different semiconductor substrates are required for growing blue/green micro LEDs and red micro LED. Another simpler method utilizes

single color micro LEDs to excite the color converters, such as phosphors or quantum dots (QDs). For example, UV LED array with pixelated RGB QDs can achieve high efficiency and wide color gamut because no color filter is needed. However, for complete color down conversion, QDs with a high optical density and a relatively thick layer are required.

Much research has been carried out recently to achieve high resolution microdisplays by arranging RGB LED thin films accurately and effectively, resulting in a pixel size of under a few tens of micrometers. Currently, the most widely attempted methods for creating micro-LEDs are picking and placing a number of LED thin films without a substrate via laser lift-off (LLO). The major technical issue with this approach is acquiring all of the RGB thin film LED pixels and placing them on the display panel without any mixing pixels. Therefore, many research groups are attempting to solve these problem of transfer yield. Nevertheless, the thin film LED pixel transfer method still has a limited resolution because it depends on the pick-and-place machine accuracy rather than photolithography resolution. In short, this thin LED pixel transfer method may be suitable for 100–400 pixel per inch (PPI) level display applications, such as smart watch, TVs and mobile phones. However, higher resolution displays above 1000–2000 PPI such as head mount displays, smart glasses and pico projector, remain a challenge.

In this paper, we propose the new red and green color conversion material and lithography-based color conversion layer coating method with using monolithic blue LEDs. In addition, we propose the new growth technique of MOS₂ thin film at the low temperature below 450°C with metal buffer to use in fabrication of transparent and flexible TFT.

제1장 서론

4차 산업혁명이 도래함에 따라 SF 영화 속에서나 보았던 인간과 인공지능(AI)의 대화가 점차 현실로 다가오고 있다. 사물인터넷(IoT) 기술은 로봇을 더욱 똑똑하게 만드는 기술 중 하나로 로봇과 로봇이 서로 정보를 주고받으며 인간에게 이로운 정보를 공유하는 기술이다. 이러한 IoT 기술은 웨어러블 디바이스를 통해 더욱 진보할 수 있는데, 웨어러블 디바이스는 간편하게 몸에 장착하여 실시간으로 정보를 주고받는 컨트롤러 및 센서로 사용할 수 있기 때문이다. 또한 사람뿐 아니라 로봇에게 부착되어 로봇의 상태나 움직임에 대한 정보도 확인할 수 있어 로봇에게도 매우 필요한 장치가 된다. 따라서 2020년경에는 그림 1.1에서 제시한 바와 같이 일상생활 속에서 웨어러블, 플렉서블, 가상현실 기기들이 필수품이 될 것이라 기대되고 있다.[1-2]

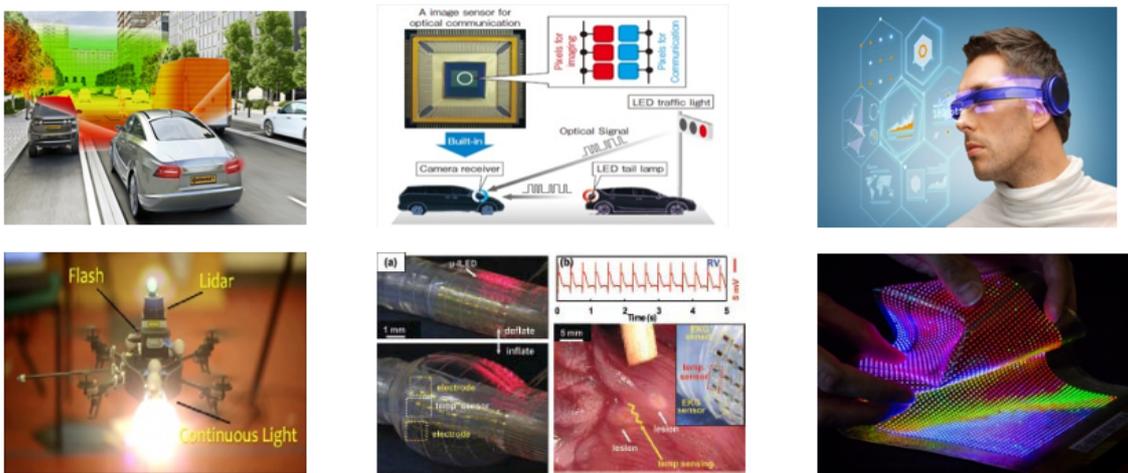


그림 1.1 차세대 디스플레이 응용분야

이러한 웨어러블, 플렉서블 응용 기기를 위해 정보를 표시해 주는 장치들은 현재 유연성이 없는 LCD에서 유기 발광 다이오드(OLED)로 대체해 가고 있다. 또한 최근 OLED의 낮은 휘도를 개선하기 위해 마이크로 LED 또한 제안되고 있다. 표 1은 차세대 디스플레이를 위한 방법들을 비교해 놓은 표이다. LCD에 비해 OLED의 비교를 쉽게 하는 방법은 백라이트의 유무라 할 수

있다. 유기체에 전기를 흘려 빛을 내는 물질인 OLED는 자발광 방식으로 백라이트가 없기 때문에 LCD에 비해 얇고, 높은 명암비, 빠른 응답속도를 가진다. 하지만 OLED는 차세대 디스플레이에 만족할만큼 밝지 않다. 밝기를 증가시키려고 하면 더 많은 전류가 또는 더 큰 픽셀이 필요하고 이로 인해 해상도가 제한되거나 전력 소비가 증가하게 된다. 또한 파란색이 상대적으로 더 밝은 OLED는 색상 균형이 좋지 않고 또한 수명도 더 짧다. 만약 화이트색을 구현할 경우 RGB 색상으로 필터링하게 되면 화이트가 66%이상이 손실이 발생하여, 매우 비효율적으로 된다. 또한 OLED 발광체는 시감도와 휘도가 낮아 야외에서 보기 힘들며 수명이 짧고 오랜시간 가동시 버닝현상으로 인한 단점도 가지고 있다.[3] 따라서 이러한 이유와 차세대 AR(Augmented Reality) 장비와 스마트워치, 웨어러블 디스플레이를 위해 더 밝고 더 효율적인 디스플레이 기술이 필요로 하는데 이에 떠오르는 기술이 마이크로 LED 이다.

	LCD	OLED	μ-LED
Energy Consumption	Medium	Medium	Very Low
Pixel density	Up to 1000 PPI (Current commercial: 500)	2500 PPI demonstrated (MicroDisplays)	Up to 5000 PPI
Brightness	< 2000 Cd/m ²	<1000 Cd/m ²	Up to 1E6 Cd/m ²
Contrast	Low to medium	High	High
Lifetime	Good	Medium	Best
Environmental stability	Good	Medium (with appropriate encapsulation)	Best
Refresh Rates	Low (ms)	High (μs)	Very high (ns)
Viewing angles	Low	High	High
Flexibility	Low	High	Medium
Maturity of technology	High	Medium	Low
Cost	Low	Medium	Medium

표 1. 마이크로 LED와 LCD, OLED 특성 비교

100 x 100 μm^2 이하 사이즈의 픽셀형 마이크로 LED는 OLED 대비 (OLED: ms) & 마이크로 LED : ns) 빠른 응답속도, 높은 휘도, 낮은 전력소모, 높은 신뢰성으로 차세대 광원으로 떠오르고 있다. 이러한 무기물 기반인 LED의 크기가 수십 μm 수준으로 작아진다면 휘어질 때 깨지는 단점을 극복할 수 있으며 OLED처럼 BLU가 필요없는 자체발광 픽셀로 사용할 수 있다. 마이크로 LED를 디스플레이의 픽셀로 이용한다면 초박형 디바이스 구현이 가능하며 패널의 크기와 형태에 구애받지 않는 특성을 이용해 유연한 곡면 TV, 스마트폰 및 웨어러블(Wearable) 스마트기기와 같은 플렉서블 디스플레이는 물론 자유로운 전사기술을 통해 초대형 공공 디스플레이, 스트레처블(Stretchable) 디스플레이로도 활용할 수 있다. 뿐만 아니라 마이크로 LED의 응답속도는 ns단위로 현존하는 발광소자 중 가장 빠르기 때문에 Augmented Reality(AR), Virtual Reality(VR)용 Head mounted Display(HMD)로도 이용할 수 있다. 또한 자체발광 픽셀로 이용하면 Real Black을 구현할 수 있어 높은 콘트라스트와 고해상도를 갖으면서도 OLED 대비 약 5배 이상의 전력 절감이 가능하다.[4]

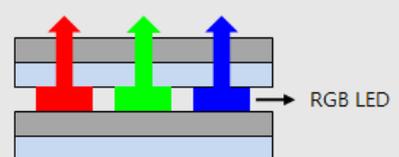
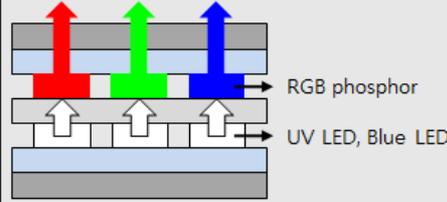
	R, G, B 개별 LED	단색 LED + 형광체
		
색재현성	◎	◎
효율	○	△
제조고정	△	◎
가격	높음	중간
장점	<ul style="list-style-type: none"> • 상용화 방식 • R,G,B chip의 특징(효율)을 최대한 활용 가능 	<ul style="list-style-type: none"> • 대형화, 고해상도 유리 • 구조가 단순하고 제조가 쉬움
단점	<ul style="list-style-type: none"> • Differential degra. • 대형화, 고해상도 어려움 • R,G,B chip 모두 개발 필요 	<ul style="list-style-type: none"> • Color conversion 후 최종 효율이 1/3, 고효율 재료 필요
응용	소형 display, 소형기판	중대형 display, 대형 기판

표2. 마이크로 LED를 이용한 pixel 구현 방법

표 2는 마이크로 LED를 이용하여 풀컬러 디스플레이의 픽셀을 제조 방법이다. 개별 단색광 LED를 제조 후 R, G, B LED의 선택적으로 전사하는 방법은 Chip 공정에서 나오는 불량이나 전사공정시 픽셀 결함 및 정렬 불량을 일으킬 수 있으며 개별칩을 각각 제작함에 따라 비용이 많이 든다. 하지만 BLU를 Blue나 White를 기반으로 색변환 기술을 이용하여 풀컬러를 구현하는 것은 공정이 매우 쉬워 비용에서도 저렴할 뿐 아니라 고해상도에 유리하고 대형 디스플레이 제작에 유리하다. 이러한 색변환 기술을 이용하는 것은 형광체라는 색변환 물질이 필요하며 Color conversion 후 최종 효율이 1/3 이상 나와야 하므로 고효율 색변환 물질의 연구가 필수적인 요소이다.



그림 1.2 PM구동방식과 AM구동방식

마이크로 LED를 이용한 풀컬러 디스플레이에서 픽셀을 제어하기 위해서는 크게 두 가지가 있다. 먼저 Passive Matrix(PM)방식인 PM구동방식은 구동회로인 Driver IC에 가로 전극과 세로 전극이 엇갈리게 놓여있는 구조로, 두 전극들이 빠르게 신호를 보내 픽셀들은 눈에 보이지 않을 정도의 빠른 속도를 가지고 정보를 나타낸다. 이러한 PM구동방식은 디스플레이가 커지고, 픽셀이 작아질수록 Scan Driver IC의 속도 유지가 어렵기 때문에 고해상도나 빠른 제어가 필요한 동영상을 표현하는데 한계가 있어 실내외용 정보전달 전광판이나 전자시계 등의 단순 정보 전달용 디스플레이에 주로 사용된다. 픽셀을 구동시키기 위한 또 다른 방법으로 Active Matrix(AM)방식인 AM구동방식이 있다. 능동형 구동이라고도 불

리는 AM구동방식은 박막트랜지스터인 Thin Film Transistor(TFT)를 이용해 픽셀 각각을 구동하는 방식으로, TFT는 각 픽셀의 On/Off 스위치와 밝기를 제어하는 역할을 한다. AM구동방식은 대면적, 고화질 영상 구현이 가능하므로 현재 TV, 스마트폰, 전광판 등 디스플레이로 널리 사용하는 LCD, OLED Display의 구동 방식으로 사용되고 있다.

이러한 픽셀을 제어하는 TFT로 응용할 수 있는 반도체로 대표하는 물질들은 표3에서 보듯이 LTPS, a-Si, Oxide Semiconductor, OTFT, Graphene Oxide, 2D material이 있다. [5]

	LTPS	a-Si	Oxide Semiconductor	OTFT	Graphene Oxide	2D materials
Structure	3D	3D	3D	3D	2D	2D
Sheet thickness (nm)		~1	2	5 ↑	1.1	0.6~0.85
Mobility (cm ² /Vs)	50~150	< 1	1~80	< 1	~200	200~900
On/Off Ratio	~10 ⁶	10 ⁶ ~10 ⁸	~10 ⁴	10 ⁸	~10	10 ⁶ ~10 ⁸
Flexibility	X	○	△	○	○	○

표 3. 여러 가지 TFT 소자의 반도체 물질

TFT의 반도체 물질의 차세대 풀컬러 투명 디스플레이에 적용하기 위해서는 전자 이동도 및 On/Off 비와 같은 전기적 특성이 높아야 하며, 얇은 박막으로 투과도가 높은 형태로 증폭 및 제어기 역할을 해야 한다. TFT는 소재에 따라 소스(Source)에서 드레인(Drain)으로 가는 전자 이동도가 결정된다. 여기서 이동도란 전계가 가해졌을 때 전하의 평균 속도를 의미한다. 전자 이동도가 빠를수록 센서의 반응속도가 빨라지기 때문에 센서에서는 더 많은 정보를 요구하여 TFT 물질은 상당히 중요하다. 이에 대표하는 물질은 비정질 실리콘(a-Si) TFT, 저온폴리실리콘(LTPS) TFT, 산화물 TFT로 세 가지가 상용화되어 있다. 표 3은 TFT 물질의 구조적, 전기적 특성을 보여준다. a-Si을 이루어진 TFT는 내부 원자 혹은 분자가 규칙적인 배열로 되어있지 않아 내부에서 전자가 쉽게 이동하지 못하여, 전자 이동도가 상대적으로 낮다. LTPS-TFT는 전자의 이동도가 a-Si TFT에 비해 100배 이상 높고, 고화질

을 낼 수 있다. 하지만, 공정과정 중 비정질 실리콘을 다결정으로 만들어주는 특수한 레이저 공정이 포함되어 단가가 높아지게 된다. 산화물 TFT는 산화물 반도체인 In-Ga-Zn-Oxygen (IGZO)를 이용하여 만든 트랜지스터이다. 고해상도를 선명하게 구현할 수 있는 장점이 있으며, a-Si과 공정과정이 비슷하여 가격 또한 저렴하다. 그렇지만 전자의 이동속도가 느려 반응속도가 느리다는 단점이 있다. 이들 모두 결정질로 되어있어, 구부림 등의 충격에 의해 쉽게 부서지기 때문에 플렉시블, 웨어러블 센서에 적용하기에 힘든 특성을 가지고 있다. 하지만 이차원 물질은 앞서 언급한 물질보다 얇아 투과도가 높고 $200\sim 900\text{cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 이동도를 가질 뿐 아니라 높은 On/Off ratio를 가지고 있어 차세대 풀컬러 투명 디스플레이의 TFT 물질로 각광 받고 있다.

최근, ‘꿈의 신소재’라 불리는 이차원 물질의 그래핀(Graphene)이 많은 관심을 받고 있다. 그래핀은 열적, 기계적, 광학적으로 우수한 특성을 가지고 있다.[6] $200\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 높은 전자 이동도를 가져 전기적 특성 또한 뛰어나다.[7-8] 하지만 순수한 그래핀은 에너지 밴드갭(Band-gap)을 가지고 있지 않고 금속의 성질을 띄고 있어 전계소자(Field effect Transistor)에 적용하기에 한계를 지니고 있다.

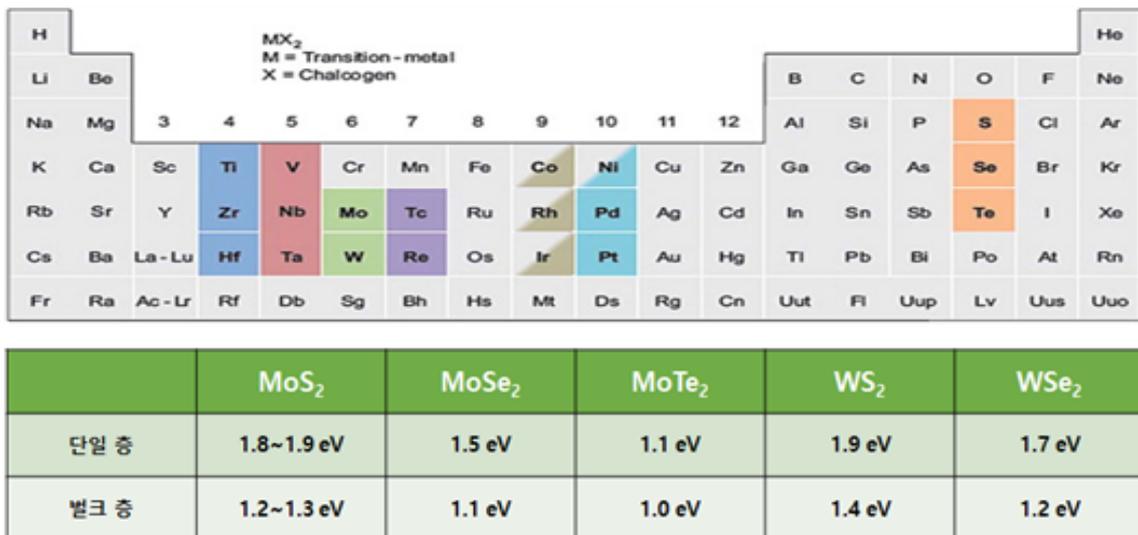


그림 1.3 TMDs 물질의 종류 및 밴드갭 에너지

그에 따라 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 및 WSe_2 와 같은 다양한 Transition Metal Dichalcogenides(TMD)는 그래핀과 같이 얇고 투명하며 뛰어난 탄성을 가지고 있을 뿐만 아니라 고유특성으로 인해 광범위하게 연구되고 있다. 그림 1.3는 TMDs 물질의 종류 및 밴드갭 에너지이다. 이러한 TMDs 물질들은 가시광선영역의 밴드갭을 가지고 있으며, 이차원 물질로써 두께가 매우 얇기 때문에 연성이 있어 유연하며, 두께에 비해 높은 광 흡수율을 가지고 있고, 전자-정공 쌍 (엑시톤 ;exciton) 결합에너지를 가지고 있어 특별한 광학적 성질을 지니고 있다. 이차원 물질은 원자층의 두께를 가지고 있으며, 층 내에서 원자는 강한 공유결합을 하고 층간에는 약한 반데르발스 인력(Van der Waals)으로 결합된 층상 구조를 가져 기계적 박리(mechanical exfoliation) 방법으로 쉽게 단층을 분리할 수 있다. 이를 다양한 기판에 전사가 가능하다. 그 중 이황화 몰리브덴 (MoS_2)은 벌크 형태에서 ~ 1.2 eV의 에너지 갭을 갖는 간접 밴드갭 반도체이다. 하지만 흥미롭게도, MoS_2 는 두께가 얇아짐에 따라 양자 구속으로 단일층일 때는 1.9 eV의 직접 밴드갭을 가지며 $10^6 \sim 10^8$ 의 뛰어난 On/Off 비, 약 $200 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 의 높은 전자 이동도를 갖는다. 이러한 MoS_2 특성으로 TFT와 포토 다이오드와 같은 광전자 소자로서 응용이 가능하다.[9]

CVD (chemical vapor deposition) 기술은 대면적 증착, 두께 제어가 가능한 고품질 MoS_2 층의 성장이 가능하다. 그러나, MoS_2 막은 고온에서($700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$) 성장하기 때문에 소자 위에서 바로 성장하는 것이 아닌 절연 기판상에서 얻는게 일반적이다. 하지만 절연 기판상에 성장된 MoS_2 를 제어 소자로 제조하기 위해서는 전사 과정이 필요하게 되는데, 이 전사 과정에서 MoS_2 박막은 전기적 성질이나 광학적 성질을 변형시켜 효율이 감소한다.[10-12] 따라서 전사과정에 나오는 손상을 줄이는 연구가 필수적인 요소이다.

따라서 본 연구에서는 차세대 풀컬러 디스플레이를 위해 새로운 색변환 소재 및 색변환 기술을 탐구하고 또한 이 색변환된 풀컬러 LED 제어를 위해 직접 구동이 가능한 TFT 용 이차원 MoS_2 소자의 유리기판 직접 성장 방법에 대해서 연구하였다.

제2장 이론적 고찰

제1절 LED(Light Emitting Diode)의 개요

1. LED의 발광원리

반도체 물질은 온도, 전류, 전압 등 여러 환경에 의해 부도체, 반도체, 전도체의 세가지 종류의 성격을 가진 물질이다. 반도체 물질로는 단일원자로 구성된 반도체 즉, 진성 반도체에서는 주로 실리콘과 게르마늄을 사용하고 화합물 반도체는 이원계 화합물로 3족 5족을 주로 쓰이며 더불어 삼원계, 사원계 화합물을 특별한 응용을 위해 만들어지기도 한다.

이 반도체 물질에 적절한 불순물을 섞어 전공의 농도가 높은 p형 반도체와 전자의 농도가 높은 n형 반도체를 만들 수 있다. 실리콘을 예로 실리콘 원자 최외각에는 4개의 전자를 가지는 4족 원소이다. 여기서 최외각 전자들은 서로 이웃하는 전자와 결합을 통해 결정을 이루게 되는데 이러한 결합을 공유 결합이라고 한다. 순수한 실리콘은 이러한 최외각 전자가 모두 공유 결합에 참여하기 때문에 외부에서 전압을 걸어도 전류가 흐르지 않는다. 이러한 실리콘 구조에서 p형 반도체를 만들기 위해 최외각 전자가 3개인 3족인 원소를 첨가하게 된다. 최외각 전자가 3개가 들어가므로 실리콘 최외각 전자 1개는 공유 결합을 참여하지 못하고 전자가 비어있는 전공이 생기게 된다. 이때 전압을 인가해주면 주위의 전자가 전공의 자리를 채우면서 전공의 위치는 계속 이동하게 되므로 p형 반도체에서는 전공을 통해 전류가 흐르게 된다. 반대로 n형 반도체에서는 5개의 최외각 전자를 가지는 5족 원소를 첨가한다. 이때 공유 결합을 모두 이루어지게 되어 하나의 전자가 결합 주변의 자유 영역에서 이동하게 된다.(그림 2.1.1)

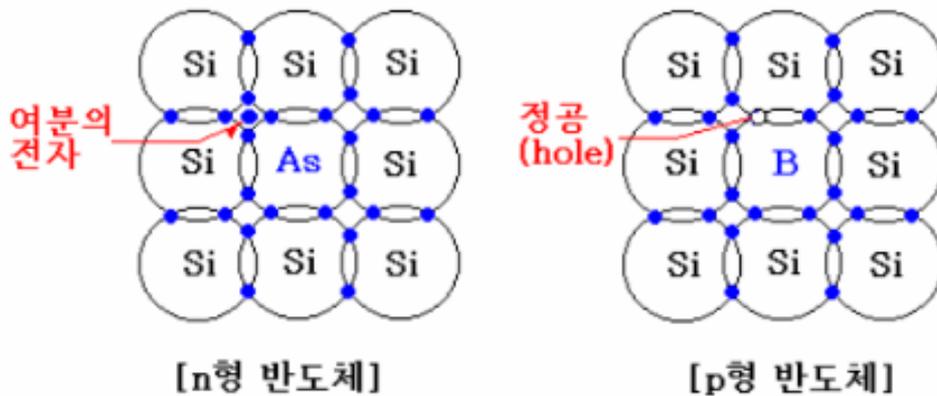


그림 2.1.1. n형과 p형 반도체

LED(Light Emitting Diode)는 앞서 설명한 p형 반도체와 n형 반도체의 접합 구조이다. 접합 시 n형 내부의 자유 영역에 존재하는 전자들이 상대적으로 전공이 많은 p형 쪽으로 확산을 통해 이동하려고 하고 p형 전공도 마찬가지로 n형으로 확산을 통해 이동하며 중화된다. 이러한 확산은 일정 시간이 지나면 p형에는 -전하가 n형에는 +전하가 발생되어 더 이상 확산으로 인한 중화작용을 저지하는데 이때 서로의 반대되는 전하에 의한 전위차가 생기며 전위장벽이 생긴다. 이로 인한 결핍층을 공핍층이라고 하며 접합 부분의 전자와 전공의 이동이 없어지는데 이를 열적 평형 상태라고 한다.(그림 2.1.2)

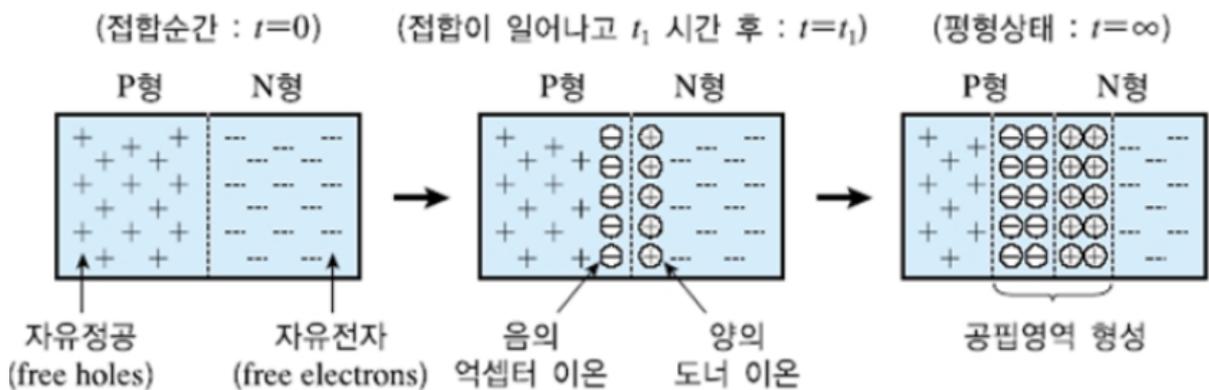


그림 2.1.2. p, n 접합 후 공핍영역의 형성과정

열적 평형 상태일 때 전압을 인가하게 된다면 전자와 전공의 확산과 전계의 균형을 깨트리게 된다. 순방향으로 p형에 +전압을 n형에는 -전압을 가해주게 되면 공핍층의 전위와 극성이 반대로 되므로 전위장벽이 낮아지고 공핍영역도 좁아지면서 p형의 전공과 n형의 전자는 접합면을 통해 이동이 가능해

지고 이러한 이동으로 전류가 흐를 수 있게 된다. 반대로 역방향으로 p형에 -전압을 n형에는 +전압을 가해주게 되면 각 반도체의 전공과 전자는 접합 부분이 아닌 반대쪽으로 이끌려 가게 되면서 전위장벽이 높아지고 공핍영역이 넓어지면서 전자와 전공의 흐름이 중단되므로 전류가 흐르지 않게 된다. (그림 2.1.3)

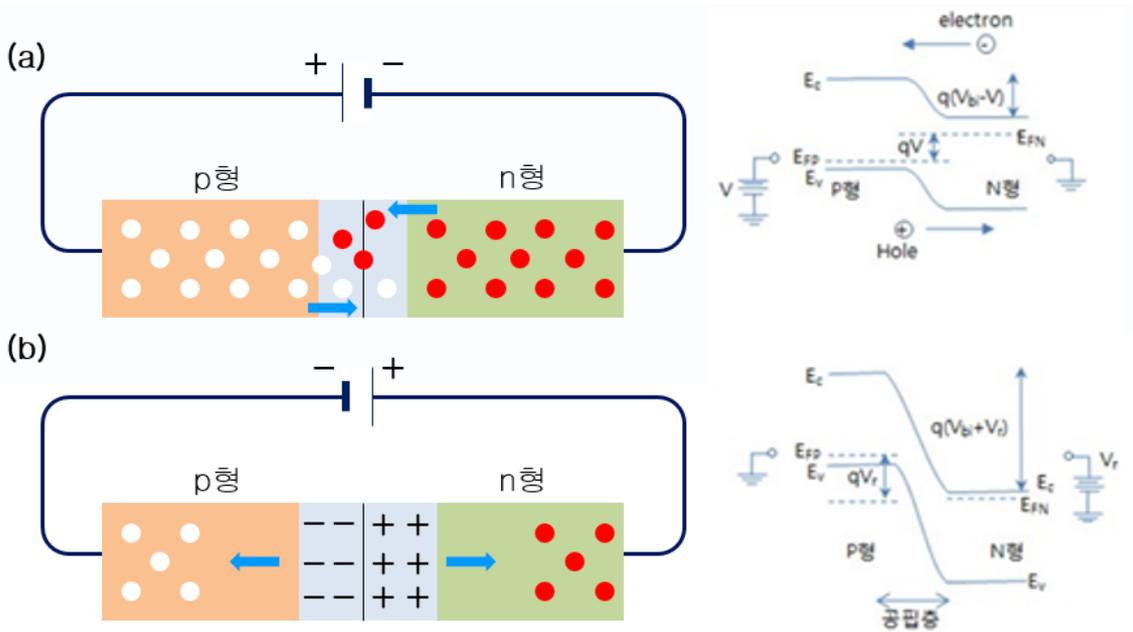


그림 2.1.3. (a) p, n 접합 다이오드와 순방향, (b) 역방향 바이어스(Forward bias)에서의 에너지띠

이때 순방향 전압을 인가 시 p형의 전공과 n형의 전자가 결합하면서 빛이 발생한다. 이 LED에서 방출하는 빛의 파장은 LED 소재로 사용되는 물질의 밴드갭 에너지(Bandgap Energy)에 의해 결정된다.

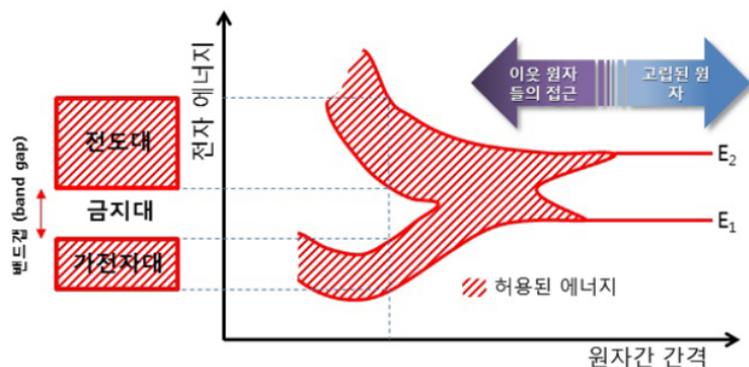


그림 2.1.4 반도체 격자 간격에 따른 밴드갭 에너지

그림 2.1.4 는 반도체의 격자 간격에 따른 밴드갭 에너지를 나타낸다. E_c 는 전자가 자유롭게 이동할 수 있는 전도대(Conduction Band)의 가장 낮은 준위를 뜻하고 E_v (Valence Band)는 전자가 양성자에 속박되어 이동하지 못하는 가전자대의 가장 높은 에너지 준위를 뜻한다. 이 때 밴드갭은 전자의 존재가 허용되지 않는 에너지 준위를 뜻한다. 전도대에 있는 전자가 가전자대로 이동하기 위해서는 밴드갭을 뛰어넘어야 하고 이 과정에서 에너지 보존법칙에 따라 밴드갭 에너지 만큼의 에너지가 빛 에너지로 변환되므로 이 밴드갭의 크기에 따라 LED는 다른 파장의 빛을 내게 되는 것이다.(식 1)

식 2 에서 알 수 있듯이 밴드갭 에너지(E_g)는 빛의 파장(λ_g)과 반비례 관계에 있으므로 반도체의 격자 간격이 클수록 밴드갭 에너지는 작아지고, 파장은 커진다는 것을 이론적으로 확인할 수 있다.

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_g \quad (\text{식 1})$$

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24\mu\text{m} \cdot \text{eV}}{E_g} \quad (\text{식 2})$$

2. μ -LED(Micro Light Emitting Diode)

최근 가장 주목 받는 OLED는 기본 LCD에 비해 자체발광 특성, 빠른 응답 속도, 명암비 및 전력 효율에서 우수한 장점을 가지고 있다. 기존 LCD는 Back-light에서 나온 빛이 도광판-확산판-편광판-액정-컬러필터를 통과해서 작동하는 수방광 형태이지만 OLED의 경우 컬러필터가 필요 없는 유기발광체가 자발광으로써 사용된다. 비록 OLED는 차세대 디스플레이로 주목받았지만 밝기가 충분히 만족할 만큼 밝지 않다. 밝기를 증가시키려고 하면 더 많은 전류가 또는 더 큰 픽셀이 필요하고 이로 인해 해상도가 제한되거나 전력 소비가 증가하게 된다. 파란색을 더 강하게 한 OLED는 색상균형도 좋지 않고 수명도 더 짧다. 만약 화이트색을 구현할 경우 RGB

색상으로 필터링하게 되면 화이트가 66%이상이 손실이 발생하여, 매우 비효율적으로 된다. 이러한 이유로 차세대 AR(Augmented Reality) 장비와 스마트워치, 웨어러블 디스플레이를 위해 더 밝고 더 효율적인 디스플레이 기술이 요구되며 이에 떠오르는 기술이 마이크로 LED 이다.

Technology	Liquid crystal	Organic LED	III-N uLED	Digital light processing	Laser beam steering
Mechanism	Backlight/LED	Self-emissive	Self-emissive	Backlight/LED	Backlight/LD
Luminous efficacy	Medium	Low	High	High	High
Luminance (cd/m ²)	3000 (full color) ~10 ⁴ (green)	1500 (full color) ~10 ³ (yellow)	~10 ⁵ (full color) ~10 ⁷ (blue/green)	~1000 (full color)	~1000 (full color)
Contrast ratio	200:1(intrinsic)	Very high > 10,000:1	Very high > 10,000:1	High	High
Response time	ms	μs	ns	ms	ms
Operating temperature	0 to 60℃	-50 to 70℃	-100 to 120℃	To be determined	To be determined
Shock Low resistance	Medium	High	Medium	Medium	
Lifetime	Medium	Medium	Long	Medium (limited by MEMS)	Short (limited by laser diodes)
Cost	Low	Low	Low	High	High

표 4. 마이크로 LED와 다양한 발광소자들의 특성 비교

마이크로 LED는 위에서 소개한 기존 LED와 동일한 구조와 발광원리를 가지고 있지만 크기가 100 마이크로 이하의 초소형 LED chip을 의미한다. 마이크로 LED는 응답 속도가 빨라 동화상 재생 시 잔상이 거의 없고, 자체발광으로 백라이트가 필요하지 않으며, 얇고 가벼운 디스플레이의 구현이 가능하고 고명암비로 선명한 화질 구현의 장점이 있다. 뿐만 아니라 높은 휘도 특성과 대형화의 용이함, 저전력 특성을 가진다. 또한 무기물의 특성상 일반 LED는 휘어지면 깨지지만 마이크로 LED는 크기가 매우 작아 휘어져도 깨지거나 금이 가지 않는다.

3. μ -LED(Micro Light Emitting Diode) 구조

일반적으로 LED는 Si 도핑 된 n-GaN 층, 5주기의 비 도핑 된 InGaN 우물 및 비 도핑 된 GaN 장벽으로 구성된 분자 양자 우물 (MQW) 활성층 및 Mg 도핑 p-GaN 순으로 적층되어있는 Epi(에피)를 가공하여 제작한다. 마이크로 LED는 p-GaN의 면적을 가로, 세로 100 μm 이하로 에피를 가공한 것을 말하고 기본 공정은 LED와 같지만 기판의 전사공정을 하기 위해 픽셀로 사용하기 위해 개별 chip으로 분리하는 공정인 Isolation이 필수적이다.

가장 널리 사용되는 수평형 마이크로 LED의 경우 에피(그림 2.1.5 a)에 n-type 전극 접촉을 위한 mesa 공정(그림 2.1.5 b) 후, 개별 chip으로 분리하기 위해 isolation(그림 2.1.5 c)한다. 이후 균일한 전류 분포를 위한 투명전극을 p-GaN위에 증착(그림 2.1.5 d)하고 전류 주입을 위한 n,p-type 패드를 증착(그림 2.1.5 e)한다.[13]

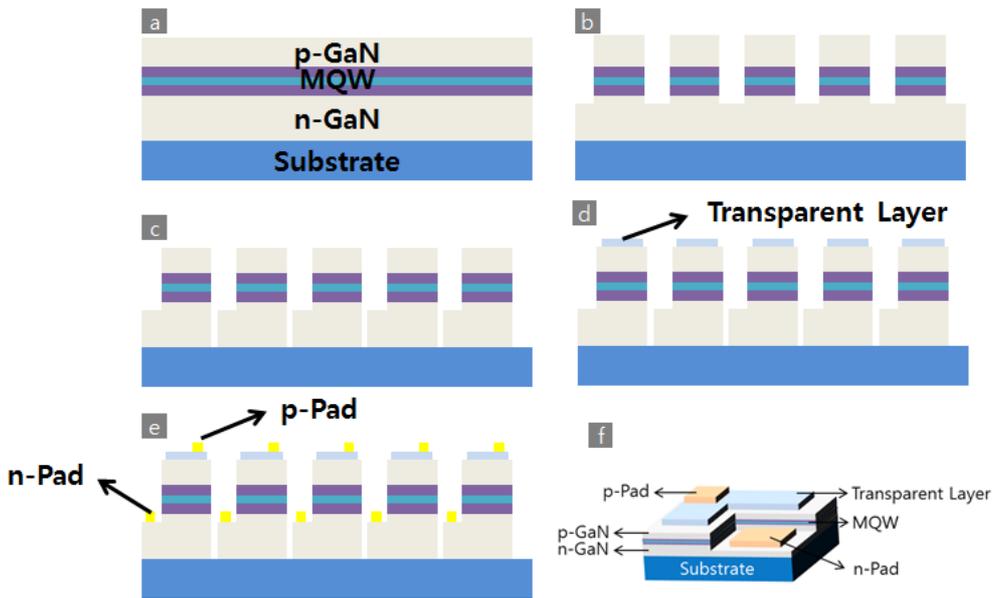


그림 2.1.5 수평형 LED제작 공정과 수평형 LED

수직형 LED의 경우 절연 기판에 성장시킨 에피(그림 2.1.6 a)에 chip 분리를 위한 isolation 공정(그림 2.1.6 b) 후 Mirror metal-Metal 기판 위에 전사 후 절연 기판을 분리시킨다.(그림 2.1.6 c) 이후 균일한 전류 분포를 위한 투명전극을 n-GaN 위에 증착(그림 2.1.6 d)하고 n-type 패드 전극을 증착(그림 2.1.6 e)한다.[14]

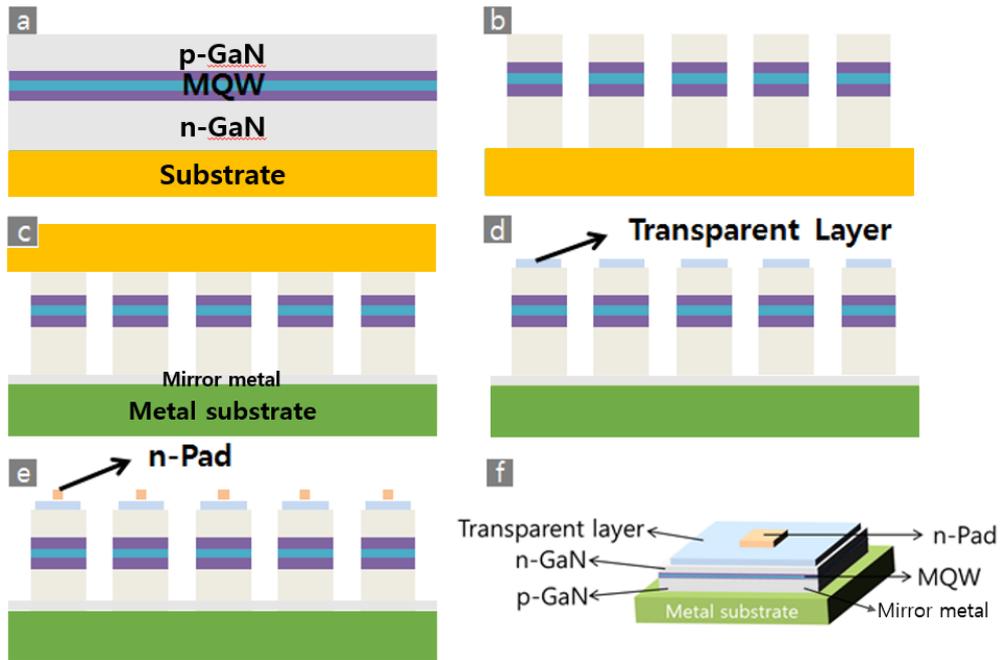


그림 2.1.6 수직형 LED제작 공정과 수직형 LED

Flip chip LED는 수평형 LED공정과 매우 유사하다. 먼저 에피(그림 2.1.7 a)에 n-type 전극 집착을 위한 mesa 공정(그림 2.1.7 b) 후, 개별 chip으로 분리하기 위해 isolation(그림 2.1.7 c)한다. 이후 반사도가 높은 p 패드 전극을 증착(그림 2.1.7 d)하고 기판 쪽으로 빛이 나는 Flip chip 구조의 특성에 따라 n-type 패드 전극을 p-type 패드 전극 높이만큼 증착(그림 2.1.7 e)한다. 배선 위에 증착할 때 전류의 단락을 방지하기 위해 전극을 제외한 chip 전체를 passivation(그림 2.1.7 f)하고, 새로운 기판에 형성된 배선과 LED의 전극이 잘 붙을 수 있도록 솔더 범프를 형성(그림 2.1.7 g)한다. 마지막으로 새로운 기판에 형성된 배선과 LED 전극을 접합(그림 2.1.7 h)한다.

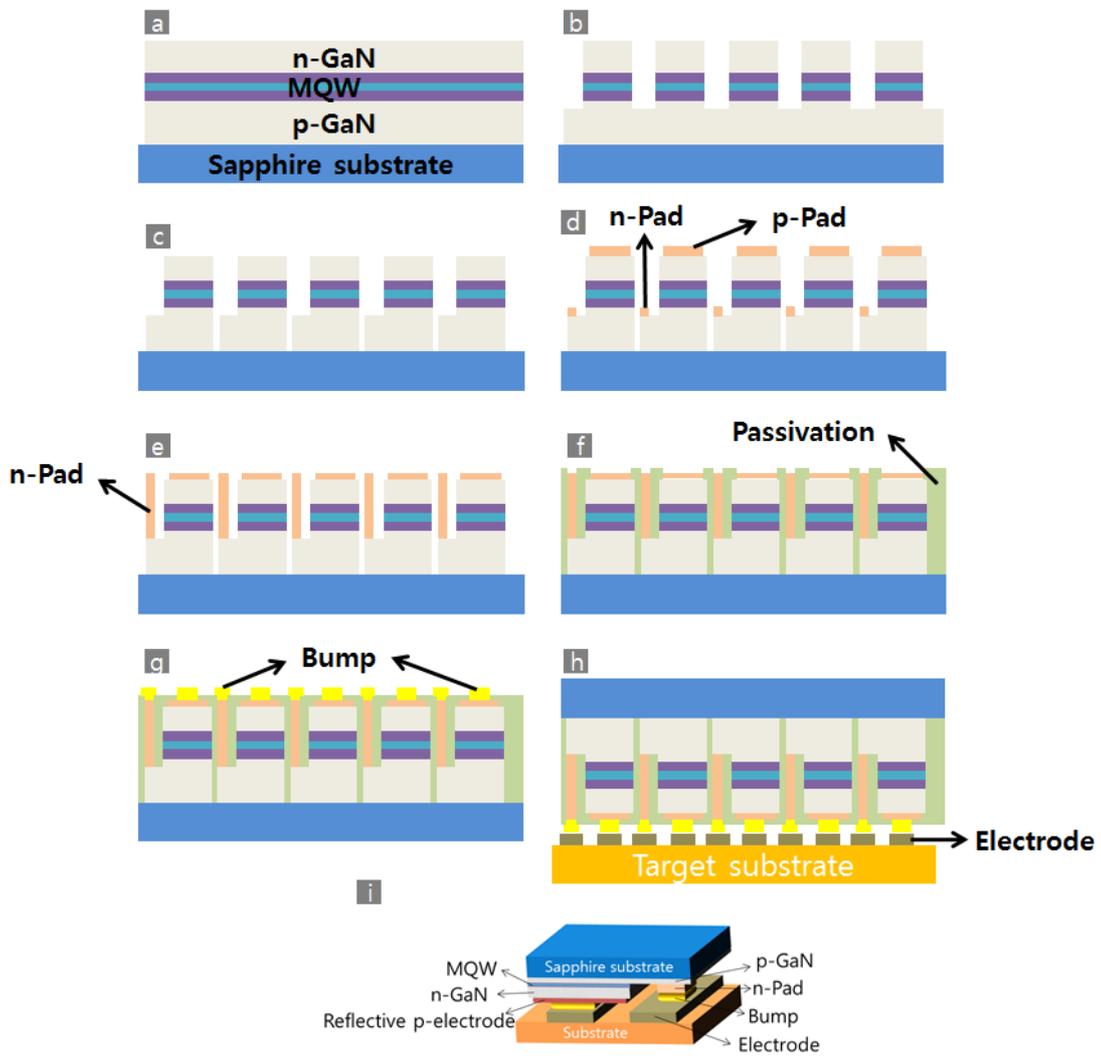


그림 2.1.7 Flip chip LED제작 공정과 Flip chip LED

제2절 TFT(Thin Film Transistor)

1. TFT의 원리

박막트랜지스터(TFT)란 한마디로 점 하나를 켜고 끄는 스위치로서 LCD 모니터에서 전기신호를 증폭하는 트랜지스터 대신하여 트랜지스터와 똑같은 역할을 하는 TFT 전극을 아주 가느다란 막 형태로 만든 것을 말한다.

박막 트랜지스터는 전계효과 트랜지스터의 한 종류로 얇은 MOSFET의 구조와 비슷하지만 유리 기판에 형성된다. 그림 2.2.1는 TFT 구조 모식도이다. 그림 2.2.1와 같이 활성층으로 반도체를 다루고 있어, 평상시에는 전류가 흐르지 않고 게이트에 순방향전압, 즉 전류(+)가 흐르면 유전체를 중심으로 축전기와 같은 효과가 발생하여 유전체를 중심으로 반도체들은 유전분극이 일어난다. 따라서 게이트의 반대쪽에는 전자에 의해 (-) 극이 형성되고, 드레인(drain)쪽에서 전압이 발생하면 소스(source)에서부터 전자가 드레인으로 이동할 수 있게 된다. 즉, 역방향전압으로 전류가 흐르게 된다. TFT가 일반적인 FET와 다른 점은 반전 층을 형성하지 않고 역방향으로 전류가 흐르는 특징을 가져 문턱전압이라는 의미가 없고 반전 층이 아닌 축전 층을 형성하여 전류를 조절할 수 있다. TFT는 대면적으로 제작할 수 있어 디스플레이, 레이저프린터, 휴대폰 카메라 등의 이미지센서로 개발되는데 사용되고 있다.

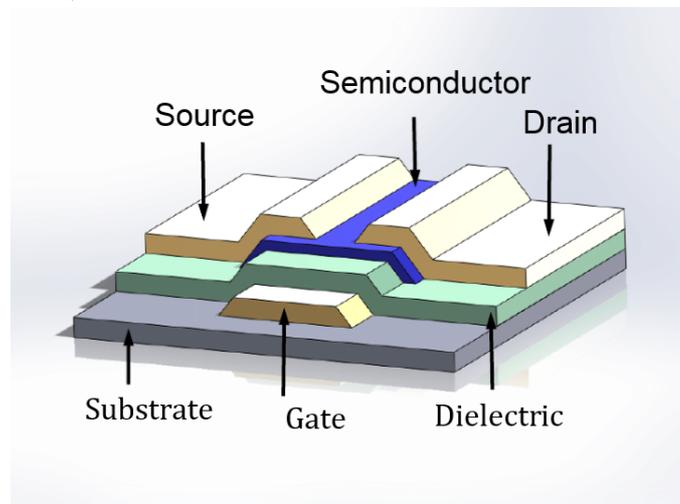


그림 2.2.1 TFT 기본 구성

2. 구조 및 물질에 따른 TFT 종류

TFT는 구조에 따라 크게 Staggered, Coplanar, Inverted Staggered, Inverted coplanar 4가지로 나눈다.(그림 2.2.2) Staggered 형 TFT는 소스-드레인 전극이 기판 위에 형성되고 반도체, 절연체, 게이트 순으로 제작된다. 반도체층 위에 주로 플라즈마 공정에 의해 절연체를 제작하기 때문에 반도체층 계면에 결함이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다. Coplanar형 박막트랜지스터는 반도체 위에 절연체, 게이트 전극 및 소스-드레인 전극 순으로 제작된다. 전극이 반도체 한쪽에 위치해 있다. Inverted Staggered 형 박막트랜지스터는 소스-드레인 전극이 반도체보다 위에 위치하며 일반적으로 Inverted Coplanar형보다 높은 이동도를 가지고 있어 픽셀의 반응이 가장 좋아 일반적으로 활용되고 있다. Inverted Coplanar형 박막트랜지스터는 소스-드레인 전극이 반도체 박막과 같은 평면에 위치하고 있다. 이는 반도체 층을 형성하기 전에 공정기술을 통해서 소스-드레인 전극을 정밀하게 형상화 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

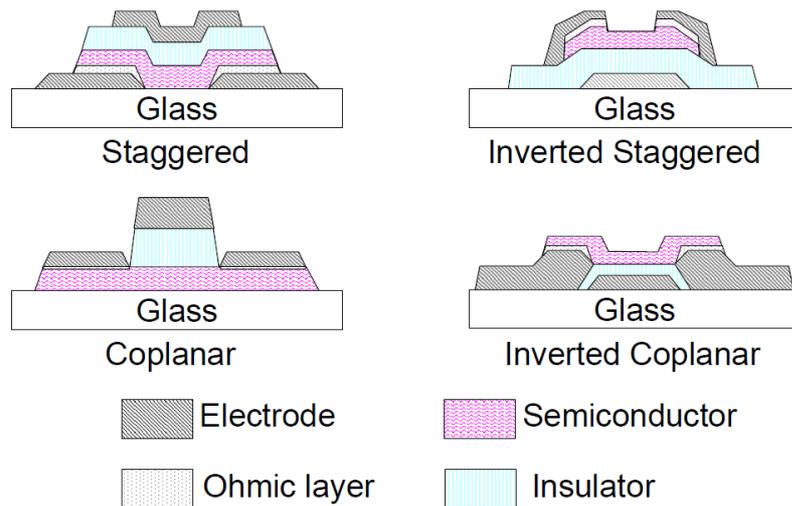


그림2.2.2 구조에 따른 TFT 종류

TFT 구조에서 중간에 비정질 실리콘(a-Si)층이 있는데 이 층은 Source와 Drain 전극 사이에 전류를 흘러주게 하는 채널을 형성하는 층입니다. 이 채널을 형성하는 층의 물질을 어떤 것을 쓰느냐에 따라 종류가 a-Si, Oxide, LTPS 세가지로 나뉘게 된다.

처음 개발 된 것은 비정질 실리콘(a-Si) TFT로서 유리 기판에서도 증착할 수 있는 온도를 최고의 장점으로 삼아 LCD의 발전과 함께 a-Si TFT도 발전해왔다. 그러나 비정질 실리콘 층의 두께 증가에 따른 누설 전류의 증가가 디스플레이 화질을 저하시키며 디스플레이 발전이 고해상도와 대면적화가 동시에 이루어지게 되고 스마트폰 시장이 급격히 커지면서 안정성과 전자의 이동성(Mobility)이 작은 단점이 있던 a-Si으로는 활용이 어려워지게 되어 저온폴리실리콘(LTP, Low Temperature Poly-Si) TFT가 등장하게 되었다.

a-Si에 레이저 결정화 작업을 하면 안정성과 이동성이 대폭 높아지는 poly-Si으로 바뀌는데 이를 이용하여 TFT를 만들게 되었다. 저온폴리실리콘은 안정성과 이동성이 아주 좋지만 공정 단계가 많아지는 문제와 OLED, Flexible, Curved display가 요구되면서 Si 계열 대신에 산화물을 쓰는 산화물 TFT가 개발되었다.

기존 반도체의 한계를 극복하기 위한 전이 금속 디칼코제나이드 (TMDs) 물질은 그래핀(graphene)과 유사한 이차원 물질은 앞서 언급한 물질보다 얇아 투과도가 높고 $200\sim 900\text{cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 이동도를 가질 뿐 아니라 높은 On/Off ratio를 가지고 있어 차세대 풀컬러 투명 디스플레이의 TFT 물질로 각광받고 있다.(표 3)

제3절 풀컬러 디스플레이 구현

1. Pixel과 Display 구동

컴퓨터나 모니터 등 모든 디지털 이미지를 자세히 들여다 보거나 크게 확대하면, 그림의 경계선들이 연속된 곡선이 아닌 여러 작은 사각형이 붙어있다. 여기서 전체 디지털 이미지를 만드는데 가장 작은 사각형이 빨강(Red), 녹색(Green), 청색(Blue)의 서브 픽셀로 이루어져 있는데 이를 픽셀(Pixel)이라고 한다.

이 픽셀의 수가 많을수록 고해상도의 선명한 이미지가 표현이 가능하다. 이는 같은 디스플레이 크기 안에 픽셀 수가 많이 들어 있을수록 이미지가 더 선명하고 곡선표현 또한 정교해지기 때문이다. 이 픽셀이 화면 안에 몇 개나 포함되는지를 의미하는게 디스플레이 해상도라고 한다. 일반적으로 가로세로 픽셀 수를 곱한 형태로 표현한다. 이 해상도의 단위는 PPI(Pixel Per Inch)로서 1인치 안에 들어 있는 픽셀 수를 의미하며 PPI가 높을수록 정교한 이미지를 표현이 가능하다.(그림 2.3.1)

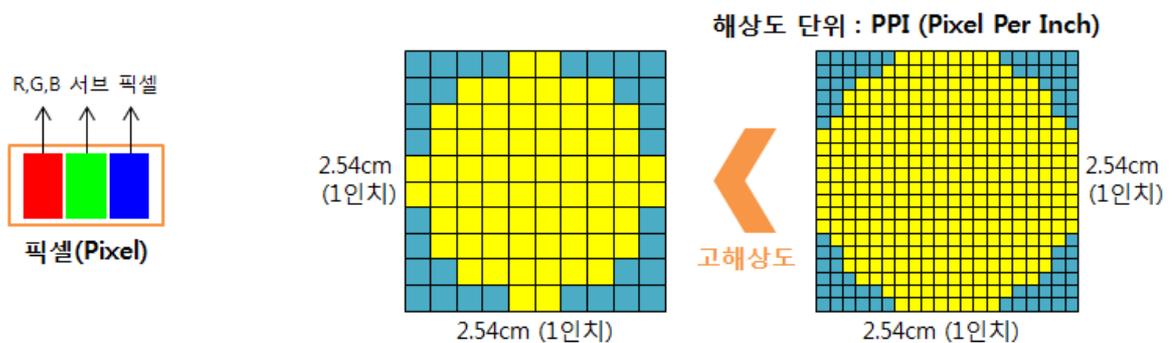


그림 2.3.1 Pixel과 PPI

디스플레이는 전기적 신호변환기를 통해 빛으로 전환하여 스크린상에 이미지가 생성되도록 하는 전기적 디바이스이다. 디스플레이를 구동시키기 위해 필요한 Pixel을 선택하여야 한다. Pixel을 선택하는 방법을 Addressing이라고 하는데 크게 4가지 방법이 있다. 첫 번째는 Direct

Addressing으로서 전원으로부터 나온 전선이 각 픽셀에 연결되어 하나하나 제어하는 방식으로 주로 계산기나 엘리베이터에 사용된다. 두 번째는 Matrix Addressing으로서 전극을 행과 열 형태로 배열하여 교차부분에 픽셀을 배치해서 전압차를 가해 픽셀을 구동시킨다. 세 번째는 Grid Addressing으로 음극에서 내보낸 열전자가 그리드전극으로 가속화되어 형광체에 부딪혀 빛을 내는 방식, 네 번째는 SCAN Addressing으로 형광물질이 칠해진 유리면에 음극 전자가 충돌하며 빛을 내는 방식으로 CRT, 브라운관 TV에 활용된다. 다양한 Addressing 방식 중 과거 디스플레이에서 표현할 수 없었던 정보량의 한계를 극복하여 현재 사용하는 방법이 Matrix Addressing이다.

Matrix Addressing 방식에도 두 가지 방식이 존재한다.(그림 1.2) 우선 Passive Matrix(PM)방식으로서 구동회로인 Driver IC에 가로 전극과 세로 전극이 엇갈리게 놓여있는 구조로, 두 개의 전극이 겹쳐진 부분에 한 개의 픽셀이 위치한다. 이때, 하나의 구동회로는 Scan 전극으로 각 라인을 순차적으로 선택하는 역할을 하고, 나머지 하나의 구동회로는 Data 전극으로 정보를 넣을 픽셀을 선택하는 역할을 한다. 가로, 세로 전극들이 빠르게 움직이며 픽셀들은 눈에 보이지 않을 정도의 빠른 속도를 가지고 정보를 나타낸다. 하지만 PM구동방식은 각각의 순간 순간의 밝기에 의존하게 되고 Scan전극이 증가하면 진행 시간 또한 증가하여 소비전력이 커질 뿐 아니라 색의 대비가 뚜렷하기 위해서는 Pixel 수를 증가시켜야 하는데 증가도는 Pixel 수만큼 Data 전극과 Scan 전극도 증가하므로 이러한 밀도증가로 전극간 간격도 줄어들어 전기적 간섭으로 인한 구동되지 말아야 할 Pixel이 구동되는 Crosstalk 현상이 나타나기도 한다. 이 때문에 디스플레이가 커지고, 픽셀이 작아질수록 고해상도나 빠른 제어가 필요한 동영상 표현하는데 PM구동방식은 한계가 있어 실내외용 정보전달 전광판이나 전자시계 등의 단순 정보 전달용 디스플레이에 주로 사용된다. 픽셀을 구동시키기 위한 또 다른 방법으로 Active Matrix(AM)방식인 AM구동방식이 있다. 능동형 구동이라고도 불리는 AM구동방식은 박막트랜지스터인 Thin Film Transistor(TFT)를 이용해

픽셀 각각을 구동하는 방식으로, TFT와 Storage Capacitor(저장 커패시터)를 이용한다. TFT는 on/off를 제어하는 스위치 역할을 하고, 저장 커패시터는 프레임에 들어온 전압을 유지시키는 역할을 하며 신호를 저장함으로써 픽셀이 일정한 빛을 내게 한다. AM구동방식은 대면적, 고화질 영상 구현이 가능하므로 현재 TV, 스마트폰, 전광판 등 디스플레이로 널리 사용하는 LCD, OLED Display의 구동으로 사용되고 있다.

2. LED를 이용한 Pixel 구현 방법

마이크로 LED를 디스플레이의 픽셀로 이용하기 위한 방법으로는 크게 두 가지가 있다. 첫 번째는 적색, 녹색, 청색 각각 LED를 서브픽셀로 사용하는 구조와, Back light를 이용하여 Color filter 또는 색변환 물질을 사용하는 방식이다.(표 2)

먼저 R, G, B 개별로 서브픽셀로 사용하는 경우 R, G, B 각각의 Chip의 색과 효율 등 사전에 제작된 chip 공정에 따라 LED 특성을 최대한 활용할 수 있어 색 재현성과 효율이 높지만, R, G, B chip 각각 개별로 공정을 하므로 가격이 높아 단가가 높아지며 제조 공정 또한 복잡하다는 단점이 있다.

두 번째로는 Back light로 UV LED, Blue LED 의 단일 Chip을 이용함으로써 Color filter 또는 R, G, B 색변환 물질을 사용하는 경우이다. 이 방식은 대형화, 고해상도에 유리하고 구조가 단순하며 제조 방법이 간단하다. 하지만 Color filter 에 의한 흡수나 Stoke-shife 에 의해 색변환 이후 효율이 낮아지는 문제가 있다. 특히, Black light에 비해 스펙트럼 차이가 가장 많이 나는 적색 형광체의 경우 효율이 낮다.

3. 디스플레이 구조

디스플레이는 과거 CRT(Cathode Ray Tube), 우리들에게는 브라운관, 음극선관이라고 불렀던 디스플레이를 시작으로 기본적인 원리는 CRT와

비슷하나 CRT의 화소를 보완한 FED(Field Emission Diode), 두 유리판 사이에 형광체를 넣고 전압을 주어 눈에 보이게 발광시키는 원리로 만들어진 PDP(Plasma Display Panel) 그 후 현재 액정을 전면 배치하여 백라이트의 빛을 차단하여 나타내는 LCD(Liquid Crystal Display)와 자체발광특성을 가진 유기물 LED를 이용한 OLED(Organic Light Emitting Diode) 까지 디스플레이는 정보화 시대를 살아가는 우리들에게 핵심 연구분야이며 현재도 지속적으로 연구 및 발전중이다.

현재 디스플레이로서 가장 많이 상용화 되어있는 LCD와 OLED가 있다. LCD는 Liquid Crystal Display 약자로 액정을 사용하여 화면을 표시하는 디스플레이이다. LCD의 구동방식은 두 개의 편광판 사이에 액정을 넣고, 액정을 움직여 빛의 통과여부를 결정짓는 원리를 이용한다. LCD 액정은 원래 불규칙적인 액체상태이나 압력이나 전기 신호를 가하면 규칙적인 결정상태를 띄게 된다. 그렇게 결정상태가 되면 빛이 통과하지 못해서 어둡게 보이고, 전기 신호가 가해지지 않는 부분은 결정상태가 아닌 부분은 빛이 통과하여 밝게 된다. 이때 편광판이 사용되는데 편광판은 여러 방향으로 퍼지는 빛을 단방향으로 모아 통과시킨다. 그리고 편광판 사이의 액정이 빛의 방향을 90°만큼 바꿔주면 손실 없이 다음 편광판을 통과할 수 있게 된다. 그림 2.2.3(a)에서 편광판을 통해 단방향으로 바뀐 빛이 Glass사이의 액정을 통해 90°로 방향을 틀어 다음 편광판을 통과해 빛을 내는 모습이다. 반면 그림 2.2.3(b)는 액정에서 빛의 방향을 바꿔주지 않아, 방향이 90°다른 다음 편광판에서 빛이 막혀 나오지 않는 모습이다. 방향이 다른 두 편광판 사이에서 액정이 빛의 방향을 어떻게 조절하느냐에 따라 화면에 빛이 나오기도, 나오지 않기도 한다. 우리가 보는 컬러 디스플레이를 위해서는 LCD패널을 픽셀 하나마다 RGB 3개의 독립된 액정 블록을 위치시키고 그 밑에 백라이트를 깔 다음 액정 위에 다시 RGB 컬러필터를 씌운다. 원래 백라이트와 액정만 있으면 단순히 흑백밖에 표현하지 못 하지만, 컬러필터를 추가함으로써 RGB 색을 표현할 수 있다. 이렇게 원하는 색을 표현하고 싶을 때 다른 색의 액정 블록에만 전압을 가해서 백라이트가 통과하지 못하게 하면 된다. 그리고 액정

에 걸리는 전압의 세기나 시간을 조절하면 각 컬러의 밝기도 마음대로 제어할 수 있다. 백라이트는 액정이나 컬러필터만으로는 빛을 내지 못하기 때문에 LCD 디스플레이에서 필수 요소이다. 예전에는 CCFL 형광등을 많이 사용하였으나 최근에는 White LED를 사용한다.

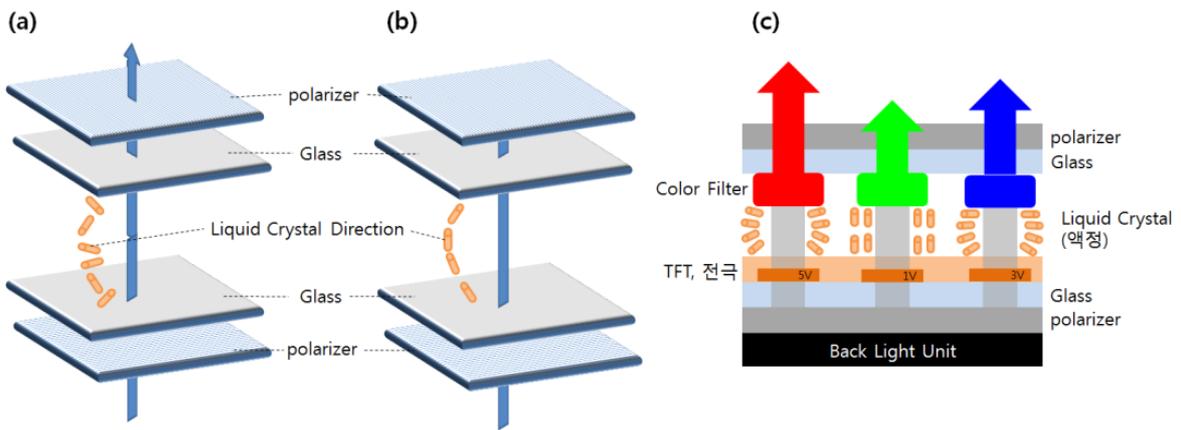


그림 2.3.2 (a),(b)LCD의 구조 및 (c) 발광원리

OLED 디스플레이는 그림 2.2.4 (a)와 (b)에 나타나있듯이 OLED는 TFT&OLED, Encap Glass, 편광자로 구성되어있다. TFT가 각 OLED소자에 흐르는 전류를 조절하여 빛을 조절하는 방식이며 Encap Glass는 유기물 특성 상 습기와 산소에 약한 OLED를 보호하기 위한 층이다. 마지막으로 편광자는 LCD에서 사용되는 편광자와 달리 디스플레이 바깥에서 반사되어 시인성을 낮추는 빛을 막아주기 위해 존재한다.

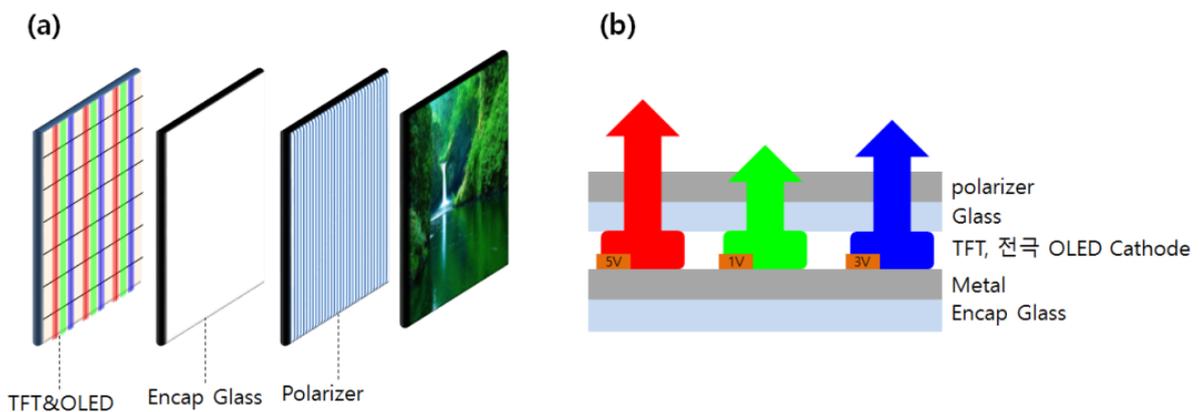
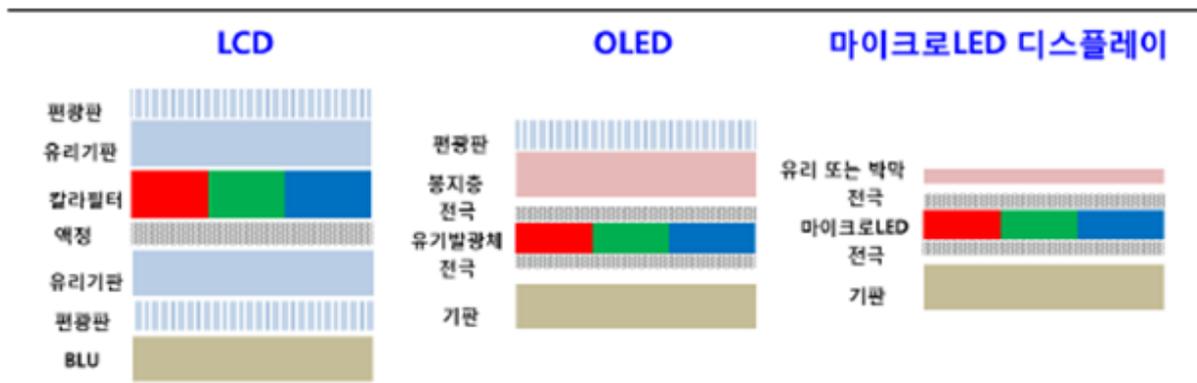


그림 2.3.3 (a) OLED의 구조 및 (b) 발광원리

최근 가장 주목을 받는 OLED는 기존 LCD에 비해서 빠른 응답 속도, 영암비, 시야각, 색재현력, 명암비, 설계 자유도 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점이 OLED가 차세대 디스플레이로 주목을 받았지만 대면적에 따른 유기물 소재의 균일한 증착의 어려움과 발광소재인 유기물의 수명이 짧고 변인 현상의 단점을 가지고 있다. 이에 따라 무기물인 LED는 OLED의 이러한 단점을 개선할 수 있다는 가능성을 가지고 마이크로 LED가 최근 주목을 가장 많이 받고 있다.

마이크로 LED를 디스플레이에 적용한다면 앞서 설명된 표1과 같이 자체발광 픽셀로써 유연하고 투명한 차세대 디스플레이의 구현이 가능하고 얇고 가벼운 디스플레이의 구현도 가능하다. 또한 초저전력 구동이 가능하므로 효율이 높고 친환경적인 디스플레이와 초대형 디스플레이의 구현이 가능해진다.



자료: LEDinside, KB경영연구소

그림 2.3.4 디스플레이 패널 구조 비교

제4절 색 변환 기술

색 변환 기술은 현 디스플레이 분야에서 각각의 고유한 삼원색을 구현하기 위해 널리 사용하고 있다. 색 변환 기술은 형광체를 이용하여 방출된 한가지 파장의 빛을 흡수하여 다른 파장의 빛으로 바꾸어 방출하는 기술이다.

어떤 형태의 에너지가 입자 내부로 입사될 때 어떤 작용으로 인한 가시광의 빛을 만들어 내는 것으로 이 과정을 발광(Luminescence)라고 한다. 형광체의 발광원리는 형광체가 에너지를 받으면 자유전자와 홀이 형성되어 여기 준위의 에너지 상태로 변하고, 이것이 기저 상태로 돌아가면서 그 에너지가 가시광선으로 방출되는 것이다. 형광체는 모체 물질 자체로 발광하는 경우도 있지만 대부분 모체 내에 치환된 소량의 활성이온의 치환 또는 산소결합과 같은 격자결합에 의해서도 발광하게 된다. 형광체에서 발광 중심은 활성이온이며, 외부에서 가해지는 에너지에 의해 활성이온 내의 전자가 기저 상태에서 여기 상태로 되었다가 다시 기저 상태로 돌아올 때 그 에너지 차이를 빛으로 발생하게 된다. 따라서 이 활성이온들이 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정한다. 또한 여기 파장과 형광체의 발광 파장의 차이에 의한 Stokes shift 현상이 발생하는데 Stokes shift란 형광물질이 높은 에너지의 여기 광을 흡수한 뒤 고유한 파장(장파장)의 빛으로 변환될 때 스펙트럼의 차이로 발생하는 에너지 손실을 뜻한다. 에너지 전달에 의한 손실과 Stokes shift에 의한 효율 감소는 형광체의 양이 늘어남에 따라 증가하므로 형광체의 효율을 개선하는 연구가 필요하다.

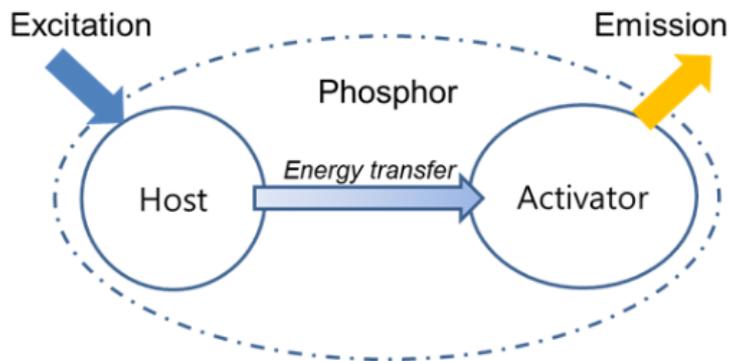


그림 2.4.1 형광체의 발광원리

제5절 이차원 물질 (2D material)

1. 그래핀 (Graphene)

그래핀이란 탄소 원자 한 층으로 이루어진 이차원 평면을 이루고 있는 구조를 가진 소재를 말한다. 탄소 원자들은 육각형의 벌집모양 격자(honeycomb lattice)을 형성하고 있다. 이 그래핀에 현재 관심을 가지고 있는 이유는 그리핀의 놀라운 특성 때문이다. 실온에서 그래핀의 열전도성은 $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 정도로 다이아몬드보다 우수하며 인장강도는 1020 Gpa 인 강철보다 100~300배 정도 강하기 때문이다. 뿐만 아니라 그래핀은 1층의 두께가 0.33 nm로서 매우 얇으며 투과도가 97.9% 정도로 투명하고 무게가 0.77mg/m로 초경량한 성질을 가지고 있다. 그 뿐만 아니라 전자 이동도가 $15,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 이상으로 전기 전도성 또한 뛰어난 성질을 가지고 있다. 이처럼 그래핀은 매우 뛰어난 탄성으로 늘리고 구부려도 부러지지 않는 전기적 성질로 차세대 플렉서블과 투명 디스플레이에 응용할 수 있어 매우 높은 잠재력을 가지고 있다. 하지만 그래핀은 밴드갭에너지가 없어 TFT 소자에 적용시키기에는 한계를 가지고 있다.[15]

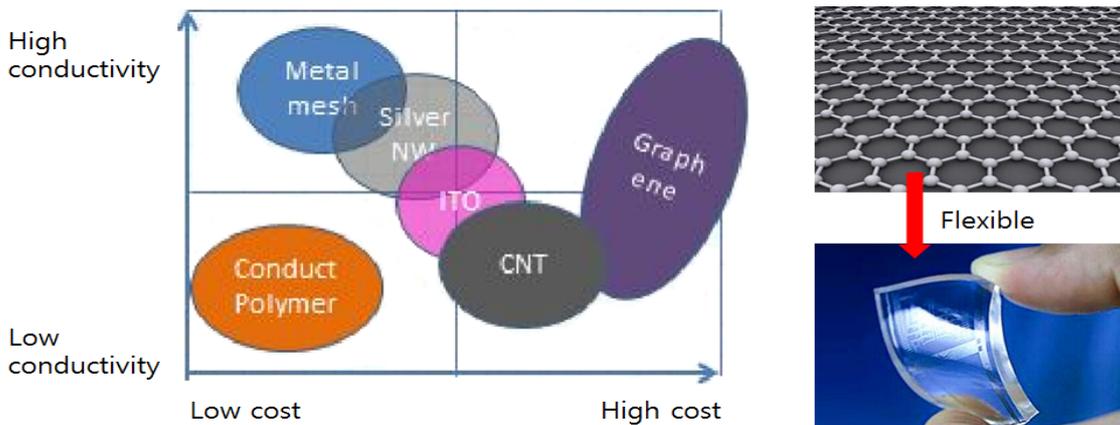
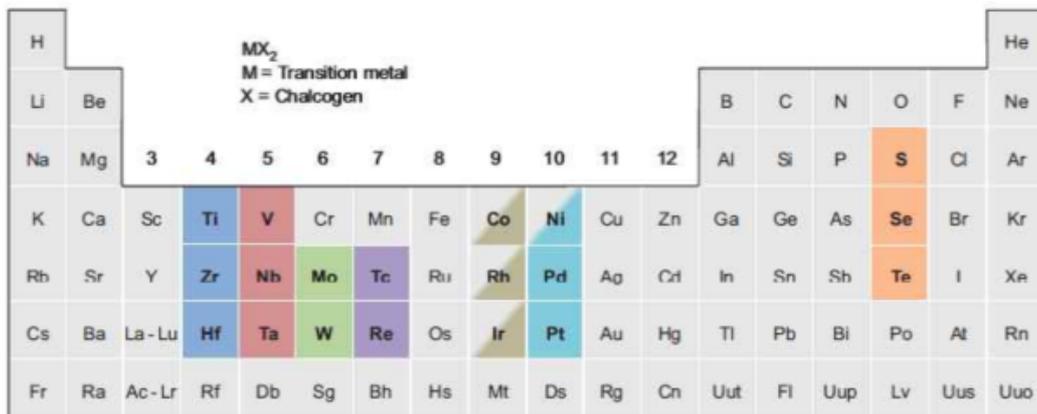


그림 2.5.1 그래핀의 기계적, 광학적 특성

2. Transition Metal Dichalcogenides (TMDs)

전이 금속 디칼코제나이드 (TMDs) 물질은 그래핀(graphene)과 유사한 이차원 물질이며 실리콘과 같은 기존 반도체의 한계를 극복하기 위한 차세대 반도체 재료로써 최근 많은 주목을 받고 있다. 칼코제나이드란 최소 한 가지 이상의 칼코젠 음이온과 다른 양이온이 결합하여 만들어진 화합물질을 말한다. 그림 2.5.1에서 보는 것과 같이 주기율표상에서 16족에 해당하는 원소들이 주로 칼코젠 원소로 분류되며, 산소를 제외한 황, 셀레늄, 텔레늄 등이 이에 속한다. 칼코젠 원소는 일반 광석에서 주로 발견할 수 있으며, 그 형태가 다양하다.



										MX_2 M = Transition metal X = Chalcogen													
H																	He						
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo						

그림 2.5.2 TMD 물질을 위한 소재들

전이 금속 디칼코제나이드는 MX_2 의 구조식을 띄고 있으며 M 원자 한 층이 X 원자 두 층 사이에 끼어 있는 형태이다. 원자적으로 층간 간격은 약 6.5 Å으로 매우 얇은 두께를 가지며 강한 in-plane 공유결합과 약한 out-of-plane 반 데르 발스 힘에 의해서 구성되어 있다. 여기서 M은 전이 금속(Mo, W) 원자를 나타내고 X(S, Se, Te)는 칼코젠 원자를 나타낸다. 또한 약한 out-of-plane 반 데르 발스 힘으로 층상구조를 이루는 전이금속 디칼코제나이드는 기계적, 화학적 박리법을 통해서 단일층으로 분리될 수 있다.[16] 반도체적 성질을 가지는 전이금속 디칼코제나이드는 양자구속 효과에 의해서 층수에 따라 반도체적 성질이 달라질 수 있는 특성이 있다.

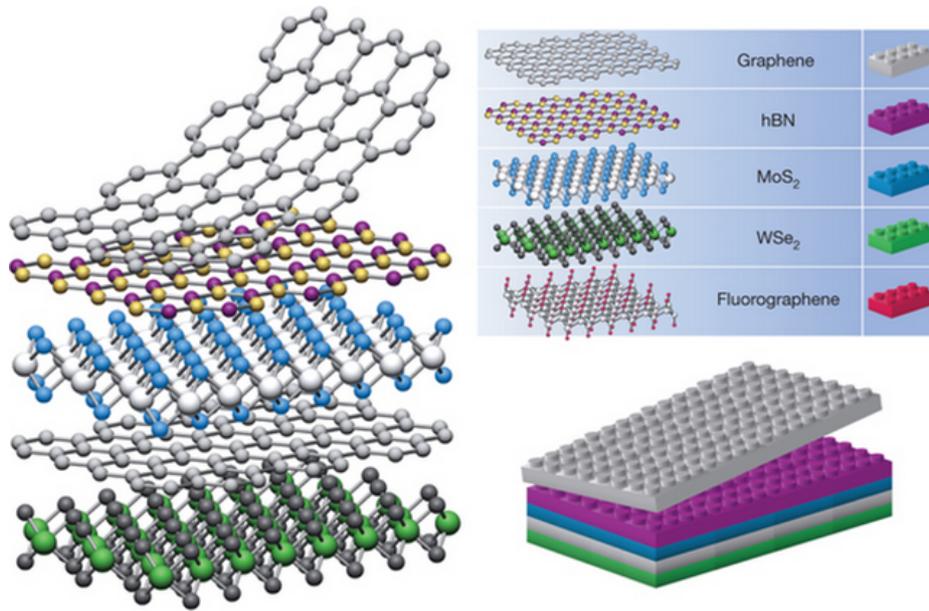


그림 2.5.3 TMDS 원자구조

전이금속 디칼코제나이드는 다양한 분야에서 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 예를 들면 반도체적 성질을 이용한 FET소자에서 높은 on/off ratio를 이용하여 더 빠르고 유연한 논리회로를 구축하는 것과 수소 발전 반응에서 값싼 촉매역할을 하는것 뿐만 아니라 에너지 저장 분야인 리튬이온 배터리의 양극에서 리튬이온의 intercalation을 돕는 물질로 사용될 수 있는 가능성이 있다.[17-22]

3. Molybdenum disulfide (MoS₂)

다양한 TMDs 중 이황화 몰리브덴(MoS₂)은 흑연과 같은 층상결정구조를 가진 물질로서 단층에서는 몰리브덴(Mo)이 두 개의 황 사이에 있는 격자구조를 가지고 있다. MoS₂은 다층일 경우 간접 밴드갭을 가지지만 단층으로 박리되면 밴드갭 천이로 인해 직접 밴드갭을 가진다. 또한 밴드갭이 약 1.3에서 1.9 eV 로 변하여 다층의 MoS₂와는 다른 전기적 특성을 보인다.[23,24]

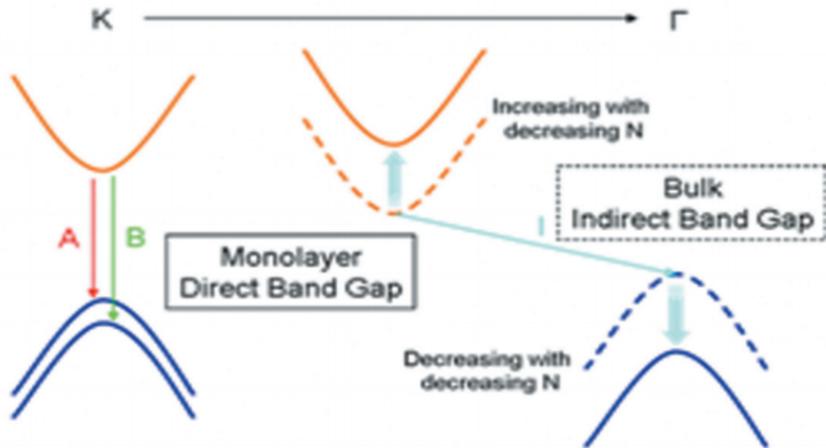


그림 2.5.4 MoS₂의 Monolayer, Bulk 상태 Bandgap energy

이러한 특성과 함께 그래핀을 스카치 테이프를 이용한 간단한 방법으로 합성하듯이 MoS₂도 같은 방법으로 획득 가능하다. 또한 MoS₂는 밴드갭 뿐만 아니라 두께에 따라서 라만 분광 스펙트럼의 모양도 달라진다. MoS₂의 층간 상호작용에 의해 나타나는 E_g²와 A_{1g} peak은 두께가 두꺼워질수록 간격이 벌어지게 되는데 이는 기존의 이론으로는 설명되지 않지만 이 두가지 peak을 이용하여 정확한 층수 구별이 가능하게 되어 두께에 따른 변화를 정확하게 측정할 수 있다.

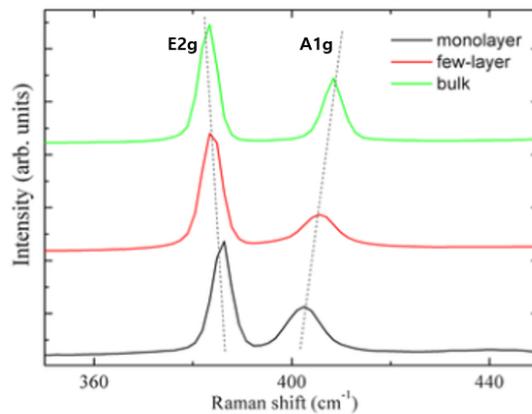


그림 2.5.5 MoS₂의 두께별 라만 스펙트럼

이러한 MoS₂은 전자 이동도가 200cm²/Vs 이상으로 그래핀의 전자 이동도(~100000cm²/Vs)에 비하면 매우 낮지만 그래핀의 최대 문제점인 밴드갭이 없다는 단

점을 극복할 수 있는 이차원 물질로 떠오르고 있다. 그래핀은 밴드갭이 없어 트랜지스터의 스위칭 기능인 on/off 가 힘들지만 MoS₂는 실리콘 정도의 밴드갭을 가지고 있어 스위칭 기능을 가지고 있다. 뿐만 아니라 거의 투명하여 그래핀과 같이 원자수준의 두께로 인해 휘고 구부리는데 아무런 문제가 없어 차세대 디스플레이 기기에 어울린다고 할 수 있다. 또한 다결정 실리콘과 비슷한 수준이지만 다결정 실리콘에 비해서 투명도, 두께, 유연성 그리고 가격경쟁력이 탁월할 것으로 예상된다. 이러한 이유로 인해 투명하면서 휘 수 있는 광/전자 소자들에 기존의 소재로 만들 수 없거나 기존소자에 비해 뛰어난 성능을 가진 소자들을 개발할 수 있을 것으로 예상된다.[25]

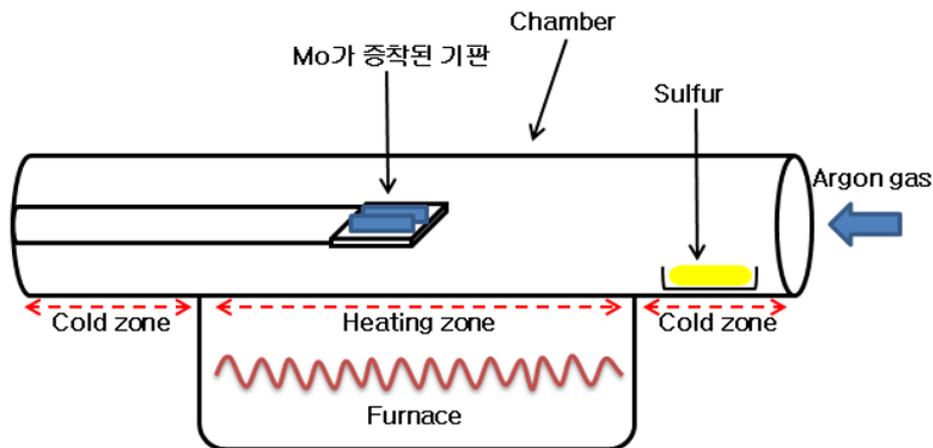


그림 2.5.6 화학 기상 증착을 위한 실험 장치의 개략도

이황화 몰리브덴의 얇은 층의 제작 방법은 기계적 박리, intercalation assisted 박리, hydrothermal 합성, 전기 화학적 합성, 물리적 기상 증착, 용액 박리 등이 있다. 하지만 이러한 방법은 기판 상에 균일하게 이황화몰리브덴의 박막을 제작하지 못하고, 대면적으로 만들기 힘들다는 단점이 있다. 이 점을 보완하여 최근 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD)을 이용하여 기판을 챔버(Chamber) 중앙에 두고 Molybdenum trioxide(MoO₃)와 Sulfur(S)의 합성을 통해 MoS₂의 얇은 박막을 얻어낼 수 있는 방법이 보고되었다.[26-28] 하지만 아직 박막 성장시 두께조절이 쉽지 않고, 균일한 두께를 가진 대면의 필름의 합성이 어려운 실정이다. 따라서 상업적인 응용을 앞당기기 위해서는 대면적의 균일한 두께를 가지면 높은 결정성을 가지는 필름의 합성방법이 개발될 필요성이 제기되고 있다.

제6절 핵생성

1. 핵생성 (Nucleation)

박막이란 진공 증착이나 스퍼터링 등을 이용해서 절연된 유리, 세라믹 또는 반도체 등의 기판상에 형성된 아주 얇은 피막 또는 그 피막을 만드는 기술을 가르킨다. 기판으로 날아오는 입자가 기판에 도달하게 되면 기판 표면과 물리적인 결합을 한다. 이때 기판에 도달한 입자를 adatom이라고 부른다. 이때 기판 위에 adatom이 안정적으로 결합하기 위해서는 열역학적 안정성이 필요하게 되는데 예를 들어 기판으로 오는 입자의 속도가 느려서 adatom의 에너지가 낮다면 기판과 결합하는 에너지가 낮게 되어 외부의 작은 자극에도 기판과 결합한 adatom이 쉽게 떨어져 나오게 된다. 이 현상을 재증발(re-evaporation)이라고 한다. 또한 강하게 기판과 붙어있는 adatom이 있더라도 기판으로 다가오는 입자의 에너지에 의해 adatom이 떨어져 나가는 리스퍼터링(Resputtering)현상도 나타날 수 있다.

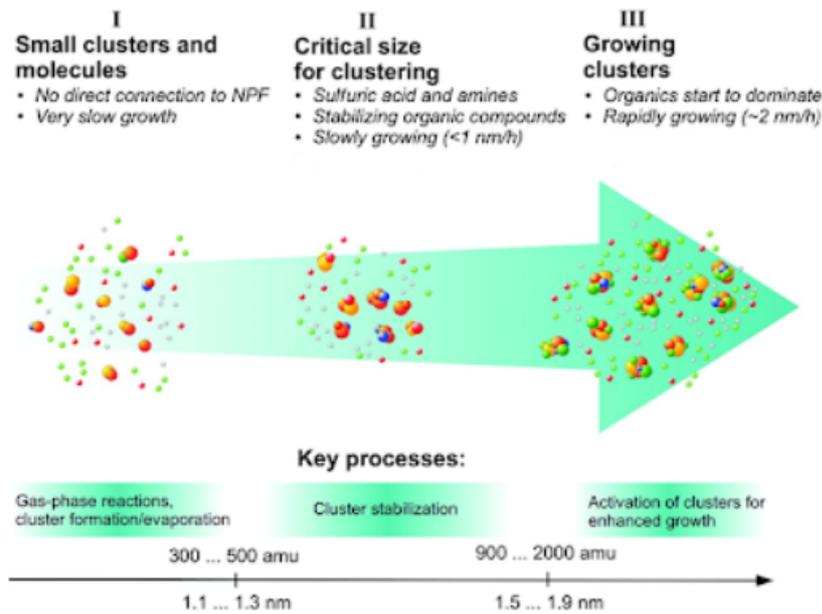


그림 2.6.1 Cluster 형성 과정[29]

기판과 결합에너지가 형성된 adatom은 그 자리에서 그대로 박막으로 형성되는 것이 아니라 기판 위에서 남은 운동에너지를 사용하면서 움직이면서 돌아다니게 된다. 이러한 움직임을 표면 확산(Surface diffusion) 이라고 하며 이 표면 확산을 통해 adatom들이 끼리끼리 뭉쳐 덩어리를 형성하게 되는데 이를 클러스터(Cluster)라고 한다.

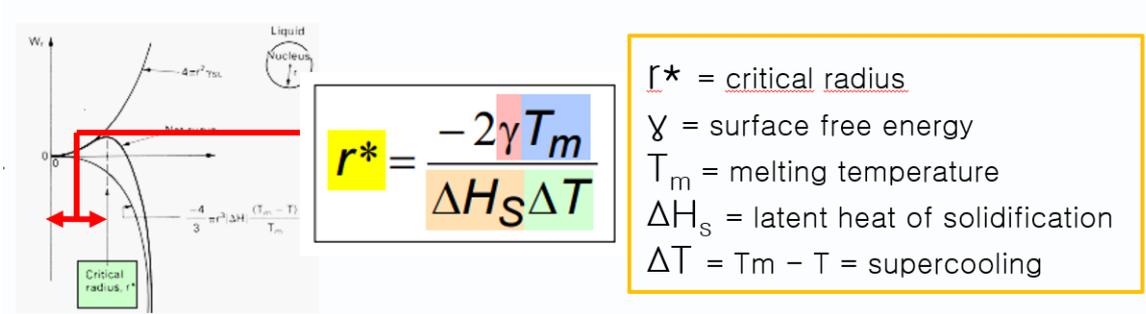


그림 2.6.2 Critical radius

이러한 클러스터가 핵이나 결정으로 만들어지 위해 열역학적으로 안정한 크기로 성장하려면 최소한의 크기가 필요하다. 이때 필요한 최소한의 크기의 반지름을 임계 반지름(Critical radius)이라고 한다. 즉, adatom이 뭉쳐진 클러스터가 임계반지름보다 커야 박막으로 성장할 수 있다. 임계반지름보다 작으면 용해되거나 재증발되어 없어지게 된다. 임계반지름을 결정하는 필요한 요소는 표면에너지(Surface free energy), 녹는점(Melting temperature), 잠열(latent heat of solidification), 과냉각(Super cooling)에 의해 임계반지름이 결정된다.

제3장 실험방법 및 결과

제1절 마이크로 LED 제작

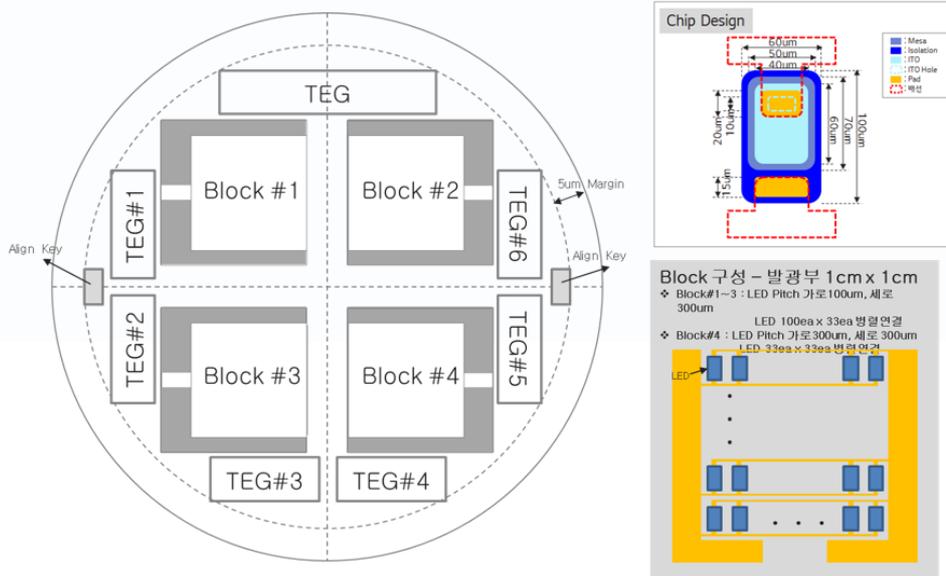


그림 3.1.1 Chip design

본 실험에서는 각 2인치 Epi안에 Blue LED를 이용한 Green, Red의 색 변환 특성을 할 수 있도록 디자인하였다.(그림 3.1.1) 우선 Block#1은 blue chip 발광층을, Block#2는 Green 색변환 효율을 측정하기 위함으로 Block#3은 Red 색변환 효율을 측정하기 위해, Block#4는 RGB를 어레이 함으로서 Full color의 구현 가능성을 측정하기 위해 설계하였다.

Chip design은 발광부는 $50\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ 로 제작하였으며 하나의 chip의 크기로는 $60\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 크기로 제작하였다. Block#1~3까지는 chip 간격을 $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 로 총 chip을 100ea \times 33ea로 병렬로 연결하였고 Block#4에서는 chip 사이의 거리를 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 로 총 chip의 개수를 Full color 특성을 측정하기 위해 33ea \times 33ea로 병렬연결하였다.

제작에 사용된 LED는 $2\mu\text{m}$ 두께의 Si 도핑된 n-GaN 층, 5주기의 비도핑된 InGaN 우물 및 비도핑된 GaN 장벽으로 구성된 분자 양자 우물 (MQW) 활성층 및 두께 $0.15\mu\text{m}$, 정공 농도 $3 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 의 Mg 도핑 p-GaN 순으로 적층되어있다.

구동 가능한 소자 제작을 위해 우선 성장된 GaN LED epi(그림 3.1.2 a)를 n-GaN층과 p-GaN를 분리시키기 위해 ICP(Inductively Coupled Plasma)장비로 $2\mu\text{m}$ 식각시켜 mesa과정을 진행시켰다.(그림3.1.2 b) 그 후 p-GaN의 낮은 전자이동도를 해결하고자 투명전극 ITO(Indium Tin Oxide Film)을 e-beam 장비를 이용해 $0.2\mu\text{m}$ 증착하였다.(3.1.2 c) 다음 n-pad와 p-Pad를 Cr $0.05\mu\text{m}$ /Au $0.2\mu\text{m}$ 를 증착하였다.(그림 3.1.2 d) short 없이 작동시키기 위해 실리콘 산화막을 올리고 각 pad부분만 에칭하여 Passivation 공정에서 SiO_2 을 $500\mu\text{m}$ 올린 후 마지막으로 각 chip array를 Cr $0.5\mu\text{m}$ /Au $1\mu\text{m}$ 를 증착시킴으로서 병렬로 연결시켰다.(그림 3.1.2 e)

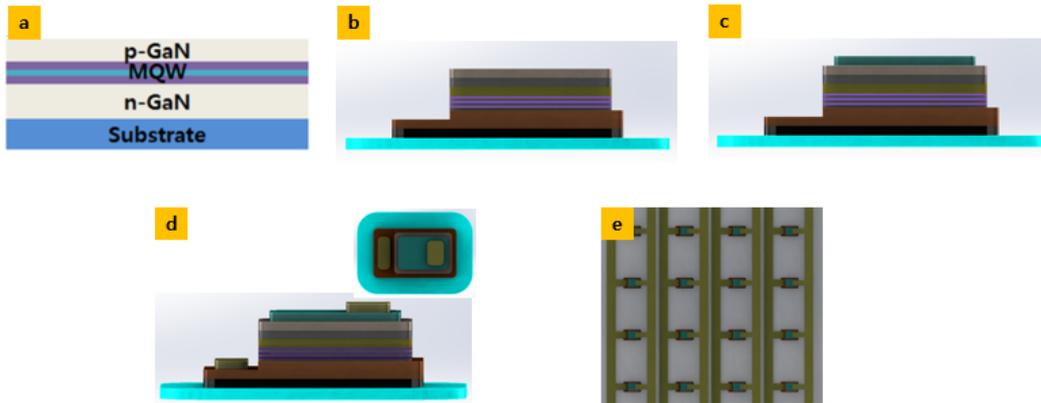


그림 3.1.2 수평형 마이크로 LED array 제작 과정

그림 3.1.3은 위 방법을 이용하여 제작된 소자 및 발광이미지를 보여준다. 그림에서 보듯이 부분 점등, 많은 칩이 점등되지 않는 문제점을 확인하였다. 마이크로 LED의 size가 작아짐에 따라 array 공정시 여러 원인에 의해 발광 부분 협소로 평가가 불가능하여 이에 대한 해결책을 제시하고자 한다.

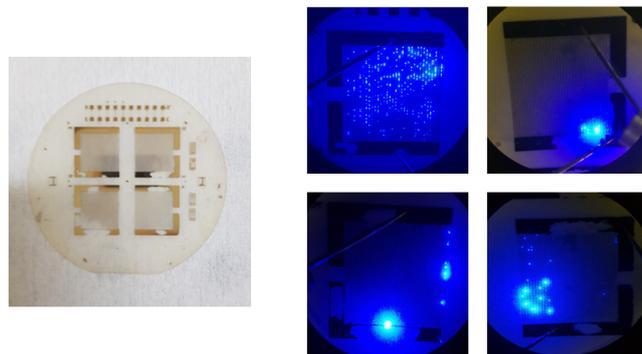


그림 3.1.3 마이크로 LED 제작 후 이미지

우선 그림 3.1.4 a는 Passivation 공정 후 BOE(Buffer Oxide Etchant) 용액을 Dip 식각 방식을 이용하여 에칭하는 단계에서 BOE의 표면장력에 의해 Pad 부분이 일부는 측면이 그림 3.1.4 (a)에서 보는 바와 같이 오버 에칭되는 것을 확인하였다. 이러한 표면장력에 의한 위치별 etching 비율이 달라지는 것을 해결하기 위해 그림 3.1.4. b 웨이퍼를 지지대에 고정하고 회전시키면서 애칭 용액을 분사하여 식각하는 Spray 식각 방식을 이용하여 해결하였다.

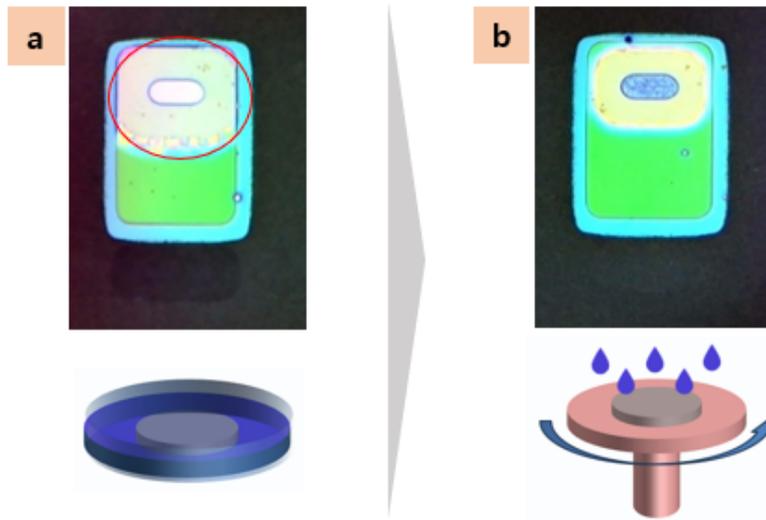


그림 3.1.4 습식 에칭 방법에 따른 결과 a)dip b)spin

그림 3.1.5 a는 Passivation 공정 중 SiO_2 두께가 두꺼움에 따라 Crack 현상이 나타난 이미지이다. 이를 해결하기 위해 기존 SiO_2 를 $500\mu\text{m}$ 올린 것을 $100\mu\text{m}$ 로 두께를 줄임으로서 Crack 문제를 해결하였다.



그림 3.1.5 SiO_2 Crack 문제 해결

그림 3.1.6 a는 배선이 peeling 현상으로 우리는 배선 증착 시간이 늘어남에 따라 SiO₂ 기판과 배선 경계면에서 산화가 많이 일어나 리소그라피 과정에서 떨어져 나가게 되는 것으로 판단했다.[31] chip array를 Cr 0.5 μm/Au 1 μm 보다 더 얇은 Cr 0.1 μm/Au 0.6 μm 증착함으로써 해결하였다.

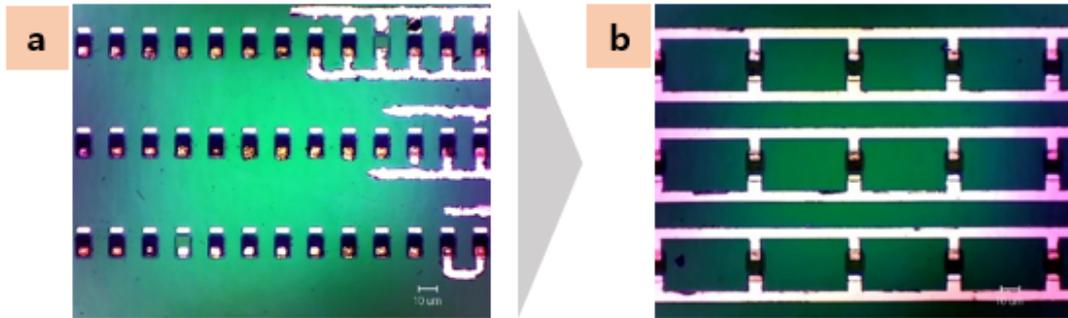


그림 3.1.6 배선 문제 해결 a)Cr 0.5 μm/Au 1 μm, b)Cr 0.1 μm/Au 0.6 μm

그림 3.1.7은 n, p-pad와 배선 경계면에서 나온 adhesion 문제로 실리콘 산화막과 배선 사이 증착 부분이 떨어져 나간 이미지다. 우리는 이를 SiO₂ 기판 위에 나노 사이즈 금속 증착 시 Cr은 Ti에 비해 Au와 합금형성이 일어나 SiO₂와 adhesion이 좋지 않다고 판단하였다.[31] 이에 우리는 Cr을 대신해서 Ti를 올리고 Au를 배선함으로써 해결하였다.

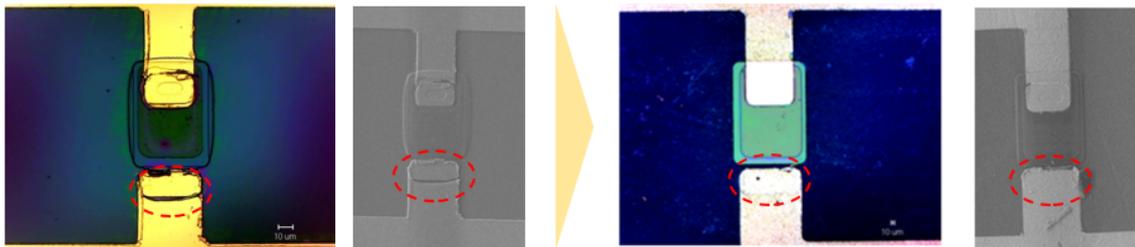


그림 3.1.7 n, p-pad와 배선 경계면에서 나온 문제

앞서 산화막 위에서의 금속과 adhesion을 개선하여 그림 3.1.8에서 볼 수 있듯이 많이 개선됐음을 알 수 있다.

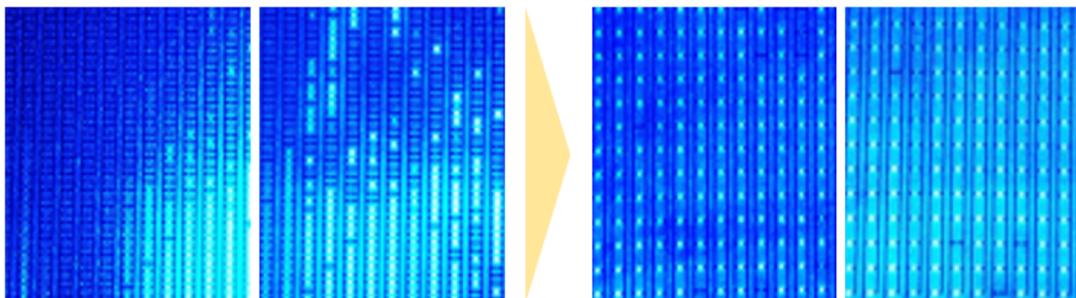


그림 3.1.8 문제 해결 전(왼쪽), 후(오른쪽) 이미지

제2절 색변환 물질 기반 풀컬러 LED 구현

1. 패터닝이 가능한 색변환 소재 제작

풀컬러 마이크로 LED를 구현시키기 위해서는 Red, Green, Blue 픽셀의 제조가 필요하다. 하지만 각각 색마다 에피를 제작하여 구현하기 위해서는 chip 공정과정과 transfer 과정에서 defect가 많이 일어나 효율이 줄어들 뿐 아니라 제작 비용이 많이 든다.[30] 또한 마이크로 LED를 색변환을 위해서 QD(Quantum dot)과 Phosphor와 같은 물질을 여러 개발되어 색변환 효율을 연구자료를 발표되고 Chip 위에 캡슐화하여 올리는 다양한 방법이 제시되었으나 Chip 위에 선택적으로 색변환 물질을 패터닝 과정을 통해 올리는 방법은 제시되지 않았다.[32-34]

감광성 아크릴 제작을 위해 아크릴 Resin과 네가티브 감광성 물질인 SU-8을 섞어서 투명한 감광성 아크릴을 제작하였다.[35] 그림 3.2.1 b와 같이 패턴의 크기는 전극과 발광 영역을 모두 덮을 수 있는 구조를 사용하였다. 그 모양은 그림 3.2.1 c 와 같다. 감광성 아크릴을 Soft baking을 100℃에서 60sec, Exposure 5.4mW에서 14sec, Hard baking 110℃ 60sec, Developer(TMAH : 2.38%) 50sec을 수행한 결과 성공적으로 패터닝을 얻었을 뿐만 아니라 그림 3.2.1 d와 e에서 투과도 및 흡수도를 측정 한 결과 Blue, Green, Red 영역에서 투과도가 거의 100% 알 수 있어 풀컬러 디스플레이를 구현하는데에서는 영향이 없음을 알 수 있다. 그림 3.2.1 f는 rpm별로 증착된 아크릴 두께로서 rpm 속도가 증가 할수록 증착된 아크릴의 두께가 감소함을 알 수 있다. 이때, 300rpm에서 10 μ m, 500rpm에서 4 μ m, 1000rpm에서 2 μ m, 1500rpm에서 1 μ m 아크릴 두께로 확인되었다.

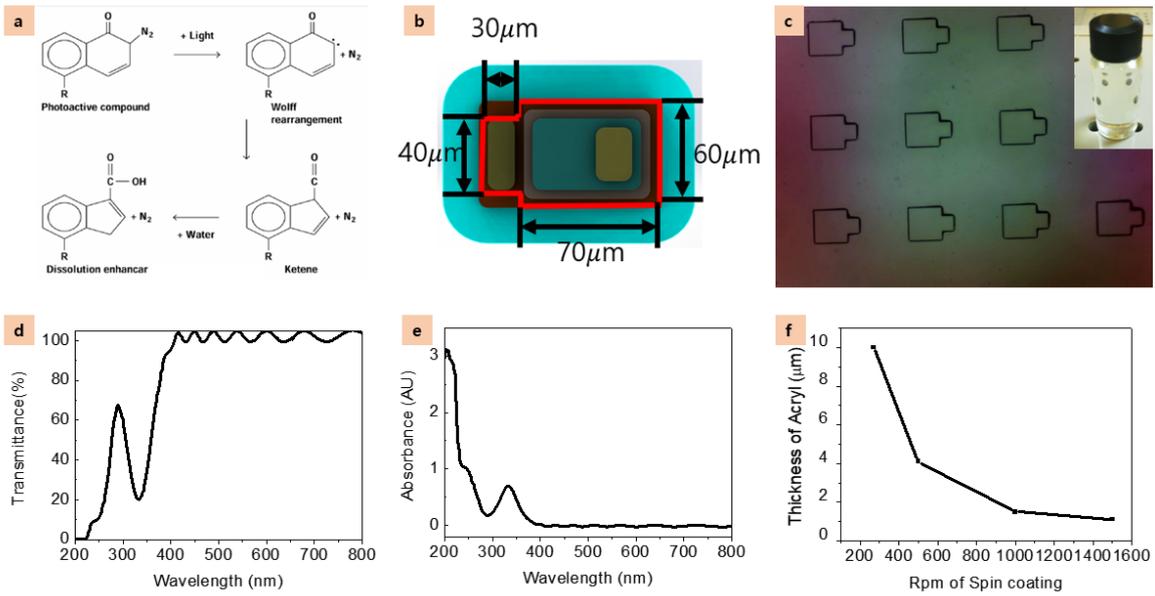


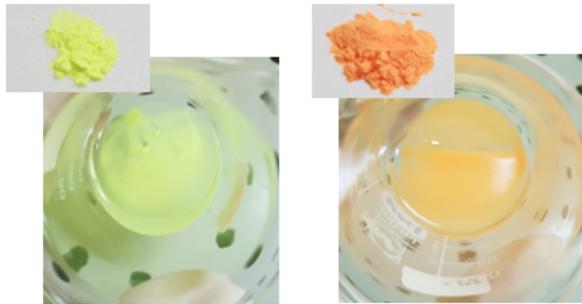
그림 3.2.1 투명 감광성 아크릴 제작 a)감광성 아크릴 구조, b)패턴 크기
c)감광성 아크릴 패터닝, c)투과도, d)흡수도, e)RPM별 두께

색변환 물질을 감광성 아크릴에 섞어 패터닝이 가능한 구조로 제작하기 위해 마이크로, 나노 사이즈의 무기 형광체, 유기 형광체 색변환 물질을 섞어보았다.

그림 3.2.2는 마이크로와 나노 기반의 무기형광체와 감광성 아크릴을 섞었을 때 결과를 보여준다. 여기서 형광체는 마이크로 사이즈와 나노 사이즈 무기형광체를 감광성 아크릴과 1 wt% 농도로 300rpm에서 5min 섞어보았다.

무기물질의 Micro 사이즈 형광체는 mixing 공정 후 무게에 의해 아크릴과 제대로 혼합이 안 되고 비커 아래에 침전되었다. 따라서 마이크로 사이즈의 무기 형광체로 적합하지 않은 것으로 판단했다.(그림 3.2.2 a) 따라서 무게가 작은 나노 형광체가 바람직한 것으로 판단하였다. Nano 사이즈의 무기형광체(QD)은 혼합이 Micro 사이즈 보다는 용해가 잘되지만 혼합된 부분을 Sapphire 기판에 코팅 시 광학 이미지와 같이 뭉침현상이 있으며 이 뭉침현상있는 부분은 양자효율이 0에 가깝다.(그림 3.2.2 b) 이 결과로 볼 때 무기형광체는 아크릴과 혼합에 의한 색변환 물질 제조에 좋은 소재가 아니라고 판단된다.

a Micro size 무기형광체



b Nano size 무기형광체

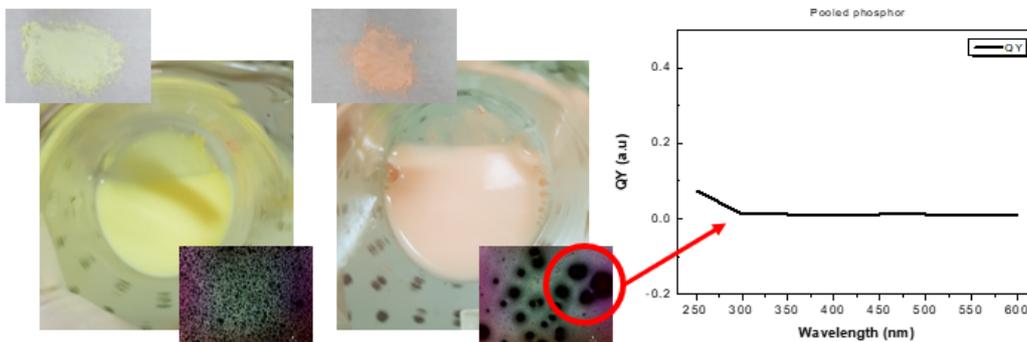


그림 3.2.2 패터닝이 가능한 아크릴과 a)마이크로, b)나노 무기 형광체 혼합

이에 우리는 아크릴과 성분이 비슷한 유기 기반의 나노 형광체와 mixing을 시도하였다. 이때 유기 나노 형광체는 perylene bisimide로 하였다.(그림 3.2.3 a) Perylene bisimide 유도체는 다중 벤젠고리 결합의 매우 높은 공명 안정화 에너지를 갖는 평면구조 형태로 우수한 열 안정성, 분광특성, 내용매성 및 내화학성 등의 특성을 가지고 있어 태양전지, 안료, 염료 및 반도체와 같은 유기 전자재료로 응용되고 있다 [36,37]. 이러한 특성을 갖는 perylene bisimide 유도체의 구조를 설계하고 합성하여 유기용매에 대한 용해도와 열적·화학적 특성 및 우수한 분광특성을 갖는 유기 전자재료 개발 연구를 진행되어지고 있다.[38] 이 Perylene bisimide 유기 염료는 청색 소스를 Green, Red 발광으로 변환하기 위한 적절한 광 물리학적 특성을 가지며, 블렌드에서도 우수한 필름 형성 특성을 나타낸다. 블렌딩 된 유기 염료의 막 두께를 그들의 상대 농도와 함께 제어함으로써 색상 방출의 미세 조정이 가능하다.[39,40]

그림 3.2.3 b는 패터닝이 가능한 형광체에 perylene bisimide phosphor를 그림 3.2.2와 같이 실험한 무기형광체의 비율과 똑같이 섞은 결과 뭉침 없이 혼합이 잘되었으며 기판 위에 1000rpm으로 코팅 시에도 형광체들이 뭉치지 않고 분산이 잘 됐음을 확인할 수 있다.

그림 3.2.3 c는 Green, Red 형광체 제작 후 rpm별 PL을 나타낸 것이다. Green, Red 모두 1000rpm에서 가장 큰 효율을 보였다. 300rpm, 500rpm에서는 spin coating 후 Soft baking 단계에서 감광성 형광체가 제대로 분산되지 못하고 뭉침현상에 의해 효율이 낮아짐을 확인할 수 있다.

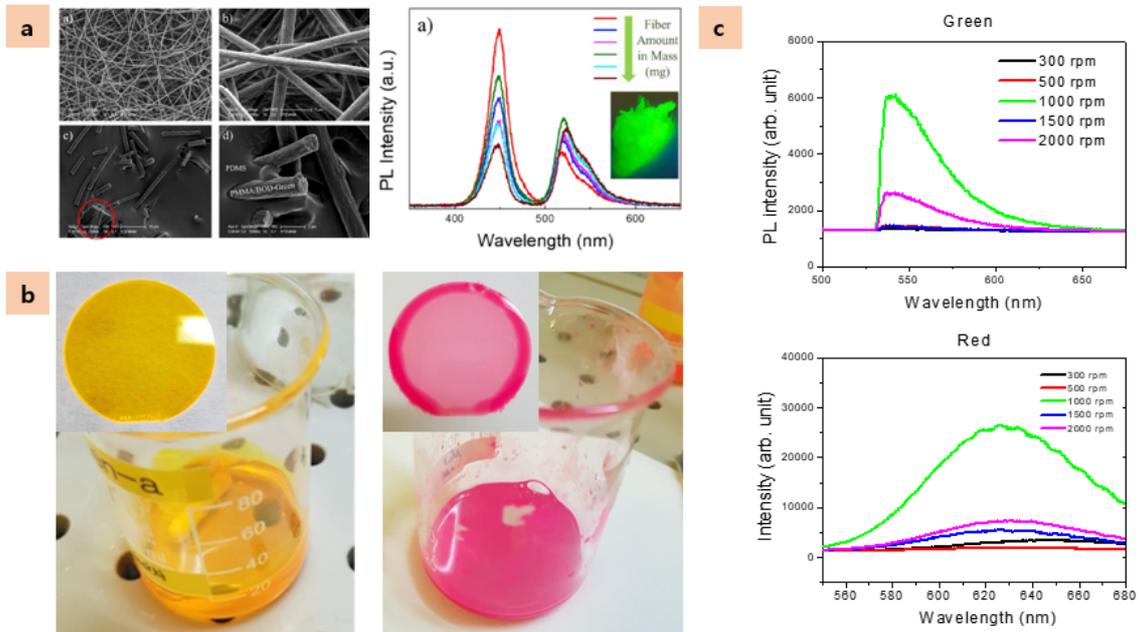


그림 3.2.3 a)Perylene bisimide 형광체, b)감광성 아크릴과 혼합

그림 3.2.4는 위에서 제작한 패턴 가능한 형광체를 Soft baking에 대한 온도 및 시간별로 테스트한 결과이다. 패터닝의 첫단계인 Soft baking에서 시간을 60sec로 고정하고 온도를 높여줄 때 110℃에서 형태가 잘 나왔으며 온도를 그 이상으로 올려줄 시 패턴 주변에 버닝과 잔여물이 남아있다.(그림 3.2.4 a) 또한 앞서 110℃ 조건값을 고정 시키고 시간을 높여주었을 때는 70sec가 적합하며 그 이상으로는 패턴 주변에 잔여물이 남아있다. 즉, Soft baking에 의한 영향은 온도가 높아지거나 시간을 늘릴 시 패턴 주변에 잔여물이 형성됨을 알 수 있다.(그림 3.2.4 b)

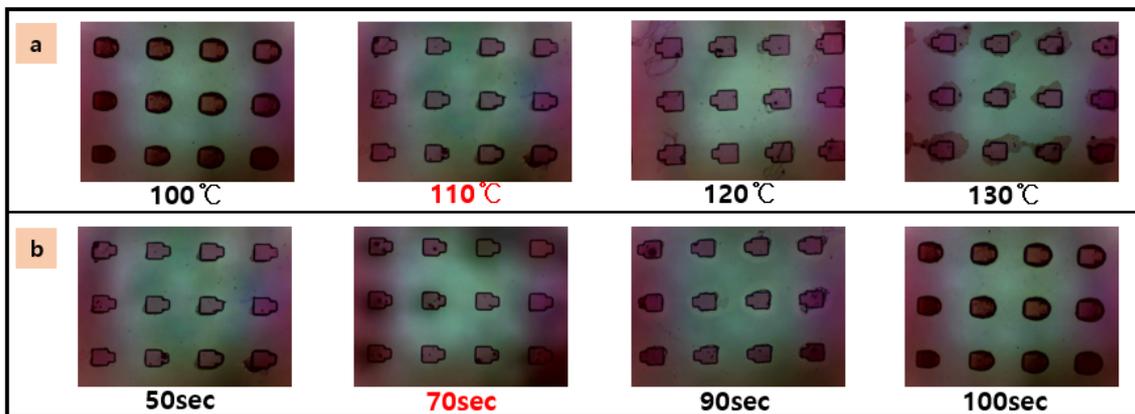


그림 3.2.4 Soft baking 조건별 결과

그림 3.2.5는 패턴 가능한 형광체를 Exposure에 대한 노광세기 및 시간별 테스트한 결과이다. 노광세기는 25mW, 시간은 5sec가 패턴이 명확해지며 그 이후로는 주변 형광물질이 남아있게 된다. 이와 같은 결과로 노광세기를 늘려주면 패턴의 명확해지며(그림 3.2.5 a) 시간을 늘려주면 패턴 주변의 아크릴에 잔여물이 남게 됨(그림 3.2.5 b)을 알 수 있다.

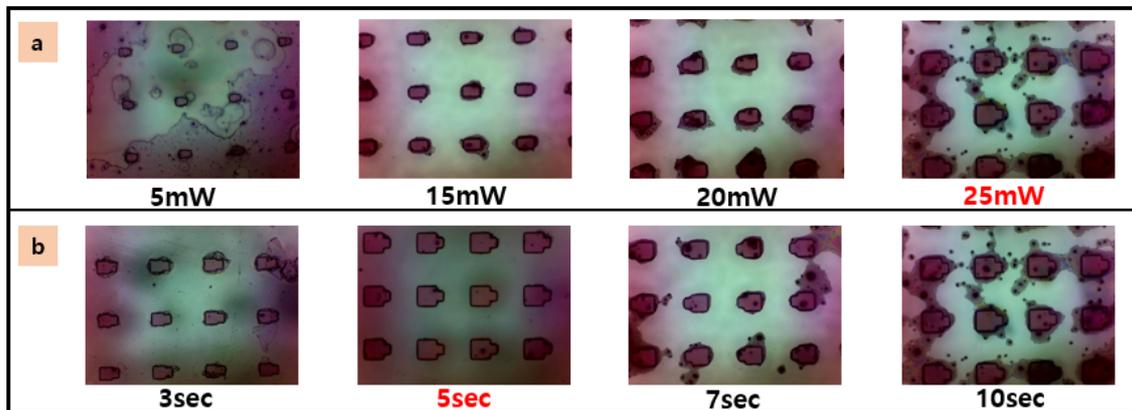


그림 3.2.5 Exposure 조건별 결과

그림 3.2.6 a은 앞서 Soft baking과 Exposure 실험한 결과에서 획득한 110°C/70sec, 25mW/5sec 값으로하여 시간별로 Developer를 수행한 결과이다. 시간이 가면 갈수록 주변이 현상되면서 50sec가 가장 적절한 현상 시간임을 알 수 있다. 위와 같은 조건은 그림 3.2.6 b와 같이 Red, Green 형광체에서 동일하게 나타났다.

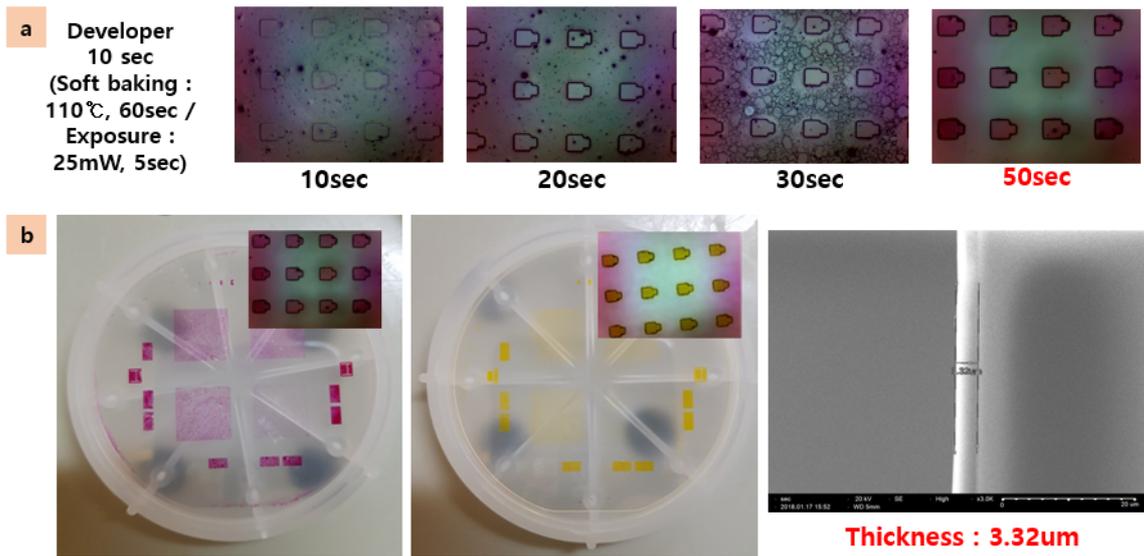


그림 3.2.6 a)Developer 조건별 결과, b)최종 결과

그림 3.2.7은 앞서 조건을 잡은 패터닝이 가능한 형광체를 제작했던 Micro LED 위에 선택적으로 패터닝한 결과이다. Block#1은 Blue chip만 Block#2은 Blue LED 위에 Green 형광체, Block#3은 Blue LED 위에 Red 형광체, Block#4 Blue LED, Blue LED+G, R 형광체를 이용한 RGB 풀컬러를 조합으로 각 사분면당 개별 구현한 결과이다. 색변환 물질은 잘 도포가 되었지만 그림에서 볼 수 있듯이 대부분 파란색 빛이 방출되며 색변환 특성 또한 충분하지 않음을 확인할 수 있다.

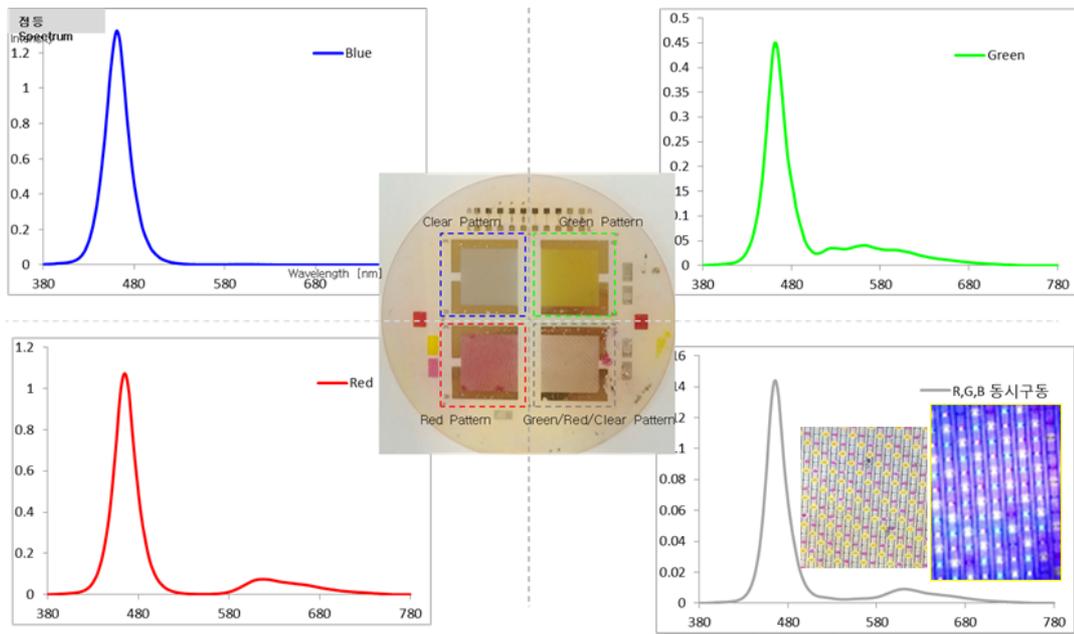


그림 3.2.7 Color conversion layer 구현 결과

우리는 1차 Color conversion layer의 결과를 통하여 광변환 효율을 높이기 위해 Blue광 빛샘현상, Red 형광체 뭉침현상, 형광체 적층, 확산제 첨가, 블루광 차단 필터, 전류비 조절 같은 문제점을 개선해보았다. 그림 3.2.8은 발생된 문제점을 보여준다.

> 빛샘현상 차단-Black matrix

> RDNM 뭉침 현상 해결

> 낮은 두께의 효율감소

> 확산제 첨가

> 블루광 차단 (Yellow pigment)

출처
<http://www.physics.wisc.edu/ingersollmuseum/exhibits/optics&color/subcolomix>

> 전류 조정

그림 3.2.8 광변환 효율 개선 방안

Blue chip이 발광함에 따라 형광체와 반응하지 않고 표면(그림 3.2.9 a)에서 반사돼서 나오는 빛샘현상을 막아주기 위해 BM(Black matrix)를 이용하였다.[41] 우리는 BM와 감광성 아크릴과 섞어주어 패턴 가능한 BM를 제작하였다.(그림 3.2.9 b) 700rpm에서 투과도가 모든 가시광 영역을 차단함에 따라 이상적이다.(그림 3.2.9 c) 또한 Soft baking 110°C /90sec, Exposure 25mW/10sec, Developer 2min, Hard baking 100°C /90sec의 조건으로 패터닝을 성공하였고(그림 3.2.9 d) 블루빛이 차단됨을 볼 수 있다.(그림 3.2.9 e)

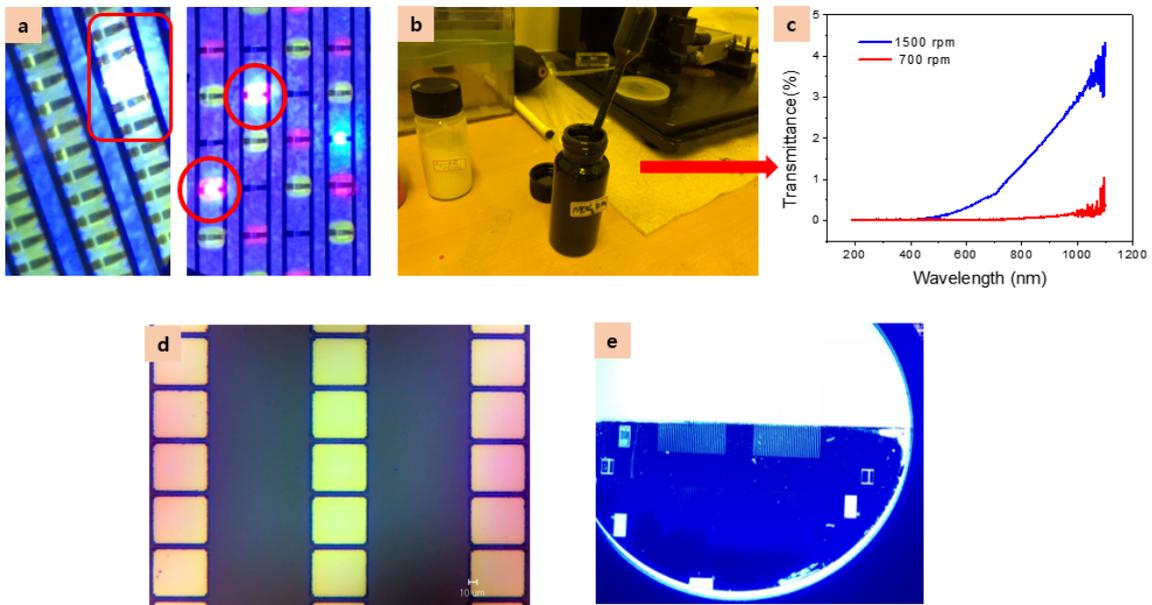


그림 3.2.9 빛샘현상과 Black matrix를 통한 빛샘현상 해결

그림 3.2.10는 Red의 장파장 변환 효율의 감소와 뭉침현상에 의하여 효율이 감소하는 것을 막기 위해 Green 형광체와 일정 비율로 혼합하여 효율 변화를 측정 한 이미지이다. 여기서 우리는, Red 형광체의 경우 일반적으로 Green 형광체 보다 크기가 크기 때문에, Green보다 뭉침현상이 심하다. 이를 방지하기 위해 Green과 섞게 되면 Blue 광이 Green 형광체에 의해 흡수되고 Green 형광체에서 발생한 빛이 Red 형광체에서 재흡수 되어 최종적으로 Red 빛이 방출하기 때문에 뭉침을 해결할 수 있으며 동시에 Red의 광변환 효율을 증가 시킬 수 있을 것으로 판단하였다. Green과 Red를 각각 15:1로 할 시 Red 광변환 효율이 16배정도로 증가

하고 그 이상으로 Green 형광체를 혼합 시에는 Green의 잔광이 늘어나 효율이 감소함을 알 수 있다.(그림 3.2.10 a) 또한 Red 뭉침현상 또한 개선됨을 알 수 있다.(그림 3.2.10 b)

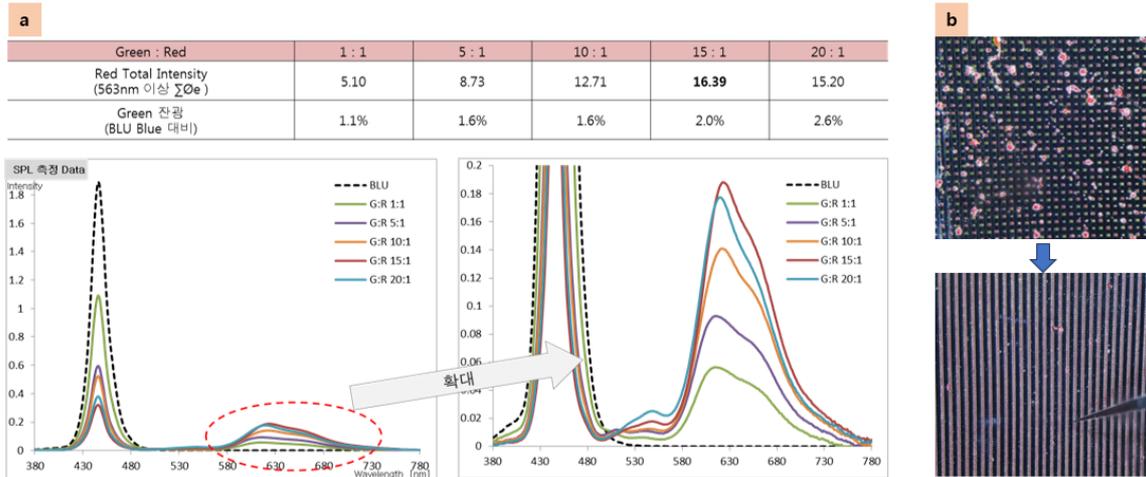


그림 3.2.10 Red와 Green 형광체 혼합 후 효율

앞서 그림 3.2.6 b에서 보듯이 최종 구조에서 두께가 $3.32\mu\text{m}$ 로 낮았다. 일반적으로 색변환 구조는 $100\mu\text{m}$ 이상의 두께를 가진다. 따라서 얇아진 구조가 효율에 영향을 줄 것으로 판단하였다. 그림 3.2.11은 Green의 효율을 늘리기 위해 제작한 감광성 Green 형광체를 여러번 적층하였다. 6번 적층이 가장 효율이 높았으며 그 이상으로 적층하면 아크릴의 액체 특성상 아크릴 위에 패터닝시 옆으로 흘러내려 더 이상 효율이 증가하지 않고 오히려 떨어짐을 알 수 있다.

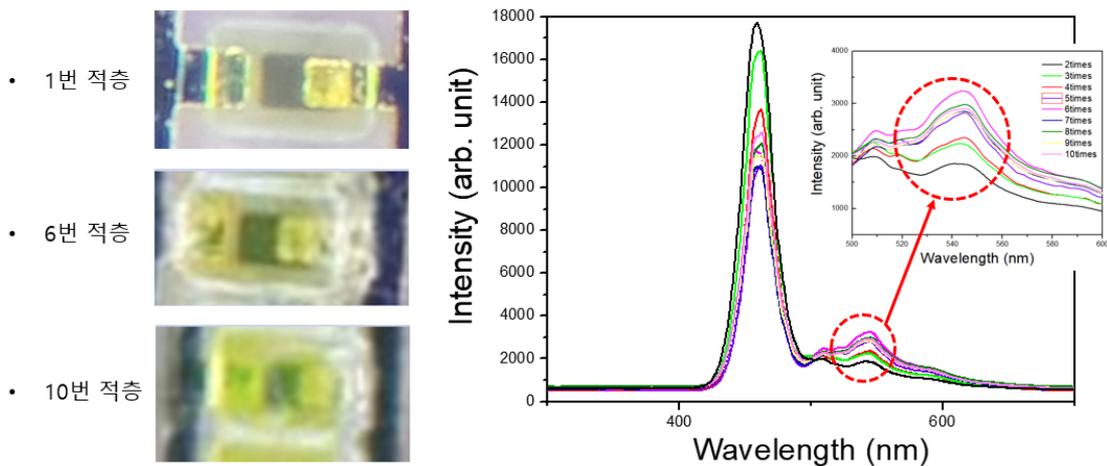


그림 3.2.11 Green 형광체 적층

그림 3.2.12는 Blue 광의 경우 수직발광이 50%이상이므로 Blue 수직발광을 확산제를 통해 수직발광을 억제하고 형광체 내부 광경로를 늘려 광효율을 높이기 위해 확산제 TiO_2 , Al_2O_3 입자 크기별로 형광체에 첨가해주고 패턴닝한 image 및 효율 변화이다. TiO_2 0.5um를 1%wt로 첨가해주면 효율이 Green이 2.46배(그림 3.2.12 a), Red가 6배(그림 3.2.12 b) 정도 증가 됐음을 알 수 있다.

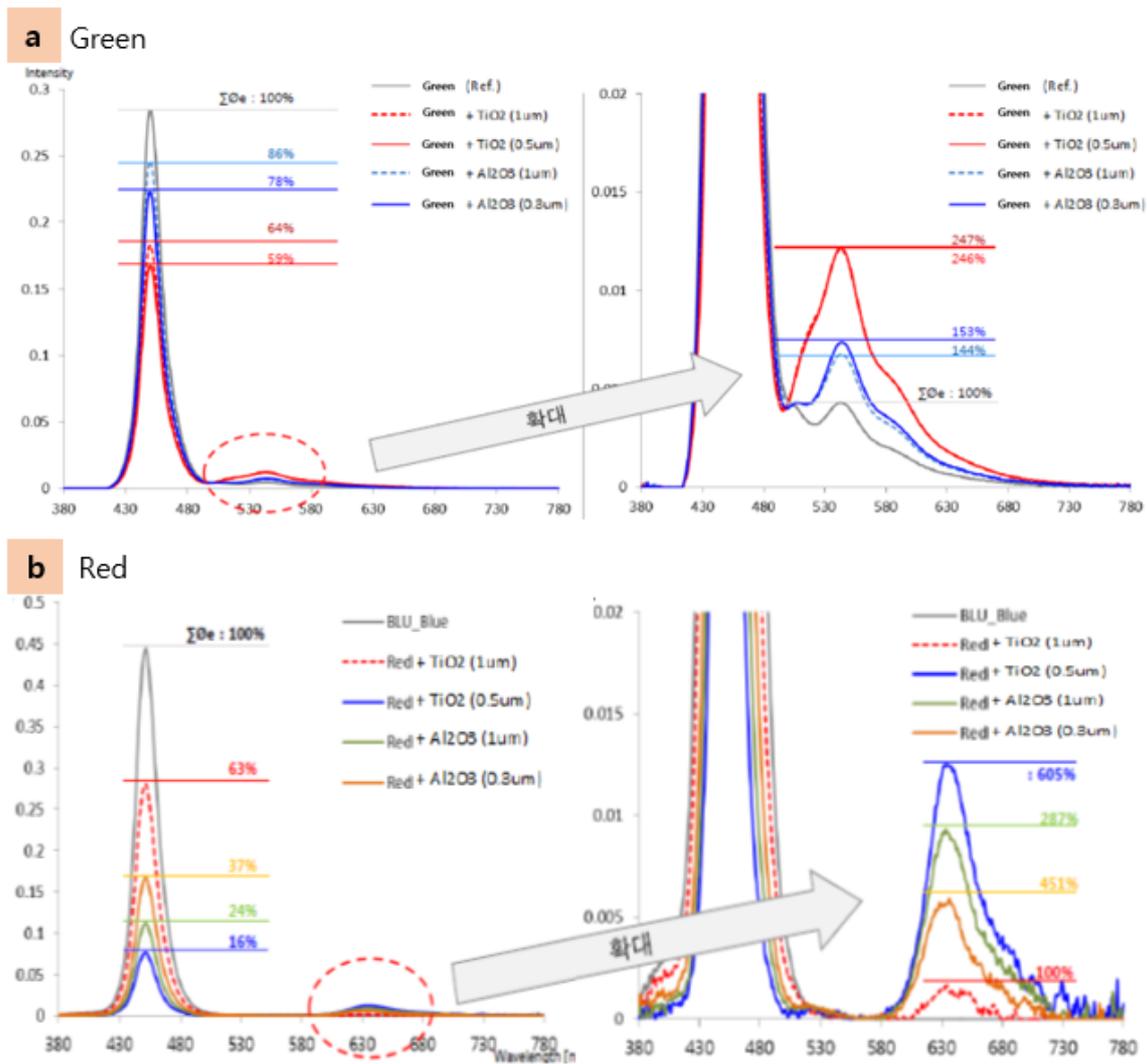


그림 3.2.12 확산제 첨가 후 Green, Red 형광체 효율

또한 색변환 물질에 blue 광이 혼합되어 나오는 문제를 해결하기 위해 blue 광을 완전히 차단할 수 있는 감광성 Yellow pigment 제작하였다. Yellow pigment는 그림 3.2.13 a와 같이 Blue 광을 완전히 차단하는 역할을 한다. 그림 3.2.13 b, c와 같이 앞서 제작한 감광성 아크릴과 Yellow pigment를 1wt%로 섞어 감광성 Yellow pigment를 제작하여 500rpm으로 코팅시 10% 정도 투과가 되고 double 코팅시 투과도가 거의 0%로 blue 광이 완전히 차단됨을 알 수 있다

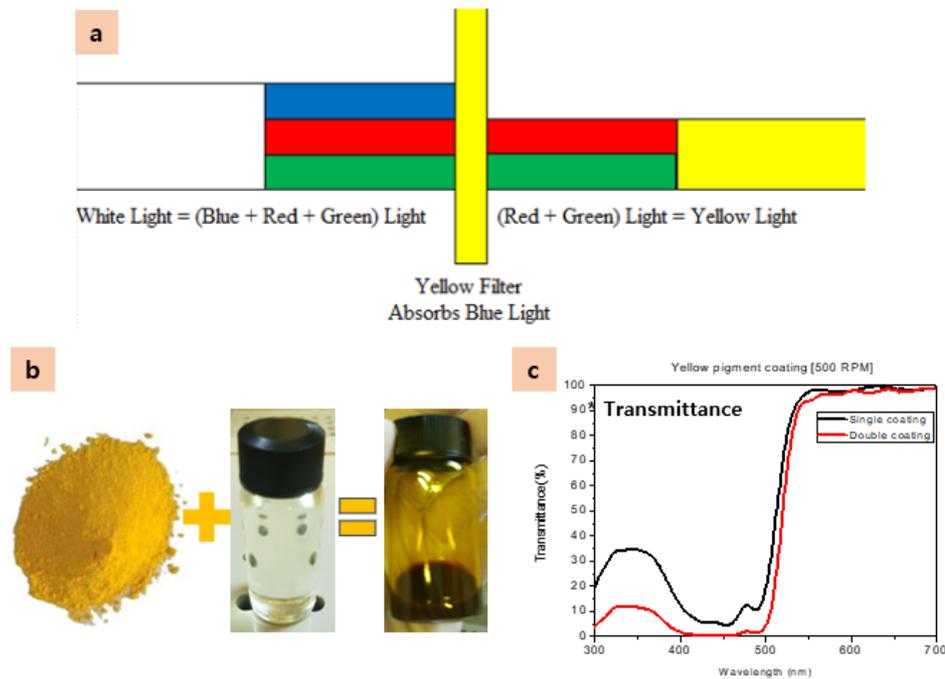
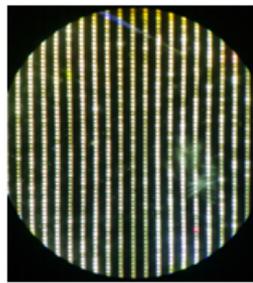


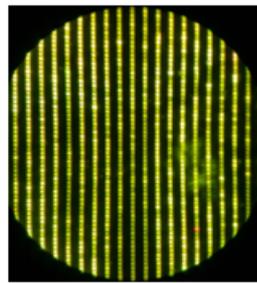
그림 3.2.13 감광성 Yellow pigment 제작 및 특성

그림 3.2.14에서 볼 수 있듯이 제작한 감광성 Yellow pigment를 Color conversion layer에 패터닝하여 올린 결과 Blue 광이 확실히 차단 되었음을 확인할 수 있다. 이를 통해 blue 광을 이용하여 순수한 red, green 픽셀의 제조가 가능함을 알 수 있다.

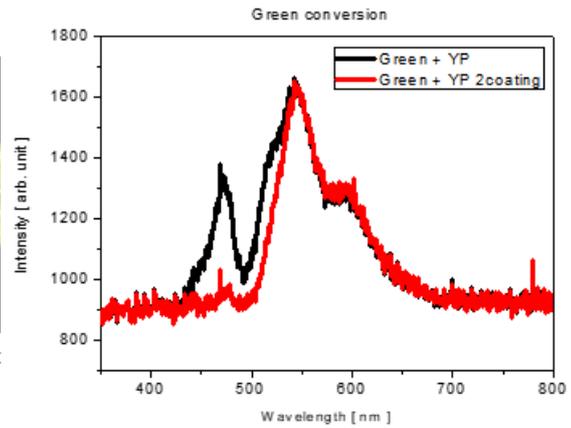
a Green



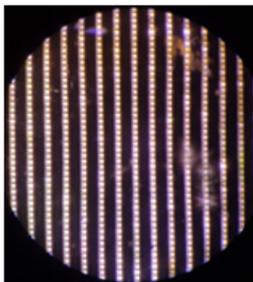
Green + Yellow pigment



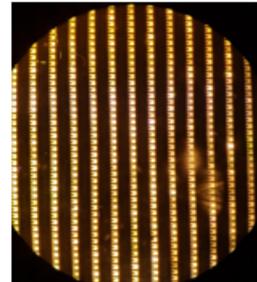
Green + Yellow pigment double coating



b Red



Red + Yellow pigment



Red + Yellow pigment double coating

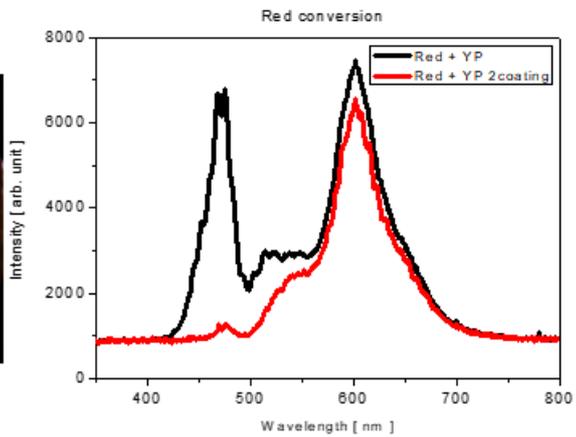


그림 3.2.14 감광성 Yellow pigment를 Blue chip 위에 증착

그림 3.2.15는 지금까지 효율 개선했던 방법인 Blue광 빛샘현상, Red 형광체 뭉침현상, 형광체 적층, 확산제 첨가, 블루광 차단 필터를 적용시켜 blue 광, 이를 색변환한 Red, green 광, 즉 풀컬러 RGB를 구현한 결과이다. 픽셀의 발광이미지에서 보듯이 red, green, blue의 풀컬러 픽셀이 효과적으로 표현됨을 알 수 있다. 패터닝된 색깔이 눈으로 확인 될 만큼 잘 표현되었다. 비록 blue 광이 다른 색들에 비해 높은 출력을 가지고 있지만 3.2.15의 스펙트럼에서 보듯이 red, green 피크를 확인할 수 있으며 blue와 green의 스펙트럼 분리가 안되는 이유는 blue 광의 넓은 스펙트럼에 의한 영향으로 보인다.

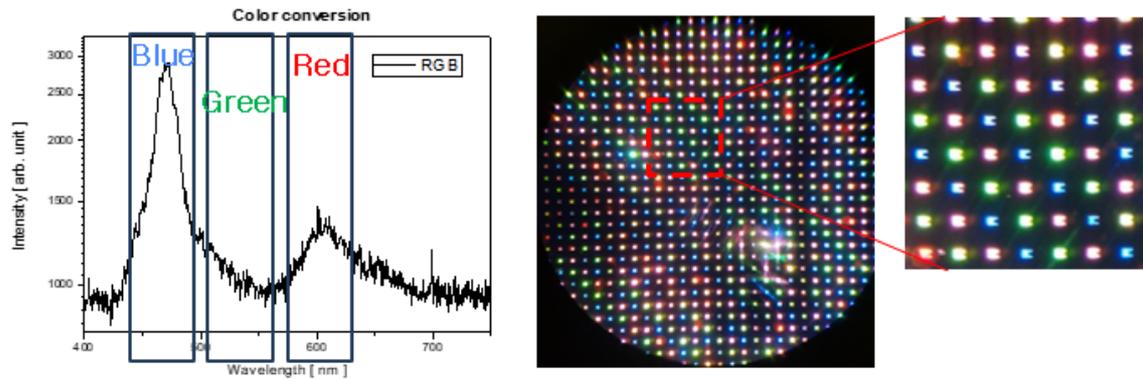


그림 3.2.15 효율 개선 후 Color conversion layer RGB 제작결과

제3절 풀컬러 LED 색제어를 위한 2D 기반 TFT 소재 연구

일반적으로 MoS₂ 막은 화학기상증착법으로 고온에서(700°C~900°C) 성장한다. 하지만 투명 유리 기판의 녹는점(550°C~650°C)은 MoS₂ 성장 온도에 비해 매우 낮기 때문에 투명 유리 기판 위에 직접 성장하는 것이 아닌 절연 기판 상에서 얻는게 일반적이다. 따라서 절연 기판상에 성장 된 MoS₂를 TFT의 반도체 물질로 제조하기 위해서는 MoS₂는 절연 기판에서 TFT 소자로 전사 과정이 필요하게 되는데, 전사과정에서 MoS₂ 박막은 전기적 성질이나 광학적 성질을 변형시켜 효율을 감소 될 수 있다. 따라서 MoS₂를 저온에서 성장하는 것이 가능하다면 투명 유리 기판 위에서 성장하여 공정과정을 단축할 뿐 아니라 전사 과정에서 나오는 결함을 개선할 수 있다.

화학기상증착법을 이용하여 MoS₂를 성장하는 방법은 석영(quartz) 으로 이루어진 챔버(Chamber)에서 Mo와 S를 합성하여 MoS₂ 박막을 얻어낼 수 있다. 화학기상증착법을 이용하여 MoS₂ 박막을 얻어낼 수 있는 몇 가지 방법이 있다. 그림 3.1.1은 MoS₂ 필름을 성장할 수 있는 여러 가지 방법의 모식도이다. Molybdenum trioxide(MoO₃)와 Sulfur를 합성하는 방법이 있으며, 이는 기판을 MoO₃와 Sulfur와 같이 나란히 둘 수도 있고(그림 3.1.1 (a)), 위치에 따라 down-stream(그림 3.1.1 (b)), up-stream(그림 3.1.1 (c)) 방식으로 나뉜다. 또한, 그림 3.1.1 (d)와 같이 원하는 기판에 먼저 e-beam evaporation를 이용하여 먼저 Mo 필름을 증착하고, Sulfur 파우더와 합성시켜 Mo를 황화(sulfurization) 시키는 방법이 있다.

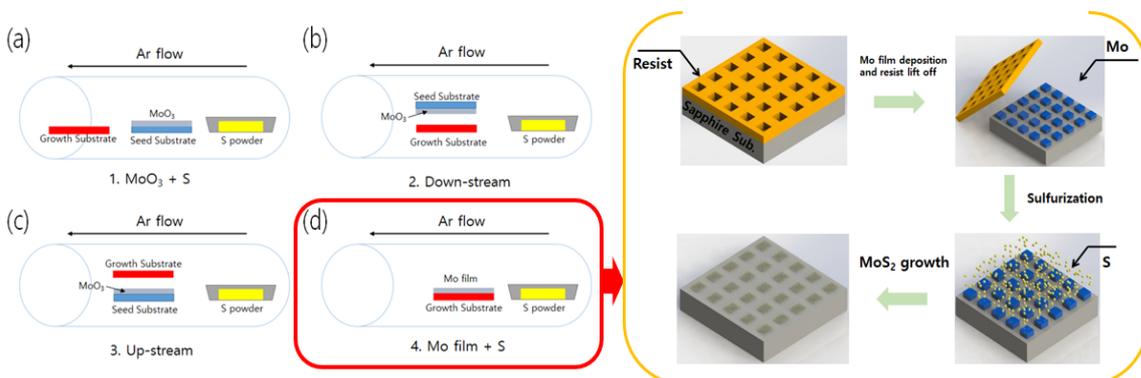


그림 3.3.1 CVD를 통해 MoS₂ 박막을 성장하는 여러 가지 방법[11,12]

본 연구에서는, 사파이어 기판에 Mo 필름을 황화 시키는 방법으로 MoS₂ 박막을 성장시키는 방법을 선택하였다. 이러한 방법은 Mo film을 미리 패터닝 (patterning)을 함으로써 TFT 소자에 응용하기에 성장 위치 및 배열구조를 제어할 수 있으며, 앞서 그림 3.3.1와 같이 MoS₂ 성장 특징에 맞추어 리소그래피-패터닝 방식을 이용하여 기판에 step-energy를 형성하여 행 성장 에너지를 낮추어 핵생성을 제어할 수 있는 장점이 있다.

그림 3.3.2는 Sulfur 0.8g을 도가니에 넣고 Mo패터닝을 한 이산화 실리콘(SiO₂) 기판 위에서 Ar 가스를 100sccm주입하고 압력을 50Torr로 일정하게 맞춘 후 조건에 해당하는 온도에서 5min간 성장한 이미지 및 Raman 이다. 650°C 이상에서는 필름 형태가 아닌 플레이크 형태로 성장하는 모습을 알 수 있으며(그림 3.3.2 c; SEM image) 600°C 이하에서는 성장이 안되고 순수 금속 클러스터(Cluster)형태로 남아있음을 알 수 있다.(그림 3.3.2 a; SEM image) 하지만 대부분의 디스플레이 투명기판은 500°C 이하의 낮은 천이온도를 가짐으로서 절연층 위에 MoS₂를 바로 성장시킬 수 없음을 알 수 있다.

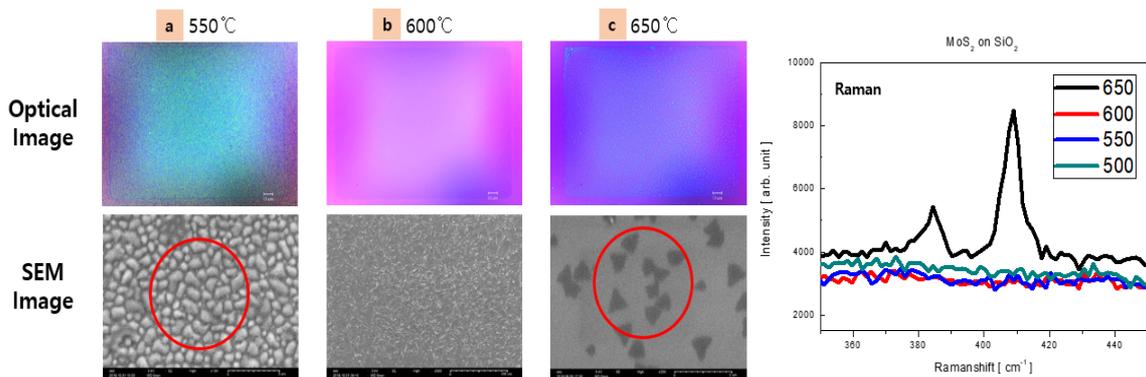


그림 3.3.2 이산화 실리콘 위에서 온도별 MoS₂ 성장

이를 해결하기 위해 우리는 핵생성(Nucleation) 이론에서 핵성장을 위해 최소의 임계반지름에 의하면 녹는점(Melting temperature)과 표면에너지(Surface free energy)에 의해 크게 결정이 됨을 알 수 있다. 따라서 일반적인 데이터에 의하면 메탈은 절연체보다 표면에너지와 녹는점이 더 낮다. 따라서 임계 반지름이 메탈이 절연체보다 훨씬 크게 작용한다. 따라서 메탈을 버퍼층으로 삼아 MoS₂를 성장시킨다면 낮은 온도에서 성장이 가능함을 증명할 수 있다.[42]

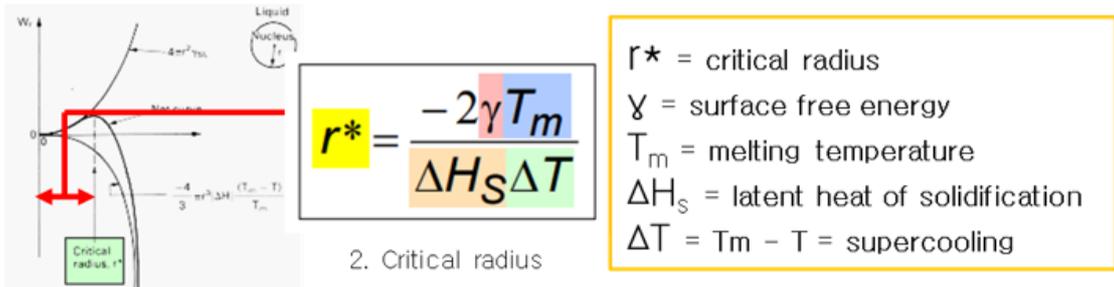


그림 3.3.3 핵생성에서의 임계반지름(Critical Radius)

Material	Surface energy [J/m ²]	T _m [°C]
SiO ₂	0.05-0.06	1710
Ti	0.02-0.04	1668

표 6. SiO₂와 Ti의 표면에너지 및 녹는점

따라서 우리는 SiO₂에 대해 확실히 표면에너지와 녹는점이 낮은 Ti를 이용하여 성장시켜 보았다.

그림 3.3.4는 이산화 실리콘에서 성장했던 똑같은 조건으로 Ti buffer 위에 성장한 이미지이다. Raman에서 볼 수 있듯이 400°C 이하에서는 450°C 까지 MoS₂ 필름이 성장이 됐음을 알 수 있다. 이를 통해 우리는 핵생성 이론에서 밝힌 바와 같이 Ti를 Buffer 층으로 MoS₂를 성장시킨다면 SiO₂ 기판 위에서 성장시키는 것 보다 더 낮은 온도에서 성장이 가능함을 보여주고 이는 차세대 웨어러블 디스플레이 제어소자의 기판 위에서 바로 성장하여 공정단계를 줄일 수 있을 것이다.

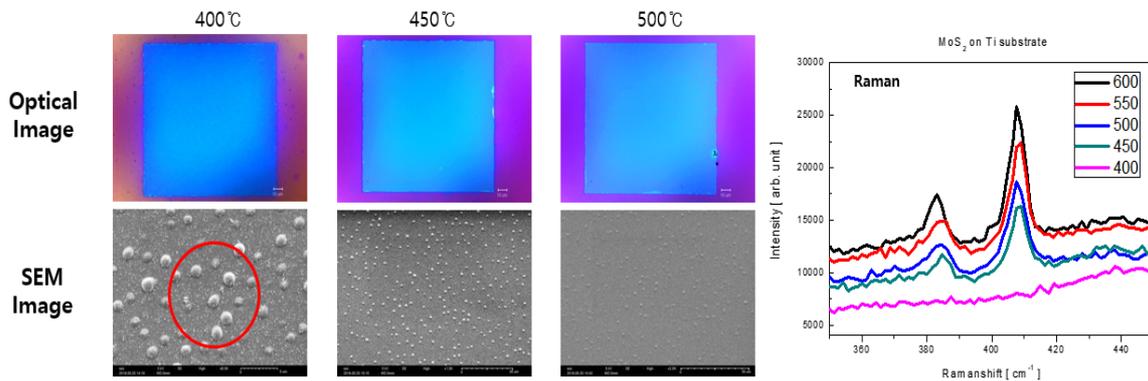


그림 3.3.4 Ti buffer layer 위에서의 온도별 MoS₂ 성장

제4장 결 론

본 연구에서는 마이크로 LED 기반의 웨어러블, 투명 디스플레이 제작을 위해 색변환 기술을 이용하여 풀 컬러 LED 제작 방법을 연구하였고 또한, 이를 구동시키기 위한 방법으로 이황화 몰리브데늄 기반 TFT 제어 소자 개선책을 제시하였다.

풀 컬러 마이크로 LED 디스플레이를 구현하기 위해, 픽셀을 제조할 때 R, G, B 각각의 웨이퍼에서 마이크로 LED 칩공정 후 기판을 제거하고 전사 및 정밀 접합의 공정을 거치는데 이는 저해상도의 디스플레이 구현방법에 적합하다. 1000 ppi의 고해상도의 마이크로 디스플레이 구현하기 위해서는 단색의 마이크로 LED를 패널에 접합한 후 Color conversion 방법을 하는 여러 방법들이 제시되고 있는데 본연구에서는 Blue Micro LED에 Perylene bisimide 색변환 물질을 직접 포토 리소그래피 하여 쉽고 정밀하게 마이크로 풀컬러 디스플레이를 구현할 수 있는 기술을 연구하였다.

본 실험에서는 색변환 기술의 공정 조건을 최적화하기 위해 각각 blue LED 위에 감광성 투명 아크릴과 Perylene bisimide 색변환 물질을 섞어서 선택적으로 색변환이 가능한 형광체를 제작하였다. 색변환 효율이 낮은 문제를 해결하기 위해 형광체 두께, 확산체, green-red 형광체 혼합 기술을 활용하였고 blue 잔광이 red, green 픽셀에 섞여 나오는 문제 또한 해결하였다. 이를 통하여 blue, red, green 픽셀의 독립 발광이 가능한 풀컬러 구현에 성공하였다. 스펙트럼을 통해 각각 픽셀의 파장을 확인하였다. 다만 색변환 물질의 얇은 두께의 의해 blue 광 대비 휘도가 낮은 문제점은 추후 해결해야될 문제로 남아있다.

또한 blue, green, red 픽셀의 독립 제어를 위해 TFT 소재에 대한 연구를 진행하였고 2차원 TMD 물질 중 MoS₂에 대해 연구하였다. 보통 MoS₂ 기반 TFT의 경우 전사공정을 통해 투명 기판에 이송되고 소자에 제작되는 공정으로 진행되는에 이때 크랙, 주름 등 많은 문제점이 발생한다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 표면에너지 낮춤으

로 핵생성을 촉진할 수 있도록 Ti 금속 버퍼층 기술을 도입하였고 투명 유리의 전이 온도 보다 낮은 450°C에서 성장하는데 성공하였다.

본 연구는 높은 PPI를 가지는 고해상도 투명, 웨어러블 소자 개발을 위한 색변환 및 이를 제어하기 위한 TFT 소재에 대한 연구로 차세대 디스플레이의 핵심 기술로 활용 될 수 있을 것으로 판단된다.

[참고문헌]

- [1] <https://www.sensorsmag.com/components>
- [2] <https://www.zdnet.co.kr/view/?no=20141222090105>
- [3] <http://goodlifetraveller.blogspot.com/2018/02/led.html>
- [4] Wu, T., et. al., Mini-LED and Micro-LED: Promising Candidates for the Next Generation Display Technology, *Sci.*, 8, 1557 (2018).
- [5] Novoselov, K. S., et. al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666 (2004).
- [6] Cheng. H. M., et. al., Preparation of 2D material dispersions and their applications, *Chemical Society Reviews Issue*, 1, 16 (2018).
- [7] Berger, C., et. al., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 19912 (2004).
- [8] Novoselov, K. S., et. al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197 (2005).
- [9] Loh. T., et. al., DHC Chua - *ACS applied materials & interfaces*, *ACS appl.*, 6, 15966 (2014).
- [10] Prins, F., et. al., Reduced Dielectric Screening and Enhanced Energy Transfer, *Nano letters*, *ACS appl.*, 11, 11061 (2014).
- [11] Dohyung, K., Controlled growth of large-Area and high-quality molybdenum disulfide, *JJAP.*, 56, 110302 (2017).
- [12] Minwoo, K., Role of the Growth Temperature in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18, 3 (2018).
- [13]. Du, X., et. al., Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene, *Nature*, 462, 192 (2009).
- [14] Bolotin, K. I., et. al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun*, 146, 351 (2008).
- [15] <http://www.graphenesq.co.kr/whatis/grphene.asp>
- [16] Novoselov, K., et. al., Two-dimensional atomic crystals., *Proc. Natl.*

Acad. U.S.A., 102, 10451 (2005).

[17] Greely, J., et. al., Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution, *Nature Mater*, 5, 909 (2006).

[18] Laursen, A. B., et. al., Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution, *Energy Environ Sci.*, 5, 5577 (2012).

[19] Bhandavat, R., et. al., “Synthesis of surface-functionalized WS₂ nanosheets and performance as Li-ion battery anodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1523 (2012).

[20] Radisavljevic, B., et. al., Single-layer MoS₂ transistors, *Nature Nanotech*, 6, 147 (2011).

[21] Zhang, Y., et. al., Ambipolar MoS₂ thin flake transistors, *Nano Lett.*, 12, 1136 (2012).

[22] Late, D. J., et. al., Hysteresis in single-layer MoS₂ field effect transistors, *ACS nano*, 6, 5635 (2012).

[23] Prins, F., et. al., Reduced Dielectric Screening and Enhanced Energy Transfer in Single- and Few-Layer MoS₂, *Nano Lett.*, 14, 6087 (2014)

[24] Mak, K. F., et. al., Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 136805 (2010).

[25] Radisavljevic, B., et. al., Single-layer MoS₂ transistors, *Nature nanotechnology*, 6, 147 (2011).

[26] Ling, X., et. al., Role of the Seeding Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.*, 14, 464 (2014).

[27] Shi, Y., et. al., Van der waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates, *Nano Lett.*, 12, 2784 (2012).

[28] Wang, X., et. al., Controlled Synthesis of Highly Crystalline MoS₂ Flakes by Chemical Vapor Deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 5304 (2013).

[29] <https://sites.google.com/a/stonybrook.edu/johnsonlab/>

- [30] Schellenberger, M., et. al., A novel approach to minimize efforts at final test, *Semicon Europa*, 13, 16 (2018).
- [31] Todeschini, M., Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films, *ACS appl.*, 9, 37374 (2017).
- [31] RokOh, J., et. al., Highly efficient full-color display based on blue LED backlight and electrochromic light-valve coupled with front-emitting phosphors, *Optics express*, 19, 16022 (2017).
- [32] HyeOh, J., et. al., Color-by-blue display using blue quantum dot light-emitting diodes and green/red color converting phosphors, *Optics express* A511, 22, 82 (2019).
- [33] Chen, H., et. al., Recent Advances on Quantum-Dot-Enhanced Liquid-Crystal Displays, *IEEE permission*, 206, 1077 (2017).
- [34]http://myplace.frontier.com/~stevebrainerd1/PHOTOLITHOGRAPHY/Week%202-3%20DNQ-CAR%20%20Photoresists_files/DNQ
- [35] Hariharan, P. S., et. al., Perylene Diimide Based Fluorescent Dyes for Selective Sensing of Nitroaromatic Compounds: Selective Sensing in Aqueous Medium Across Wide pH Range, *J. Fluoresc.*, 26, 395 (2016).
- [36] Zhang, L., et. al., 2,5,8,11-Tetraalkenyl Perylene Bisimides: Direct Regioselective Synthesis and Enhanced π - π Stacking Interaction, *Org. Lett.*, 18, 5908 (2016).
- [37] Park, K. S., et. al., Synthesis and Characterization of Red Organic Fluorescent of Perylene Bisimide Derivatives, *Mater. Eng.*, 30, 577 (2011).
- [38] Baek, K., Synthesis and Characterization of Red Organic Phosphor for Hybrid LED, *Mater. Eng.*, 25, 140 (2012).
- [39] Galeotti, F., et. al., A polystyrene bearing perylene diimide pendants with enhanced solid state emission for white hybrid light-emitting diodes, *Dyes and Pigments*, 114, 138, (2015).
- [40]<https://m.blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=youngdisplay&logNo=60196353233&proxyReferer>

[41] Kashchiev, D., Nucleation, Wheeler Road Burlington, MA01803, chapter 18 (2008).