

진공 증착법에 의한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 제작 및 특성 연구

황장환 · 권오관 · 김영관 · 손병청

홍익대학교 화학공학과

Study on the Preparation of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ Thin Films by Physical Vapor Deposition Method and Their Characterization

Hwang, Jang-Hwan · Kwon, Oh-Kwan

Kim, Young-Kwan · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Feb., 20, 1998)

ABSTRACT

Thin films of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$, which was known to show red-light emitting properties, were deposited under various deposition condition. The thickness, surface morphology, and photoluminescence(PL) were measured with α -step profiler, Atomic Force Microscopy(AFM), and PL measurement apparatus. It was found that the thickness of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ film can be controlled precisely by adjusting the amounts of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ in the boat. As the thickness of these films increases, the surface roughness also increases. A structure of $\text{Al}/\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})(850\text{\AA})/\text{TPD}(600\text{\AA})/\text{ITO}$ was fabricated, Electroluminescence(EL) spectrum of which shows the peak at the wavelength of 618nm.

I. 서 론

21세기 정보화 사회에서 정보를 표시하는 평판 표시소자는 반도체 못지 않게 중요한 역할을 할 것으로 전망된다. 따라서 많은 연구자들은 액정 표시소자, 플라즈마 표시소자, 그리고 전계방출 표시소자 등 다양한 종류의 표시소자에 관하여 연구를 진행하고 있다. 또한, 최근에는 유기물을 이용한 유기 전기 발광 소자에 대한 연구가 매우 빠른 속도로 전파되고 있다^{1~6)}. 즉, 공액성 고분자이며 유기반도체의 일

종인 Poly(p-phenylene vinylene)(PPV)를 EL 소자에 응용한 연구가 성공하였으며, 그 전에는 AlQ_3 와 같은 금속착물을 이용한 EL 소자가 제작되어 그 발광 특성에 대하여 연구되었다^{5~7)}. 그리고 다양한 종류의 금속착물을 여러 가지 고분자 물질들과 혼합하여 EL 소자로서 사용하려는 연구도 상당히 많이 진행되고 있다^{1~4)}. 이러한 금속착물을 사용하는 경우에는 그 EL의 peak이 조금 전에 언급한 고분자를 이용한 소자의 EL보다 매우 sharp하고 그 밝기면에서도 훨씬 우수하다. 그러나, 그 소자의 수명이 고분자를 사용한 것보다 훨씬 짧다는 단점이

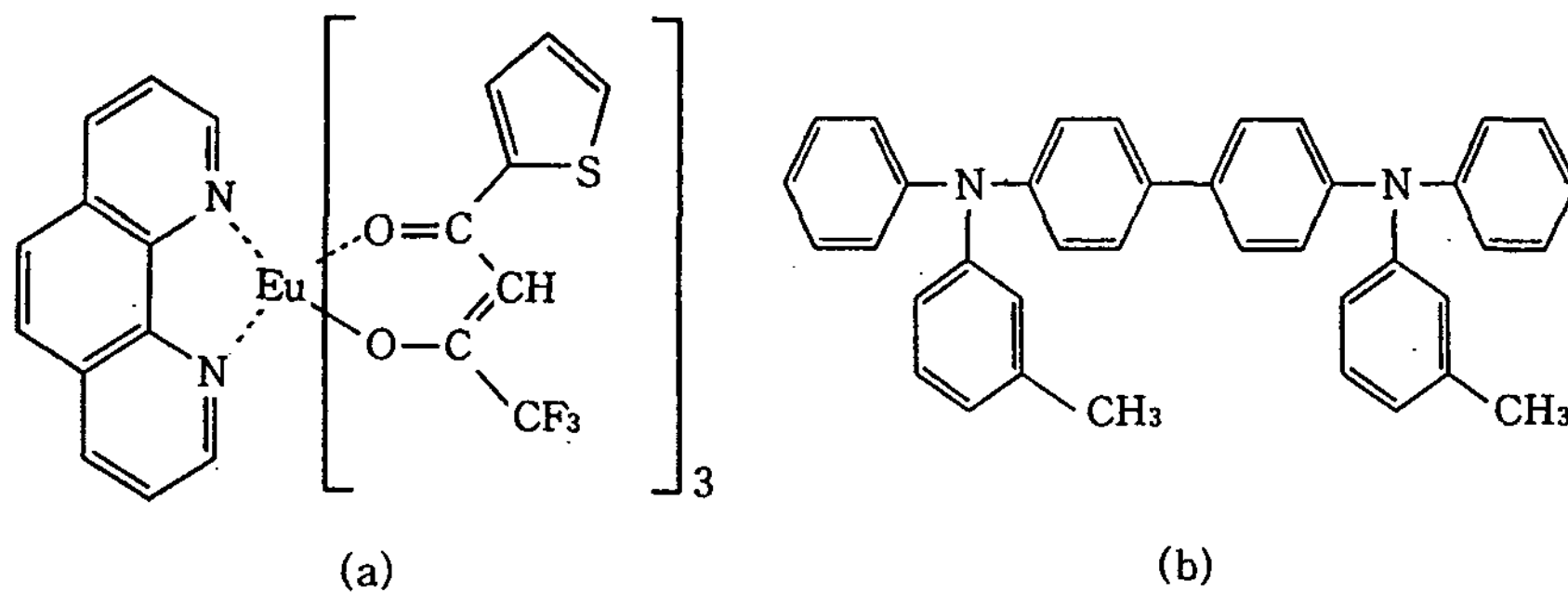


Fig. 1. Molecular structure of (a) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$, and (b) TPD.

있다.

본 연구에서는 red-emitting 특성이 있는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막을 진공증착법으로 제작하고, 그 박막을 다양한 분석방법으로 분석하여 그 최적조건을 찾고자 하였다. 그리고 이러한 조건에서 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 발광층으로 한 다층막 EL 소자를 제작하여 그 소자의 EL 특성 및 전류-전압 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 성막물질

본 연구에 사용된 시료는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ (TTA = thenoyltrifluoroacetone, phen = 1,10-phenanthroline)와 hole transporting materials로서 TPD(N, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)로서 여기에서 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 는 합성하여 사용하였으며 TPD는 일본의 동경화성공업(주)에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 은 EL cell내에서 red 발광층의 역할을 하게 되며, TPD는 정공 수송 물질로서 양극으로부터 발광층까지의 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 한다. 한편 이러한 각각의 물질들의 분자 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

2. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막 제작

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막은 고진공이 유지된 진공 증착 장비 내에서 제작되었다. 챔버 내에 텅스텐으로 제작된 증착 보트(boat)를 설치한 후 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$

(phen)의 분말을 넣고, 챔버 내의 진공도가 $2\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr에 도달하게 되면 보트에 전압을 인가하여 보트를 가열하면 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 분자선이 발생되며 기판에 박막이 형성된다. 진공증착 장비의 주 챔버 내부구조를 Fig. 2에 나타내었다. 원하는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께를 얻기 위하여 보트 내에 넣은 분말상태의 시료 양을 변화시켜 가면서 제작된 박막의 두께를 α -step profiler로 측정하였다. 그리고 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께에 따른 표면의 형상과 거칠기를 Atomic Force Microscopy (AFM)로 관찰하였다.

3. 다층막 구조의 EL cell 제작

정공 수송층으로 사용되는 TPD는 진공증착법에 의하여 박막을 제작하였고, 그 위에 원하는 두께의 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막을 제작하였으며, 하부 전극으로는 Indium-Tin Oxide (ITO) 기판을, 상부 전극으로는 Al을 같은 방법으로 진공 증착하였다. 그 구조는 Fig. 2에 나타내었다.

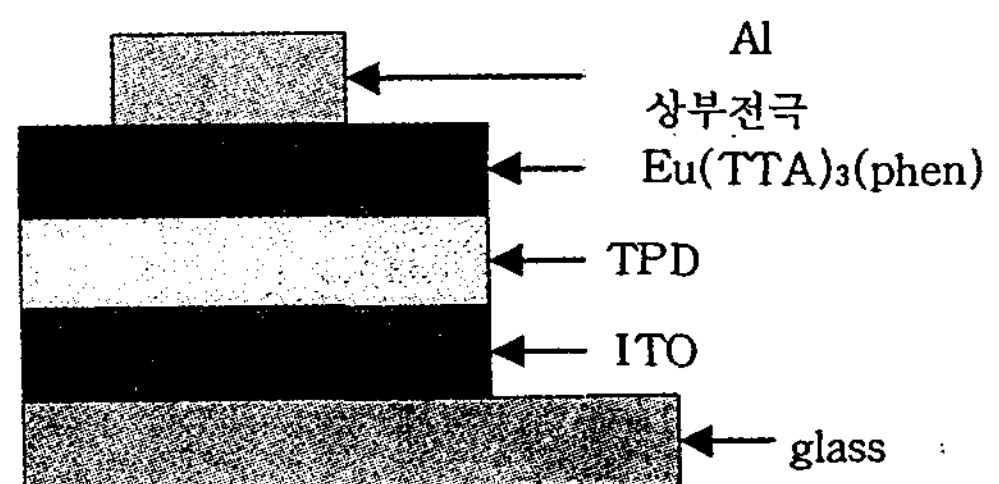


Fig. 2. Structure of EL cell.

4. 측정 방법

진공 증착시, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 시료의 적정량을 알기 위하여 Photoluminescence(PL) 측정과 제작된 EL cell의 PL를 측정하기 위하여 Perkin-Elmer Limited, LS50B를 사용하였으며, 전류-전압(I-V) 특성을 실험하기 위하여 Keithley 238을 사용하여 0V에서 20V까지 전압을, 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키면서 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

있다. 또한 이러한 다양한 시료 양에 따라 제작한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 UV-Vis 흡광도를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었으며, 이 그림을 보면 시료 양에 따라 흡광도가 선형적으로 변화함을 관찰할 수 있었다. 이 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 UV-Vis 흡광도는 파장이 355nm인 피크에서의 흡광도를 기준으로 한 것이다. 이 그림을 보면 역시 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박

III. 실험 결과 및 고찰

1. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막 제작

보트 내에 시료 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 양을 변화시켜 가면서 그 박막의 두께를 측정하였으며, 그 결과를 Table 1과 Fig. 3에 나타내었다. Table 1과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 보트 내의 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 시료 양이 많아 질수록 박막의 두께가 두꺼워지며, 시료 양과 박막의 두께는 선형적으로 비례하고

Table 1. Thickness variation of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films depending on the amounts of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$

Amounts of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})/\text{g}$	Thickness/ \AA
0.005	850
0.01	1300
0.02	1500
0.03	1900
0.04	2300
0.05	2600
0.06	3000

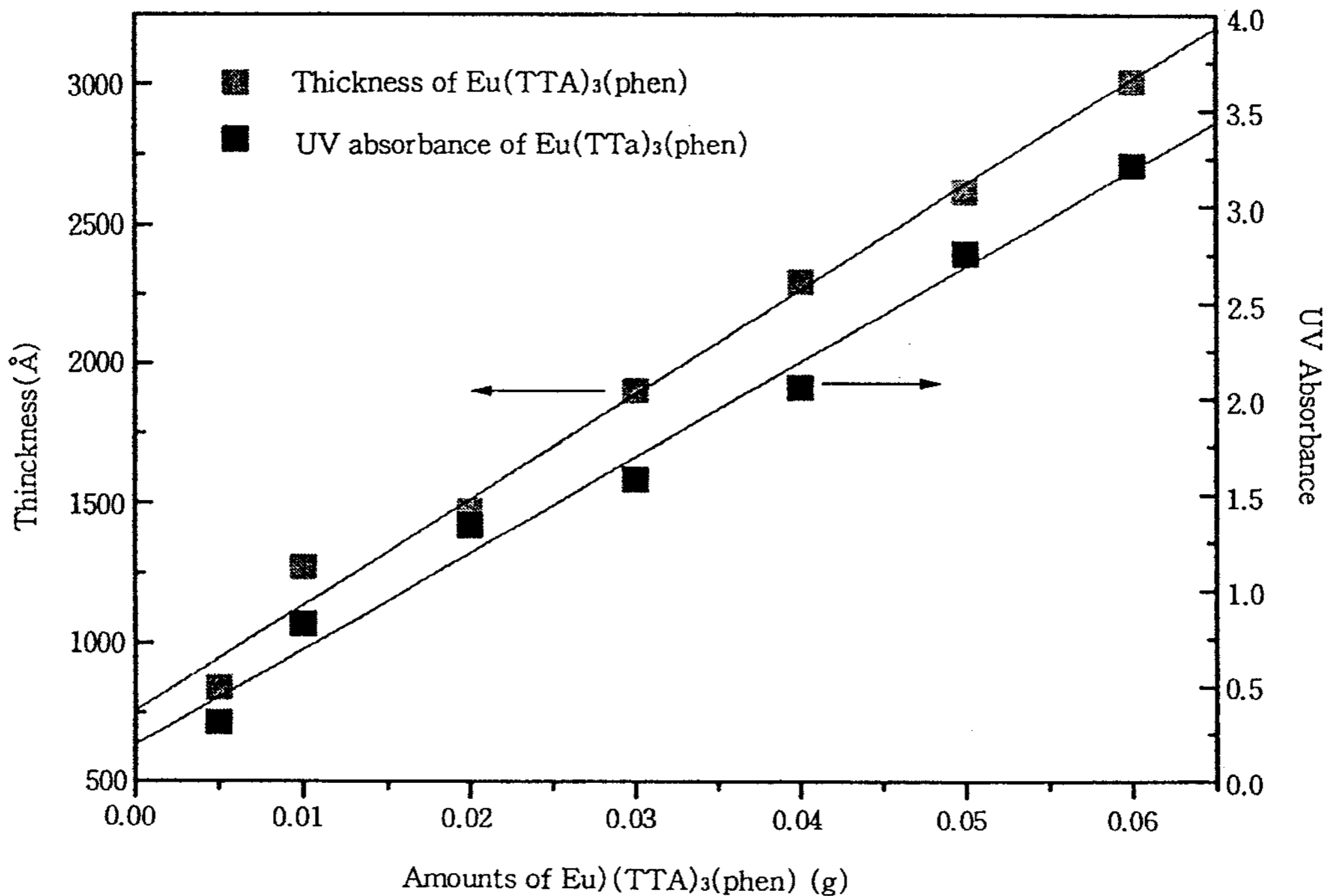


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with various film thickness.

막의 경우에 그 UV-Vis 흡광도와 그 두께와도 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 이것은 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 UV-Vis 흡광도를 측정함으

로써 그 박막의 두께까지 측정할 수 있음을 의미한다. 한편 Fig. 5는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 시료 양에 따라 제작된 박막의 광발광(photoluminescence) 특

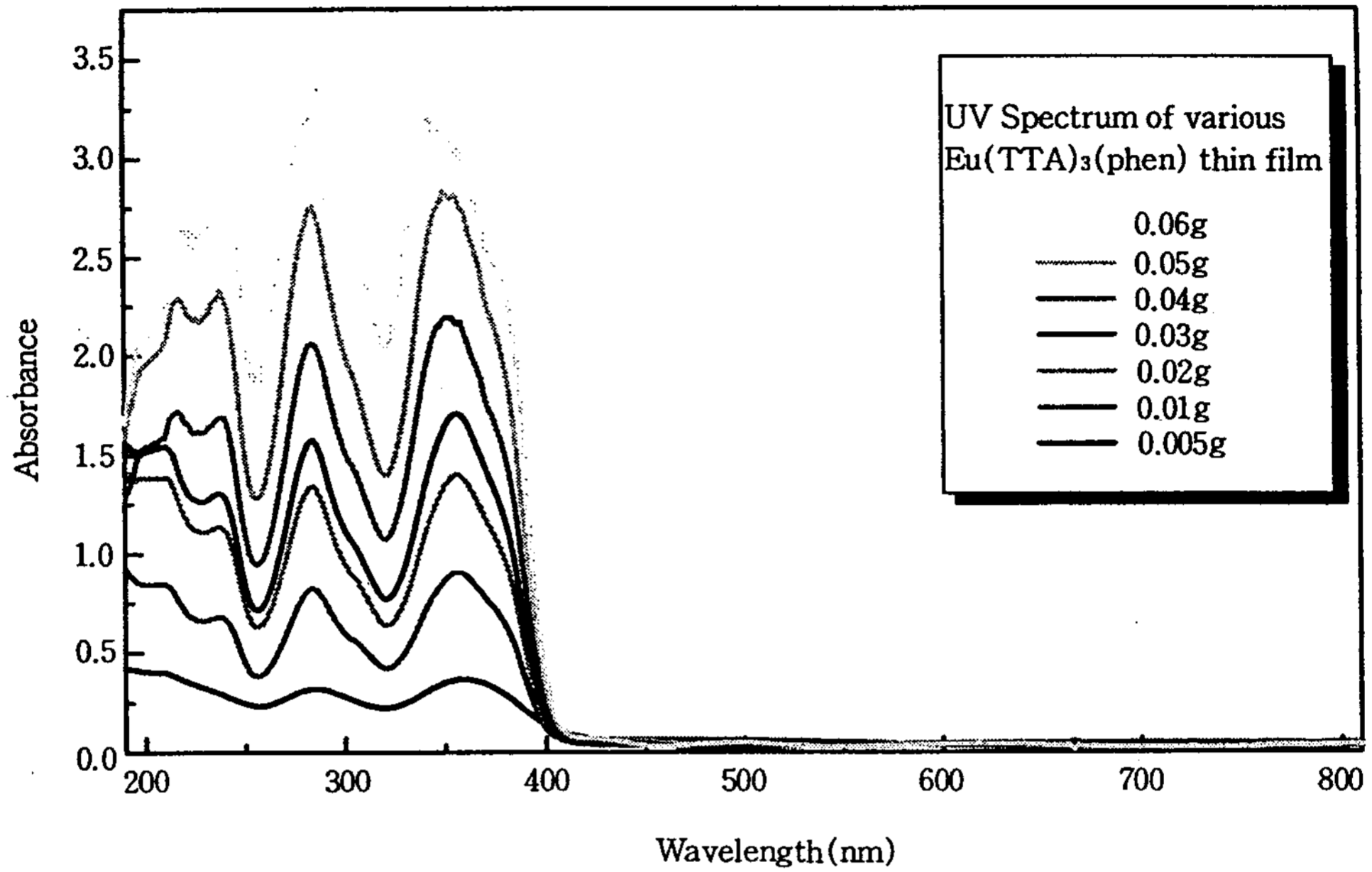


Fig. 4. Dependence of the thickness and the UV-Vis absorbance of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films on the amounts of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ in a boat

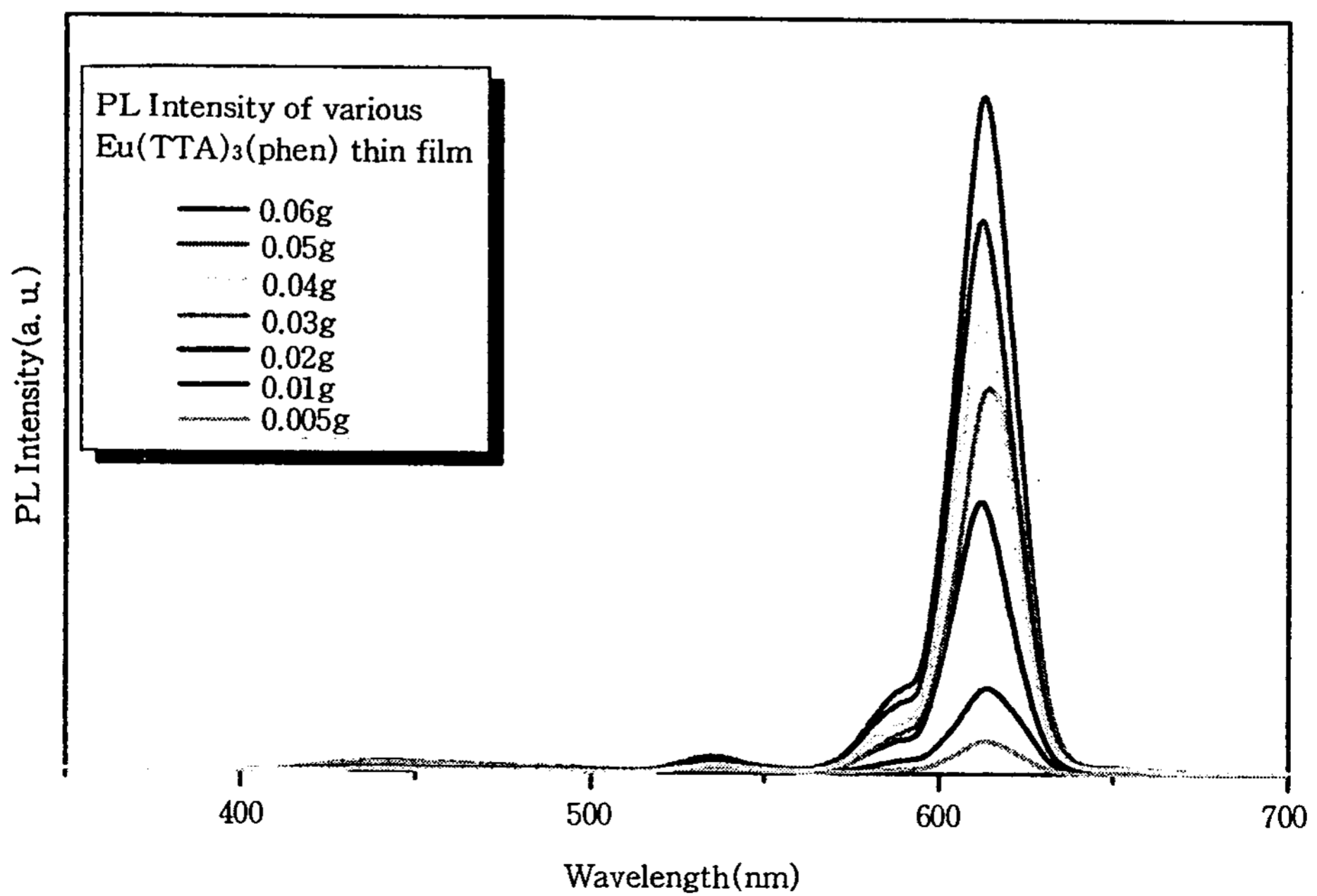


Fig. 5. PL spectra of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with various film thickness.

성을 나타낸 것으로 모두 613nm 정도에서 날카로운 피크를 볼 수 있으며, 이것은 이미 Eu를 활성제로 포함하고 있는 무기물 형광체에서 알려진 바와 같이 Eu의 f^6 전자내의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=0, 1, 2, 3, 4)$ 전이

에 의한 스펙트럼이다⁸⁾. 그리고 박막의 두께가 증가함에 따라 그 광발광 크기도 역시 증가함을 알 수 있었다.

한편 시료 양에 따라 제작된 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$

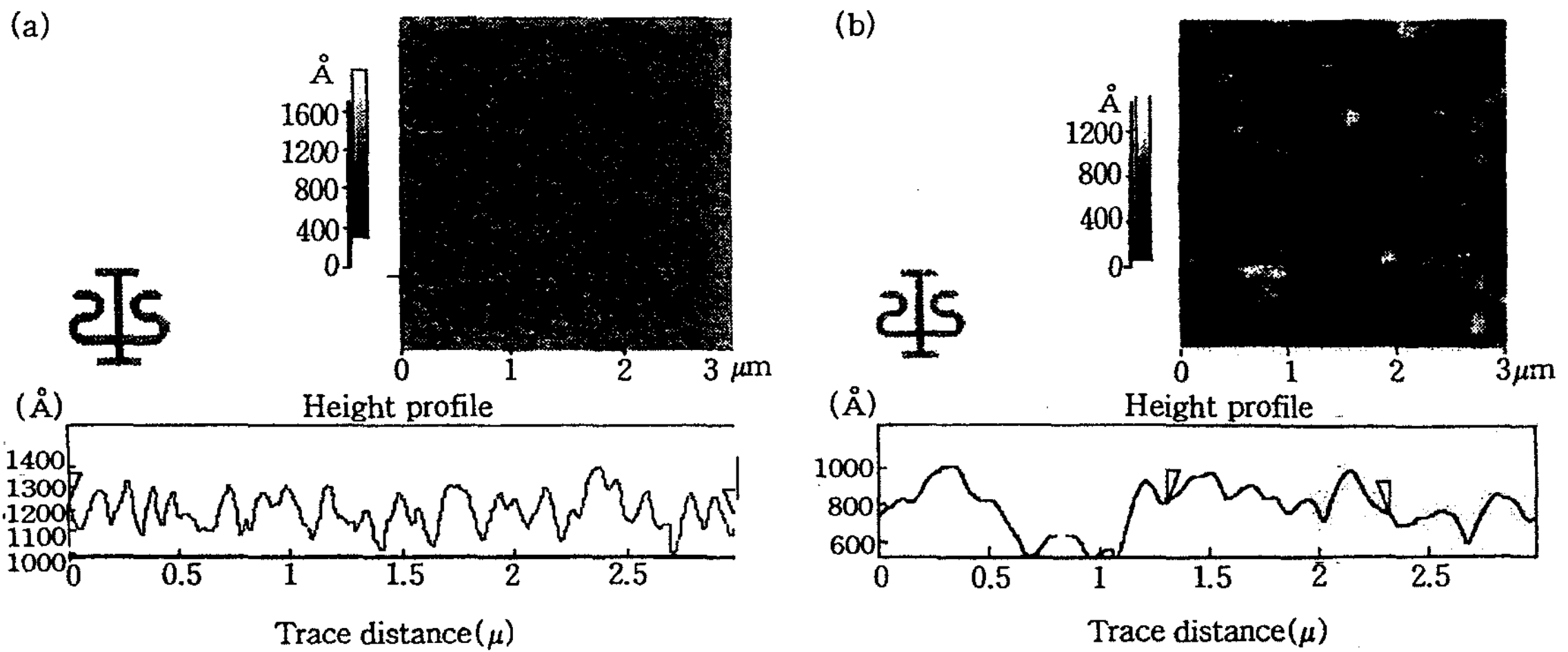


Fig. 6. Two dimensional AFM images and height profiles of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films with a thickness of (a) 850Å, and (b) 3000Å.

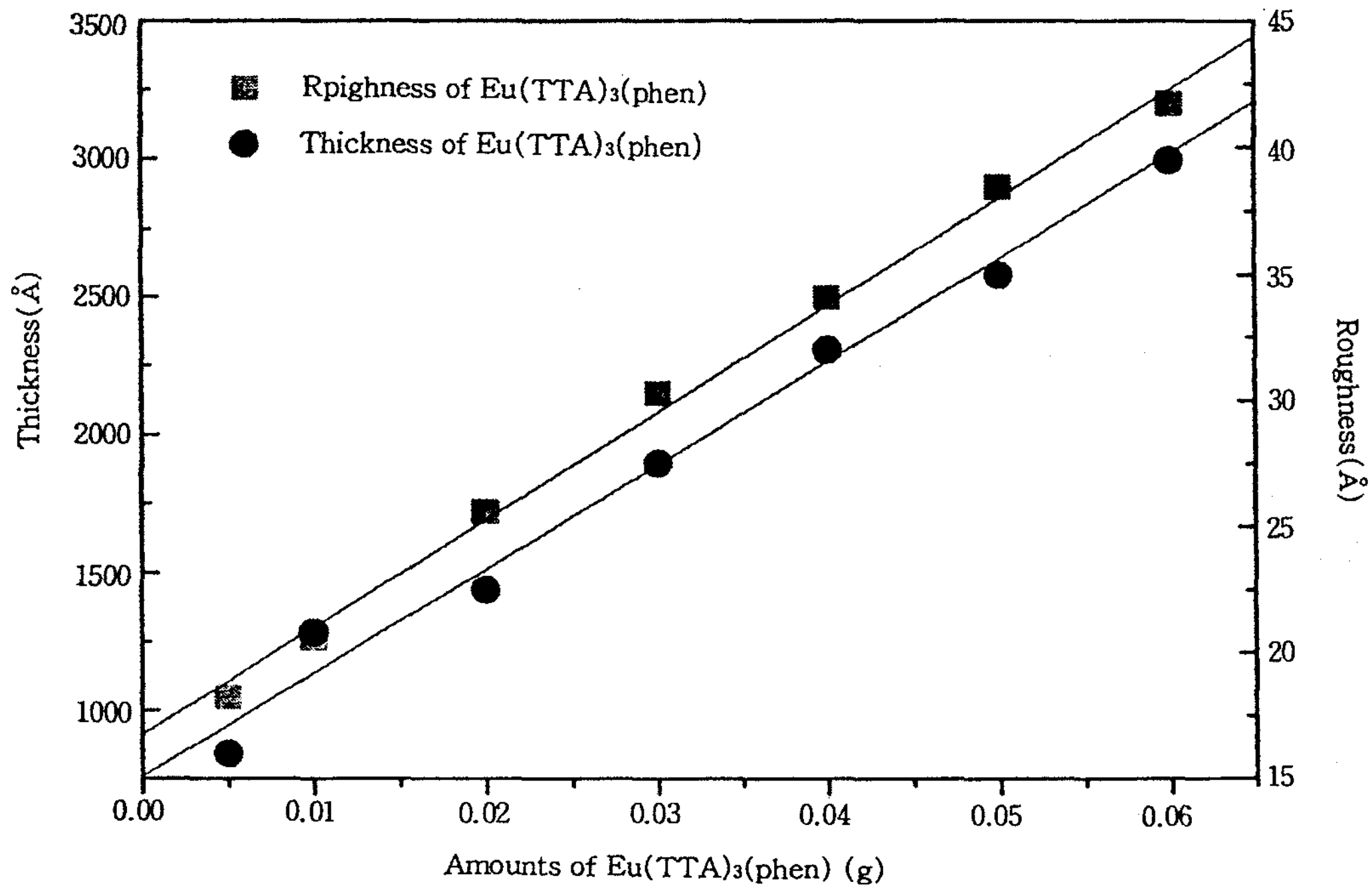


Fig. 7. Dependence of the roughness and the thickness of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ thin films on the amounts of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$.

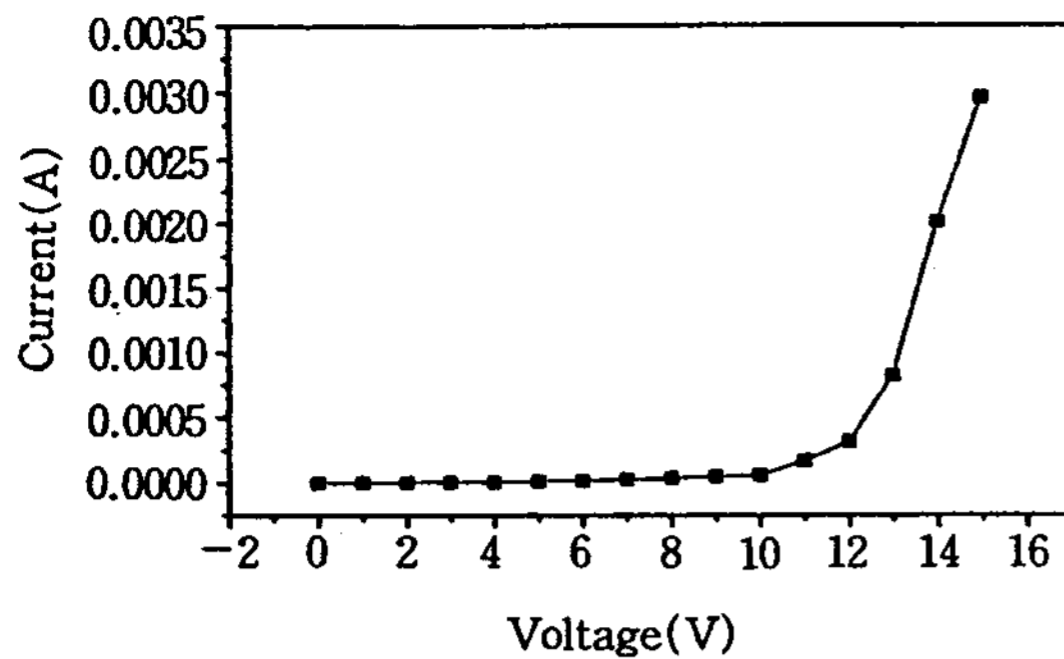


Fig. 8. I-V characteristics of EL device with $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ as an emitting material.

박막 표면의 형상 및 거칠기를 AFM으로 관찰하였으며, 그 AFM을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에는 대표적으로 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께가 850\AA 일 때와 3000\AA 일 때의 AFM image를 나타낸 것이며, 두께가 850\AA 인 경우에는 grain의 크기가 작으며, 그 평균 거칠기(average roughness)가 18\AA 정도였지만 두께가 3000\AA 인 경우에는 grain의 크기가 상당히 증가하였으며, 그 평균 거칠기도 42\AA 으로 매우 증가하였음을 알 수 있었다. 한편 시료 양에 따른 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께와 평균 거칠기의 변화를 도표로 나타낸 것이 Fig. 7이다. 이 그림을 보면 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께가 증가함에 따라 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 표면거칠기도 역시 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

2. 다층막 구조의 EL cell의 I-V 및 EL 특성

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 전류-전압(I-V) 특성을 알아 보기 위하여 우선 TPD를 하부전극으로 사용되는 ITO 기판 위에 600\AA 으로 증착한 뒤에 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 850\AA 의 두께로 증착하였으며, 상부전극으로 Al을 약 $1,500\text{\AA}$ 의 두께로 증착하여 Fig. 2와 같은 구조를 제작하였다. I-V 특성을 측정한 결과가 Fig. 8에 나타나 있으며, 이 그림을 보면 약 11V에서 전류가 1turn-on되어 흐르는 것을 알 수 있었고, 15V 이상에서는 short되는 현상이 발생하였다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 보여준 EL 소자에 15V의 전압을 가하였을 때에 얻은 EL 소자의 EL 스펙트럼이다. 이 스펙트럼을 보면 Fig. 5에서 보여준 Eu

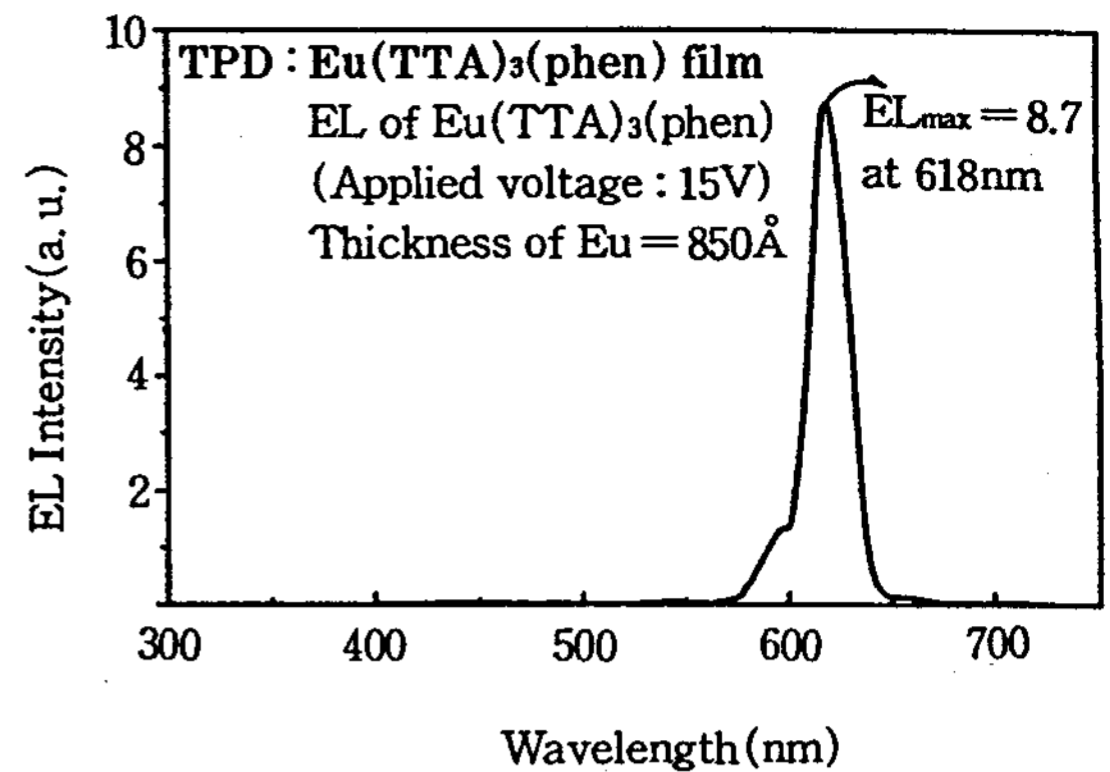


Fig. 9. EL spectrum of EL device with $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ as an emitting material.

$(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 PL과 거의 동일하게 618nm의 파장대에서 날카로운 피크를 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

진공증착법을 이용하여 red 발광 특성이 있는 것으로 알려져 있는 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막을 제작하였으며, 보트 내의 시료 양을 증가시킴에 따라 박막의 두께도 선형적으로 증가함을 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 박막의 두께, UV-Vis 흡광도, 그리고 PL 특성을 측정함으로써 확인할 수 있었으며, 또한 박막의 두께가 증가함에 따라 박막 표면의 평균 거칠기도 역시 증가하였다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 을 발광층으로 한 다층막의 EL 소자를 제작하여 그 소자의 EL 및 I-V 특성을 측정한 결과 EL 특성은 λ_{max} 가 618nm로서 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ 의 PL과 동일한 특성을 갖고 있음을 알 수 있었으며 또한 850\AA 의 두께에서는 약 11V에서 turn-on이 됨을 알 수 있었다.

문 헌

1. Tang, C. W., and VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913(1987).
2. Kido, J., Ikeda, W., Kimura, M., Nagai, K., Okayama, K., *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2124 (1994).
3. Kido, J., Kimura, M., and Nagai, K., *Science*, 267, 1332(1991).

4. Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Burn, P. L., Friend, R. H., Holmes, A. B., Kraft, A., *Electronic Properties of Polymers, Springer, Solid State Sciences, Heidelberg* 107, 301(1992).
5. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackey, K., Friend, R. H., Burns, P. L., and Holmes, A. B., *Nature (London)*, 347, 539(1990).
6. Bradley, D. D. C., *Synthetic Metals*, 54, 401 (1993).
7. Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown A. R., and Friend, R. H., *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32 (1992).
8. Carnall, W. T., Fields, P. R., Rajnak, K., *J. Chem. Phys.*, 49, 4450(1963).