

펄스 레이저 증착법을 이용한 유기 박막의 제작

박상무, 이봉주

¹구마모토 대학교 과학기술대학원, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto, Japan

²남서울대학교 전자공학부, 서울 330-707

(2008년 7월 25일 받음, 2008년 9월 8일 수정, 2008년 9월 12일 확정)

최근까지 유기박막의 제조에 있어서 진공 증착 혹은 스프인코팅법의 대체방법으로 펄스 레이저 증착법 (PLD: Pulsed laser deposition)에 많은 관심이 되고 있는 실정이다. 본 논문에서는 유기발광소자(OLED)의 제작을 위해 Alq₃(aluminato-tris-8-hydroxyquinolate)와 TPD의 유기물을 질소(N₂)분위기 상태에서 KrF (λ=278 nm) 엑시머 레이저를 이용한 PLD법으로 증착하였고, 증착공정변화에 따른 증착된 박막의 분자 및 광학적 특성의 효과를 PL과 FT-IR등을 이용하여 평가하였다.

주제어 : 펄스레이저증착법(PLD), Alq₃, TPD

I. 서 론

최근 차세대 디스플레이로서 유기발광소자(Organic Light Emitting Diodes)가 매우 주목 받고 있으며 관련 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3]. 유기발광소자는 다양한 투명기판 기판 즉, 유리나 플라스틱 등의 위에 유기 박막을 증착 시킨 후 전극을 형성시키고 양 끝단에 전압을 인가하면 박막이 발광하는 소자를 지칭한다[4]. 유기발광소자는 개똥벌레의 빛으로 대표되는 자연계에 벌써 존재하고 있는 유기 빛을 인공적으로 만들어 내는 기술이다. 절연체라고 생각되고 있던 유기물이지만, 첨가물을 잘 사용하면 도전성이 되는 유기물로 바뀌어 그것이 발광하게 된다. LCD나 PDP[8]도 얇은 평판 디스플레이 (FPD: Flat Panel Display)로 불리고 있지만, 유기발광소자는 이것의 한계를 뛰어 넘는 매우 얇음의 실현이 가능해진다. 유기발광소자 1 [μm]이하의 발광 소자이며, 플라스틱 기판과 같이 유연한 기판 위에 증착 시키면, 종이와 같은 플렉시블 디스플레이의 제작이 가능해진다. 더욱이 유기발광소자는 자발형 발광소자이므로 시야각이 매우 넓고 응답 속도는 LCD의 약 1000배로 빠르므로, 동영상의 재생에 매우 우수한 소자로 각광 받고 있다[5]. 또한, 유기발광소자가 응용 분야로 종래로는 생각할 수 없었던 면발광 이라고 하는 완전히 새로운 조명을 만들어 내는 것이다. 현재, 조명으로서

사용되고 있는 백열등은 점광원, 형광등은 선 광원 이고, 이 두형태의 조명은 어느 쪽으로 위치를 선정하여도 그림자가 형성되는 조명이지만 유기발광소자의 면광원을 조명으로서 이용하면, 천정이나 벽 전체가 빛나 그림자의 적은 조명이 생긴다. 이렇게 많은 장점을 가지고 있는 유기발광소자의 연구 분야 중에 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것이 유기물 개발 및 소자 형성에 관한 분야이다. 즉, 유기발광소자의 효율 및 재현성을 높이기 위해서는 그에 맞는 형광체가 개발되어야 하며 형광체의 박막을 어떻게 형성하느냐에 따라 소자의 성능을 높일 수 있다. 유기발광소자의 형광체의 성막에 가장 많이 사용되는 것으로는 진공증착법 (thermal depositon)과 잉크젯법이 많이 쓰이고 있다. 여러 다양한 박막제조 공법 가운데 Pulsed Laser Deposition(PLD)에 의한 박막제조법은 고온산화물 초전도체가 발견된 이후 크게 주목되고 있다. PLD법은 광화학적으로 타겟으로 부터 여기 시킨 원자나 분자, 활성 라디칼 등의 수 eV의 운동에너지를 가진 활성 입자를 이용한 것으로, 장점으로는 다양한 가스 종류를 가지고 넓은 분위기압 범위에서 다성분계 재료의 박막 형성이 가능하며 화합물이나 금속의 타겟을 이용하여 다양한 박막의 제작이 가능하다[6]. 따라서 PLD법[7]으로 유기 박막이 성공적으로 이루어진다면 단분자나 고분자 등에 관계없이 유기박막을 진공 중에 형성시킬 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 유기

* [전자우편] nobles75@hotmail.com

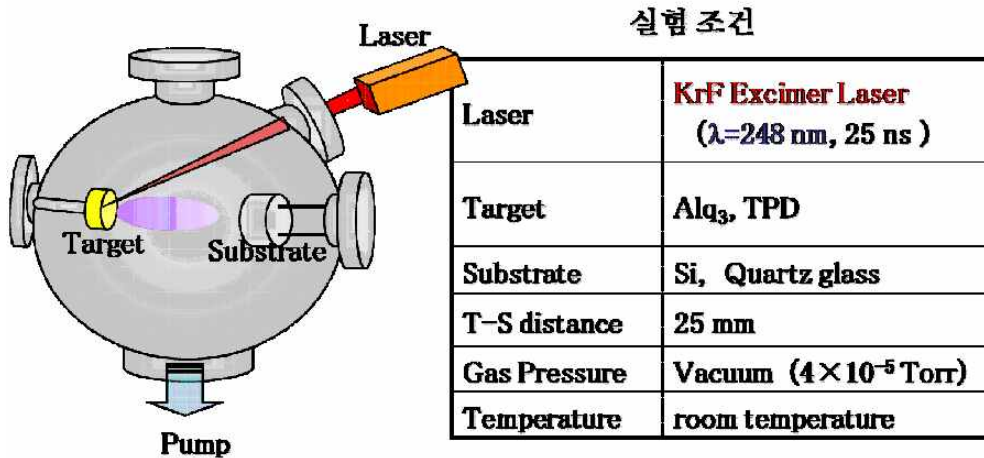


Fig. 1. PLD 개략도 및 실험 조건

발광소자유기물로 초기 유기발광소자소자 발견에 쓰인 물질인 Alq₃와 TPD를 PLD법으로 고순도의 박막을 형성하여 표면구조와 PL을 측정하여 형성된 박막의 특성을 평가하였다.

II. 실험 방법

PLD법을 이용해 저분자 유기 발광 Alq₃ (aluminumo-tris-8-hydroxyquinolate) 박막의 제작을 실시하였으며 PLD법으로 제작한 박막과의 비교를 위해 일반적으로 단분자 증착에 이용되고 있는 진공 증착법으로 제작하여 비교하였다.

Fig. 1에 본 연구에 이용한 PLD 장치의 개략도 및 실험 조건을 나타내었다. 레이저로 KrF 엑시머 레이저(COMPEX205, LAMBDA PHYSIK社)를 사용했다. 기판은 석영 기판(Quartz Glass)과 실리콘 기판(Si₁₀₀)를 이용하였고, 초음파를 이용하여, DI Water → 아세톤 → 에탄올의 차례로 각 5분씩, 합계 15 분의 세정을 실시했다. 세척한 기판을 고정해, 타겟과 기판간의 거리가 25 mm가 되도록 했다. 챔버내를 로터리 펌프 및 터보 분자 펌프에 의해 초기 진공도 (4×10^{-5} [Torr])까지 배기했다. 그 후, 분위기 가스로서 N₂를 주입하여, N₂가스 압력을 20, 50, 100 [mTorr]로 변화시켰다. 그 후, 레이저를 타겟으로 조사하여 반대편의 기판위에 박막을 증착 하였다. KrF 엑시머 레이저는 레이저 강도가 강하기 때문에, 반사 밀러로 반사한 후 빔 확장기에 의해 빔 지름을 펼쳐 에너지를 감쇠시켰다. 그 후 집광렌즈

(f=500 mm)에 의해 집광시켜, 석영창 을 통해 레이저 수를 6000으로 고정하고 제작을 실시했다. 이를 위해 Alq₃와 TPD 타겟을 제작했다. 타겟의 제작 방법은, 분말상의 Alq₃(Ardrich社, 순도 99.995%)의 유기 발광재료를 기계적으로 압축해 제작했다. 압축 시간은 24시간 동안 실시 하였으며 초기의 2시간은 로터리 펌프를 이용해 진공상태에서 압축하였다. Fig. 2에 Photoluminance(PL) 측정을 위한 장치도를 나타내었다. 레이저 빛은 반사 밀러로 반사시키고 집광렌즈로 빛을 1 mm에 좁혀 유기 발광 박막에 조사했다. 박막 표면으로부터의 발광은 집광렌즈(f=80 mm)로 집광해 광섬유에 도입했다. 그 후, 분광기에 의해 빛을 스펙트럼 마다 나누고, ICCD 검출기에 받아들여져 증폭하고 나서 컴퓨터에 출력된다. 여기 레이저로서 Nd:YAG 레이저(LAMBDA PHYSIC社, SCANMATE2EC-400)의 제3차

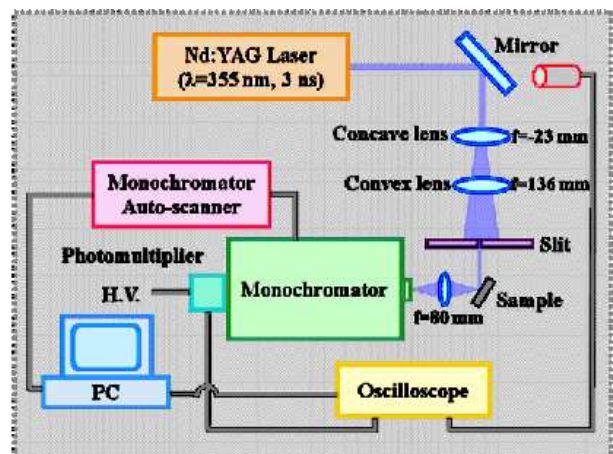


Fig. 2. PL 측정 장치의 개략도

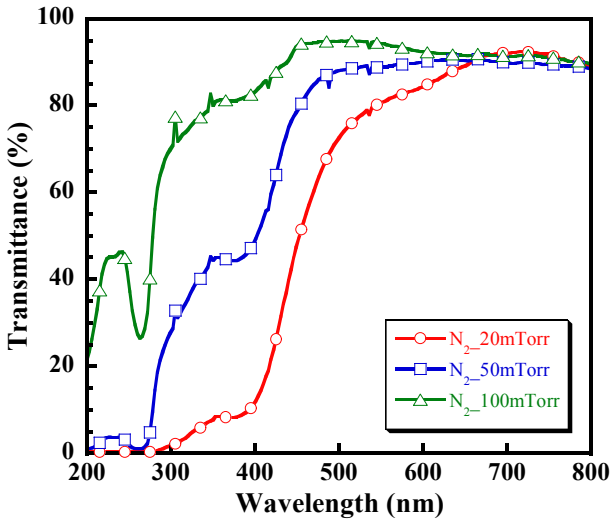


Fig. 3. N₂ 압력에 따른 Alq₃박막의 가시광 투과특성 (레이저 강도 : 26 [mJ/cm²])

고조파(f=355 nm)를 이용해 유기 발광 박막의 발광 특성에 대해 조사했다.

III. 결과 및 고찰

3. 1 Alq₃ 박막 특성

Fig. 3에 KrF 엑시머 레이저의 레이저 조건을 26 [mJ/cm²]로서 N₂가스 압력을 각각 20, 50, 100 [mTorr]와 변화시켜 제작한 Alq₃ 박막의 가시보라색 투과특성을 나타낸다. Fig. 3를 보면, N₂가스 압력을 50 [mTorr]로서 제작한 Alq₃ 박막이 420 [nm]부근에 가장 강한 흡수를 나타냈다. N₂가스 압력이 20 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막도 흡수를 나타내고 있지만, 100 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막은 거의 흡수를 나타내지 않았다. N₂ 분위기 가스에서 KrF 엑시머 레이저의 강도가 26 [mJ/cm²]으로 제작된 Alq₃ 박막은 420 [nm]부근에 흡수를 나타내 Alq₃의 조성을 유지하고 있다고 생각할 수 있다.

Fig. 4에 나타난 PLD법에 의해 분위기 가스를 진공 (4×10⁻⁵ [Torr]), N₂분위기로 했을 경우와 진공증착법으로 제작한 Alq₃ 박막의 가시광 투과 특성의 비교를 보면, 질소를 이용하지 않는 진공중에서 제작한 Alq₃ 박막이 420

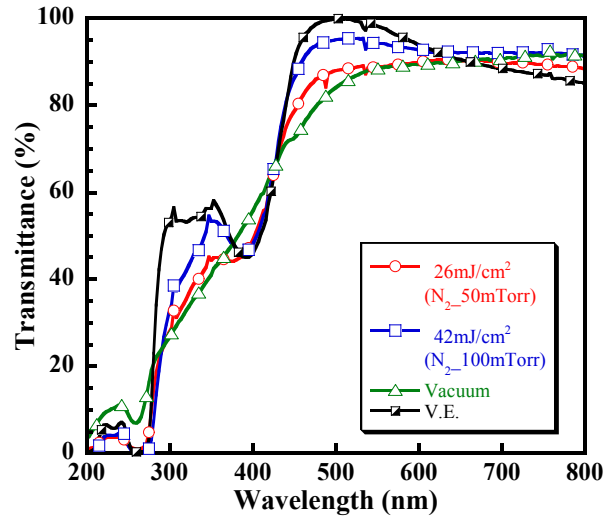


Fig. 4. 진공증착법과 PLD법에 따른 Alq₃의 가시광 투과특성

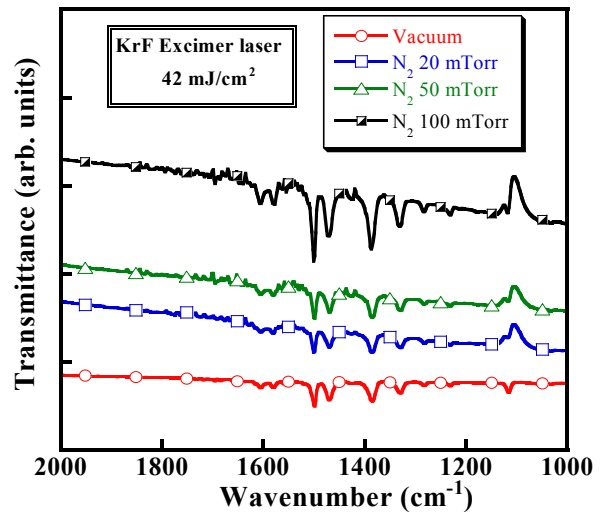


Fig. 5. N₂ 분위기에 따른 Alq₃의 FT-IR 분광 특성

[nm]부근에서 전혀 흡수를 나타내지 않았는데 대해, 특히 레이저 강도를 42 [mJ/cm²], N₂가스 압력을 100 [mTorr]로서 제작한 Alq₃ 박막은 진공증착법과 매우 유사한 흡수 스펙트럼을 나타냈다. 이와 같이 레이저 강도가 낮은 26 [mJ/cm²]에서는 N₂가스 압력의 낮은 50 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막으로 가시광 흡수 특성의 개선을 볼 수 있고, 42 [mJ/cm²]의 높은 레이저 조건에서는 N₂가스 압력의 높은 100 [mTorr]로 제작경우 양호한 Alq₃ 박막을 얻을 수 있었다. 그러므로, 레이저 강도에 대한 최적의 N₂가스 압력을 결정하는 것이 중요해진다. N₂를 분위기 가스에 이용했을 경우에 박막의 특성이 개선된 것은, 레이저 조사에 의해

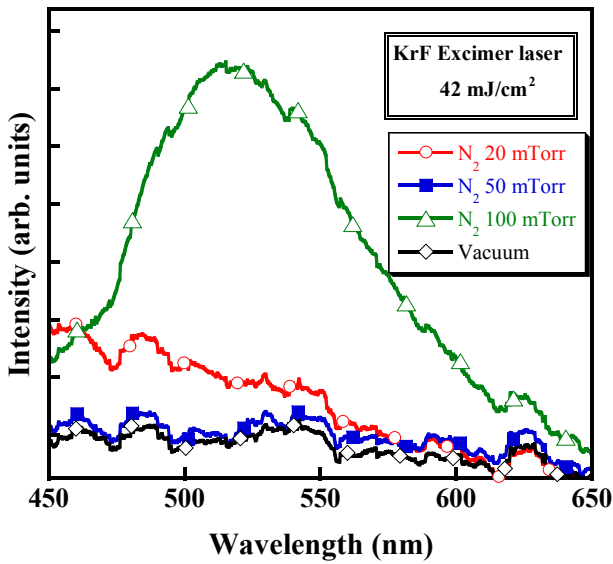


Fig. 6. N₂ 분위기에 따른 Alq₃의 PL 특성

N₂가 해리되어 질소 라디칼이 되고 어브레이션의 과정에서 Alq₃ 분자로부터 결핍한 N를 보완하고 있기 때문이라고 생각된다.

이러한 결과는 Fig. 5의 Alq₃ 박막의 FT-IR스펙트럼에 잘 나타나고 있다. 1500, 1470 [cm⁻¹]에 나타나는 흡수 피크는(-C=C-)에 의하는 것이고, 1370 [cm⁻¹]에 나타나는 흡수 피크는(-C-N-C-)에 의하는 것이다. N₂가스 압력 100 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막은 다른 다른 N₂가스 압력으로 제작한 Alq₃ 박막에 비해 1370 [cm⁻¹]으로 강한 흡수

피크를 나타내고 있어 원자 결손을 효율적으로 보충하고 있다고 생각할 수 있다.

Fig. 6에 레이저 강도를 42 [mJ/cm²]로 한 경우, N₂가스 압력을 각각 변화시켜 제작한 Alq₃ 박막의 발광 특성을 나타낸 것이다. 분위기 가스가 진공의 경우와 N₂가스 압력이 20, 50 [mTorr]로 제작한 박막은 거의 발광을 관측할 수 없었다. 그러나, N₂가스 압력 100 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막은 520 [nm]부근에 명확한 PL피크를 나타냈다. 레이저 강도가 42 [mJ/cm²]의 경우, N₂가스 압력을 100 [mTorr]로 하는 일로 진공 중에 비해 발광 특성의 극적인 개선을 볼 수 있었다. 이것으로 인해 레이저 조건에 따른 최적적인 N₂가스 조건을 정하는 것이 발광 특성의 대폭적인 증가와 연관됨을 알 수 있다.

Fig. 7에 레이저 강도가 42 [mJ/cm²]로 제작한 Alq₃ 박막의 AFM형상과 RMS값을 나타낸다. N₂가스 압력이 높아지는 것에 따라 박막 표면이 거칠어지고 있는 것을 알 수 있다. 특히, N₂가스 압력 20 [mTorr]로 제작한 Alq₃ 박막은 진공 증착법과 비교해도 매우 유사하다. 그와 같은 결과로부터 Alq₃ 박막의 표면 형상은 분위기 가스인 N₂의 가스 압력에 의존하고 있다고 말할 수 있다.

3. 2 TPD 박막 특성

Fig. 8에 KrF 엑시머 레이저의 레이저 강도를 26

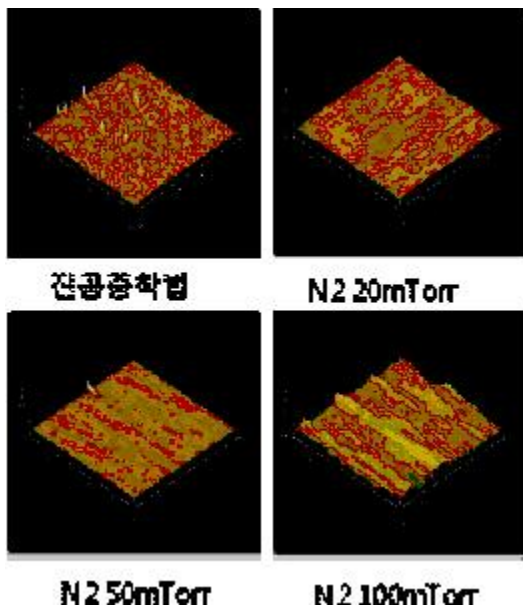
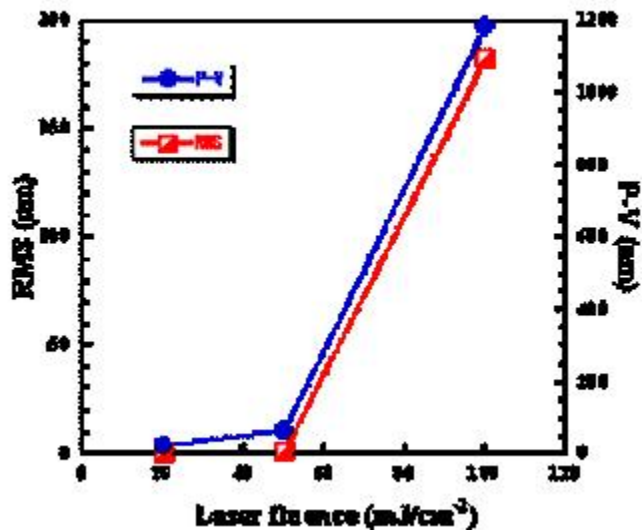


Fig. 7. N₂ 분위기에 따른 Alq₃의 AFM 특성



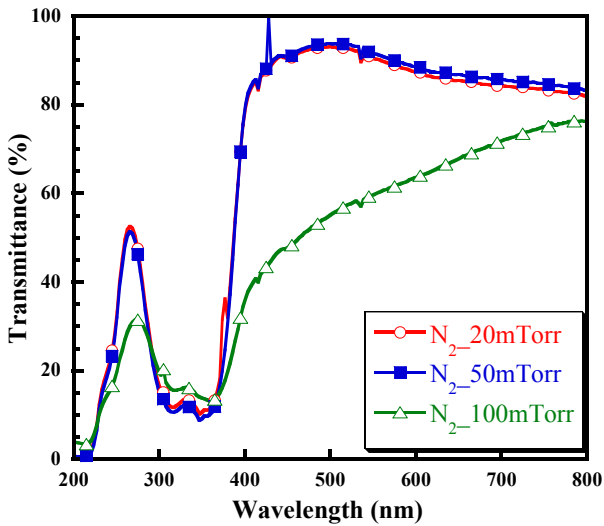


Fig. 8. N₂ 분위기에 따른 TPD 박막의 가시광 투광특성

[mJ/cm²]로 고정하고 N₂가스 압력을 각각 20, 50, 100 [mTorr]와 변화시켜 제작한 TPD 박막의 가시보라색 외광 투과 특성을 나타낸다. TPD는 380 [nm]부근에 고유의 광 흡수단이 관측된다. Fig. 8을 보면, N₂가스 압력 20, 50 mTorr로 제작한 TPD 박막은 380 [nm]부근에서 거의 같은 매우 강한 흡수를 관측할 수가 있었다. 그러나, N₂가스 압력의 높은 100 [mTorr]에서는 흡수는 약한 것을 알 수 있다. Fig. 9에 레이저 강도를 26 [mJ/cm²]인 경우, N₂가스 압력을 변화시켜 제작한 TPD 박막의 발광 특성을 나타낸다. TPD는 410~420 [nm]부근에 PL 특성피크를 나타내는 것이 알려져 있다. N₂가스 압력 20 [mTorr]로 제작한 TPD 박막이 410 [nm]부근에 가장 강한 PL피크를 나타냈다. N₂가스 압력 50 [mTorr]에서도 적지만 발광을 관측할 수가 있었다. 그러나, 질소 가스 압력 100 [mTorr] 및 진공 중에서 제작한 TPD 박막은 거의 발광을 관측할 수 없었다.

IV. 결론

1. Alq₃ 유기 박막을 PLD법으로 제작할 때, KrF 엑시머 레이저 조건을 26, 42 [mJ/cm²]의 두가지 조건을 기준하여, 질소 가스 압력을 각각 20, 50, 100 [mTorr]로 변화시켰다. 레이저 강도가 낮은 26 [mJ/cm²]로 제작한 경우에

서는, 질소 가스 압력의 낮은 20 [mTorr]의 조건에서 투 및 발광 특성이 좋아짐을 알았다. 또한, 레이저 강도가 높은 42 [mJ/cm²]의 조건에서는, 질소 가스 압력의 높은 100 [mTorr]인 경우 막특성이 향상됨을 알았다. 이와 같은 결과는 레이저 어브레이션 시에 생기는 타겟의 원자 결손을 질소 래디칼이 효율적으로 보완하고 있기 때문이라고 생각 된다.

2. TPD 박막도 KrF 엑시머 레이저 강도를 26 [mJ/cm²]로 고정하고, 질소 가스 압력을 각각 20, 50, 100 [mTorr]로 변화시켰다. 질소 가스 압력 20, 50 [mTorr]로 제작한 TPD 박막은 질소 가스를 도입하지 않는 경우에 비해, 매우 큰 흡수 특성을 나타내었다. 또한, 20 [mTorr]의 경우 TPD 박막의 발광 특성은 양호한 발광피크의 증대를 관측할 수 있었다.

참고문헌

- [1] S.-M. Park, K. Ebihara, T. Ikegami, B.-J. Lee, K.-B. Lim, P.-K. Shin, *Current Applied Physics*, Vol 7 (2007) 474.
- [2] S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 45 (2006) 8453.
- [3] J. -H. Lee, N. G. Park, Y. S. Kim, C. -H. Suh, J. -H. Shim and Y. K. Kim. *Curr. Appl. Phys.* 5, (2005) 9.
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. *Appl. Phys. Lett.* 51, (1987) 913.
- [5] F. L. Wong, M. K. Fung, S. W. Tong, C. S. Lee and S. T. Lee. *Thin Solid Films.* 466, (2004) 225.
- [6] D. B. Chrisey and G. K. Hubler: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley, New York, 1994) P. 327.
- [7] 차정옥, 신진호, 여승준, 안정선, 남태현, *한국진공학회지*, 16권, 2호, p.116, 2007
- [8] 엄환섭, 최은하, *한국진공학회지*, 15권, 6호, p.556, 2006

Fabrication of Organic Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Sangmoo Park¹ and Boongjoo Lee²

¹Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan
²Dept. of Electronic Engineering, Namseoul University, 21 Meaeju-ri, Seonghwan-eup, Cheonan-city, Choongnam, Korea

(Received July 25, 2008, Revised September 8, 2008, Accepted September 12, 2008)

In recent years, there has been highly interested in pulsed laser deposition (PLD) method for fabrication of the organic thin films, as an alternative to conventional fabrication method such as vacuum evaporation and spin coating techniques. In this study, organic thin films of Alq₃ (aluminato-tris-8-hydroxyquinolate) and TPD for organic light emitting diodes (OLED) were deposited by PLD using KrF excimer ($\lambda=278$ nm) laser in nitrogen atmosphere. Deposited films were evaluated by photoluminescence(PL), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) to study the effect of the laser and N₂ atmosphere parameters on the structural and optical properties.

Keywords : PLD(pulsed laser deposition), Alq₃, TPD

* [E-mail] nobles75@hotmail.com