

기능성 유기물질의 증기압에 관한 연구

김정문, 이종승, 박무룡, 박진호
영남대학교 응용화학공학부

Studies on Vapor Pressure of Functional Organic Materials

Jeongmoon Kim, Mooryong Park, Jongsung Lee, Chinho Park
School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

서론

정보화 사회에서는 대형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적이다. 지금까지의 정보 디스플레이는 CRT 일변도의 영역에 한정되었으나, 정보화 사회의 발전과 함께 인간이 접할 수 있는 정보의 양이 방대해지고 종류도 다양해짐에 따라 새로운 개념의 디스플레이가 요구되고 있다. 그 중에서도 LCD, PDP, FED, LED 등의 FPD가 최근 각광을 받고 있고, 앞으로 많이 보급 될 것으로 예상되고 있다. 그 중 가장 광범위하며, 다양한 장점을 가지고 있는 OLED(Organic Light Emitting Diodes)가 급부상 할 것으로 예상된다. 유기발광소자는 LCD에 비해서 응답속도가 빠르고 휘도가 뛰어나며, 여러 가지 물질을 도핑하므로써 full-color 구현이 가능하고, 가볍고 얇은 소자를 제작 할 수 있으며, 저전압 구동이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

유기화합물에 의한 발광현상은 1963년 Pope와 그의 공동 연구자들이 안트라센 단결정으로부터 전기 발광을 처음 발견하였으며, 1987년 Kodak사의 Tang과 Van Slyke^{[1][2]}에 의해 진공증착법을 이용한 정공수송층과 발광층으로 이루어진 적층형 유기발광소자가 발표된 이후 실용화를 목표로 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

유기발광소자에 사용되는 유기물질들에 대해서 증기압이나 밀도 같은 특성들이 아직 잘 알려져 있지 않다. 이들 특성들은 유기발광소자의 제조에 있어서 organic film의 정확한 증착에 필요하다. Organic film의 정확한 증착은 또한 전자들의 거동 메커니즘을 이해하는데 중요하다. 30년전 Curry와 Shaw가 copper phtalocyanine(CuPc)의 saturated vapor pressure를 연구한 이후로 지금까지 비슷한 실험을 없었으나 최근 들어 기본적인 유기물질의 vapor pressure가 연구되고 있다.

본론

단위 면적당 단위시간당 통과하는 분자들의 전체 flux를 flux density J_n 이라 정의하면 J_n 은 단위 면적당 단위 시간당 표면을 치는 분자들의 수로도 생각 할 수 있다.

$$J_n = \frac{n v_x}{2} = \sqrt{\frac{n^2 kT}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{P^2}{2\pi kTm}} \quad (1)$$

따라서 flux density J_n 은 위 식과 같이 주어진다. n 은 몰수, v_x 는 x방향으로의 속도, k 는 Boltzmann 상수, P 는 chamber안의 압력, M 은 atomic mass이다. 위의 식은 진공 상태에서의 표면을 치는 원자들의 flux를 표현하는데 사용되며 또한 증착물질로부터의 원자의 loss rate를 표현할 때도 사용된다. 이 flux rate에 분자의 질량을 곱하면 evaporation rate에 대한 Langmuir식^[3]이 다음과 같이 유도된다.

$$R_{ME} = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} P_e \quad (2)$$

P_e 는 crucible 안에 있는 물질의 equilibrium vapor pressure이고 T는 crucible에 가해지는 온도이다. 이 식은 crucible 안에 있는 물질의 표면을 적분함으로써 물질의 mass loss rate를 계산할수 있다. 따라서 (2)식은 다음과 같이 된다.

$$R_{ML} = \int \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} P_e dA = \sqrt{\frac{M}{2\pi k}} \int \frac{P_e}{\sqrt{T}} dA \quad (3)$$

Crucible의 열린 면적이 일정하므로 위의 (3)식은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$R_{ML} = \sqrt{\frac{M}{2\pi k}} \frac{P}{\sqrt{T}} A \quad (4)$$

얻어진 (4)식을 사용하여 유기물질의 증기압 P_e 를 구하였다. 식의 각 parameter들은 T를 제외하고 실험이나 문헌을 통해 얻을 수 있었다.

T를 구하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Fig 1은 본 연구에 사용한 실험장치의 개략도이다. 장치는 텅스텐 wire에 전류를 가하여 발생하는 wire의 저항열을 이용하여 crucible을 가열하였다. 각 유기물질을 증착시키는데 유기물을 담은 용기로 quartz crucible을 사용하였다. 직경이 0.904 cm 인 quartz crucible을 TCE, acetone, methanol 순으로 초음파 세정기로 10분간 cleaning 한 후 먼저 crucible만의 무게를 측정하였다. 그 후 증착하고자 하는 유기물질을 용기에 담고 무게를 측정하였으며, 무게를 측정한 crucible을 chamber안에 설치된 wire에 넣고 특정 전류에서 일정한 시간동안 증착시켰다. 증착한 후에 crucible에 남은 유기물질의 양을 측정하였다. 이와 같은 과정으로 한 물질에 대해서 서로 다른 네 가지의 전류를 변화시키면서 실험하여 특정 전류에 대한 그 물질의 mass loss rate를 얻었다. 이렇게 얻은 mass loss rate를 식(4)에 대입하여 전류에 따른 wire의 온도를 알 수 있게 된다. 이미 증기압이 알려진 유기물질을 이용하여 실험장치의 전류에 따른 wire의 온도를 알게 되었으므로 이제는 증기압을 모르는 어떤 유기물질도 mass loss rate만 알면 증기압을 알 수 있게 된다.

결론

본 연구는 문헌상에 구하기 어려운 유기물질의 증기압에 관한 연구로 mass loss rate와 그 식을 이용하여 여러 가지 유기물질의 증기압식을 구하였다. 문헌상에 증기압이 알려진 Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum complex(Alq3)와 Copper Phthalocyanine (CuPc)^[4]을 사용하여 증착실험을 하여 식(4)에 대입하여 전류와 wire의 온도와의 관계를 알게 되었다. 그 관계식은 다음과 같다.

$$T = 2.0386 I^2 + 451.5 \quad (5)$$

여기서 T는 wire의 온도(K)이고 I는 wire에 가한 전류(A)이다.

Fig 2.은 이 실험장치의 wire에 대한 온도와 전류와의 관계를 나타낸 그래프이다.

특정 전류에 대한 온도를 식(5)를 통해 우리가 알고 또한 그 온도에 대한 mass loss rate를 증착실험을 통하여 알고 있으므로 식(4)에서 증기압을 계산할 수 있다. 유기발광 소자에 흔히 사용되고 있는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine(TPD)와, 4-bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl(DPVBi)를 사용하여 이 유기물질들의 증기압을 구하였다. TPD(MW=516.7)의 경우 3.9 A에서 4.5 A까지 0.2 A

간격으로 네 가지 서로 다른 전류에서 mass loss rate를 구하였다. 이를 토대로 식(4)에 대입하여 각 전류에 대한 증기압을 구하였으며, 이를 Fig 3.에 TPD의 증기압과 온도와의 관계로 나타내었다. DPVBi(MW=510.4)의 경우 역시 3.9 A에서 4.5 A까지 0.2 A 간격으로 서로 다른 전류에서 mass loss rate를 구하였으며 식(4)에 대입하여 증기압을 구하였다. Fig 4.에 DPVBi의 증기압과 온도와의 관계를 나타내었다. 위의 유기물질들의 증기압을 다음과 같은 식으로 얻을 수 있었다.

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \quad (6)$$

각 유기물질들의 증기압과 온도의 관계로부터 얻은 상수 A와 B값을 Table 1에 나타내었다.

참고문헌

- [1]. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett.51, 913 (1987)
- [2]. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989)
- [3]. Stephen A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication", Oxford University Press, New York (2001).
- [4]. K. Yase, Y. Tadashi, N. Ara-kato and A. Kawazu, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 636 (1995)

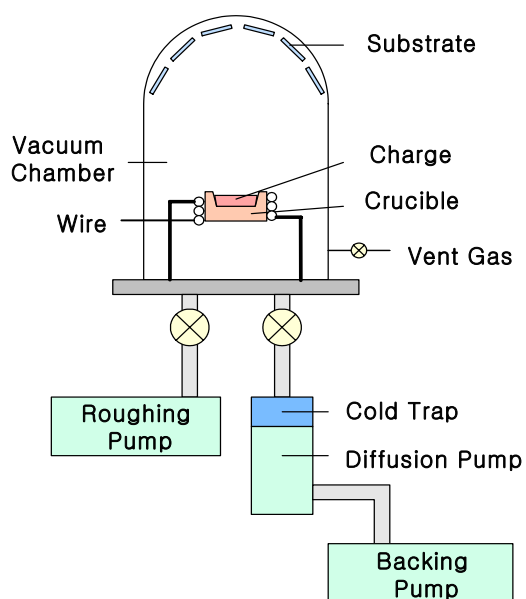


Fig 1. Schematic of the Evaporator

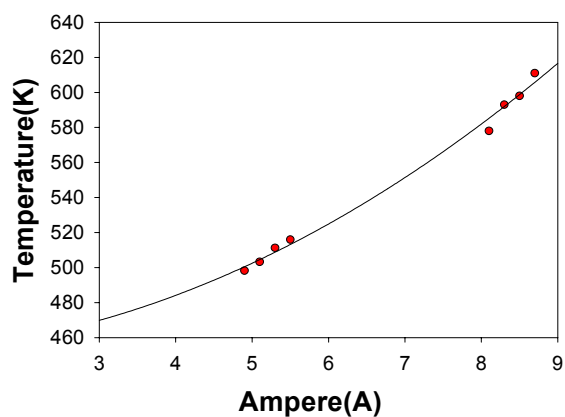


Fig 2. Temperature of wire as a function of ampere.

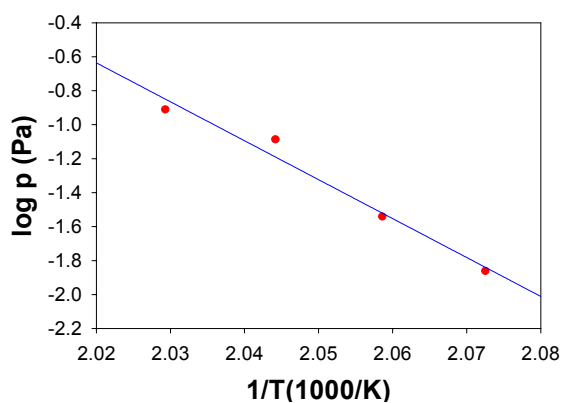


Fig 3. Vapor pressure of TPD as a function of temperature.

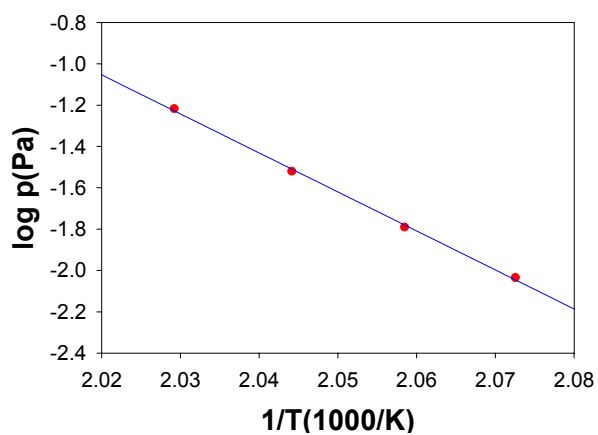


Fig 4. Vapor pressure of DPVBi as a function of temperature.

Table 1. Least-squares constants a and B corresponding to the equation $\log p = -A/T + B$

Compound	A	B
Alq ₃	7192	12.58
CuPc	5952	8.404
TPD	22918	45.66
DPVBi	18880	37.09