

# Copper (II) phthalocyanane의 기판 예열 온도에

## 따른 상전이 현상 연구

박미화, 윤순일, 임은주, 이기진

(Phase transition of Copper (II) Phthalocyanine  
due to a heat treatment temperature of substrate)

Mihwa Park, Soonil Yun, Eunju Lim, Kiejin Lee

### Abstract

열증착법을 이용하여 copper(II) phthalocyanane (CuPc)의 박막을 제작하였다. 기판의 예열 온도를 달리하여 제작된 CuPc의 박막을 x-ray diffraction, SEM, UV visible absorption spectra의 변화를 통해 관찰한 결과 결정의 구조에 따라  $\alpha$ -phase와  $\beta$ -phase로 구분할 수 있었다. 이러한 결정 구조의 변화는 CuPc 박막의 전기전도 특성에 영향을 달리하여 유기발광 소자에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

**Key Words** : OLEDs, copper(II)-phthalocyanine, phase transition,  $\alpha$ -phase,  $\beta$ -phase

### 1. 서 론

유기발광소자(organic light emitting diodes : OLEDs)는 저전압에서 구동이 가능하고 큰 면적을 갖는 소자제작이 용이하기 때문에 차세대 디스플레이 소자로써 각광받고 있다.[1,2] Copper(II) phthalocyanine(CuPc)은 P형 반도체 성질을 갖는 것으로 알려져 있으며 유기 발광 소자(OLEDs)에서 정공 전송층(hole injection layer)으로 사용되어 소자의 안정성을 높이는데 이용되고 있다.[3]

CuPc [4]은 다른 metalophthalocyanine에 비해 높

은 hole 이동도와 열적 안정성을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. CuPc는 유기 발광 소자에서 정공 주입층으로 사용되어 소자의 안정성을 높이는 데 이용된다.[5] 본 연구에서는 OLEDs내에서 정공 주입층으로 쓰이는 CuPc 박막을 기판의 열처리 조건을 달리하여 제작하고 온도의 변화에 따르는 박막의 결정 구조 및 결정화 정도를 알아보았다. UV-visible absorption spectra의 특성 연구를 통해 상전이와 에너지 구조의 변화를 측정하였다.[3] 또한 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 열처리 조건에 따르는 결정 성장방향의 변화를 관찰하였다.

서강대학교 물리학과  
(서울시 마포구 신수동)

Fax : 02)715-8429

E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr

### 2. 실험방법

CuPc박막은  $\sim 10^{-6}$  Torr 에서 열 증착법(thermal evaporation)을 이용하여 제작하였다. 소자의 기판은

로는 slide glass를  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  크기로 절단한 후 사용하였다. 기판 세척은 acetone, alcohol, iso-propyl alcohol, 증류수의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 기판을 건조시켰다. CuPc(순도 98%)은 Aldrich Chemical 사로부터 구입했고 별도의 성분 분석이나 정제 과정은 수행하지 않았다. CuPc 단층 박막은 0.4~0.6 A/s의 증착 속도로 제작하였다. 박막 제작시 기판을 room temperature 와 50°C, 100°C, 150°C, 200°C로 가열한 상태에서 150 nm 과 300 nm 의 두 가지 두께로 각각 제작하였다. 증착시 진동수 정 결정판 (oscillating crystal quartz)이 연결된 모니터 (TM 100 - Maxtek)를 통해 두께를 조절하였다.

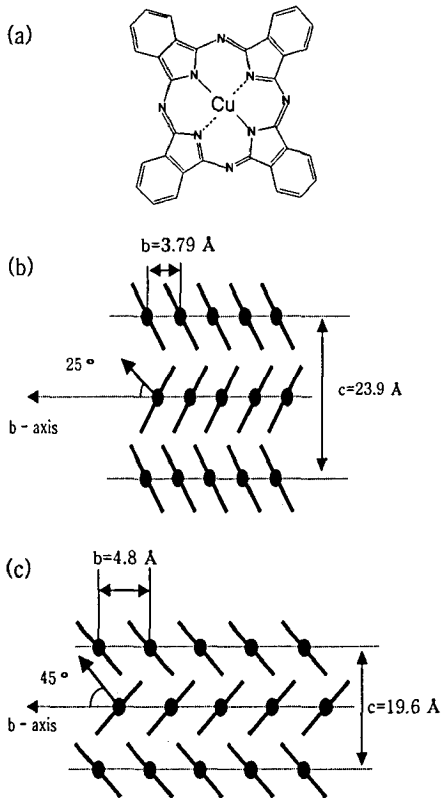


그림1. (a) CuPc의 화학적 분자구조  
(b)  $\alpha$ 상 CuPc 결정  
(c)  $\beta$ 상 CuPc 결정

Fig1.(a) Structure of the copper(II)-phthalocyanine  
(b)  $\alpha$ -phase and (c)  $\beta$ -phase

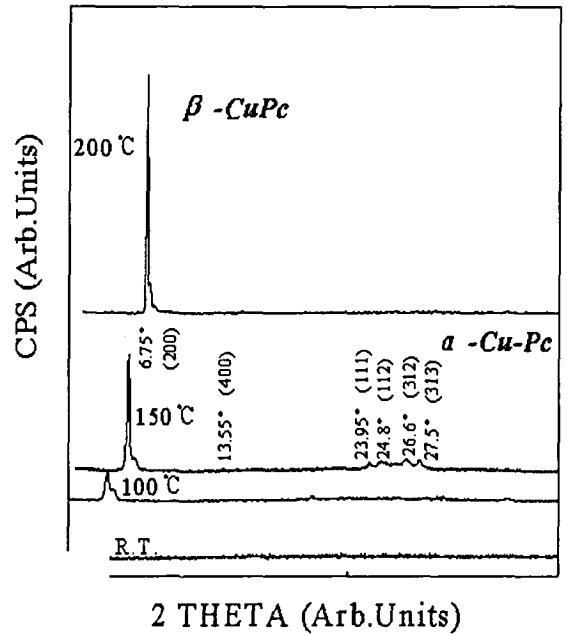


그림 2. 기판 가열 온도에 따른 XRD 결과  
Fig 2. XRD patterns for CuPc thin films

제작된 CuPc 박막의 결정 구조, 결정화 정도를 x-ray diffraction (XRD)을 통해 알아보았다. UV-visible absorption spectra를 통해 상전이와 에너지 밴드 구조의 변화를 측정하였다. 그리고 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 열처리 조건에 따르는 결정 성장방향의 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

CuPc의 분자 구조는 그림 1(a)에 나타낸 것과 같이 중심에 4개의 질소와 결합된 Cu 이온을 가진 평면 구조를 가진다.  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 구조는 그림 1(b)와 (c)에 제시된 것과 같다.  $\alpha$ 상은 열적으로 불안정하며 박막 증착시 진공도의 차나 대기압 상태에서 300 °C로 후열 처리 하거나 두께 차이에 따라 열적으로 안정된  $\beta$ 상으로의 상전이가 일어나는 것으로 알려져 있다.[4] 상전이에 따라 orthohormbic 구조에서 monoclinic 구조로 결정의 구조가 변한다. 결정의 구조 상에서 가장 큰 변화는 결정 성장 축인 b축과 CuPc 분자 축이 이루는 각으로써  $\alpha$  및  $\beta$ 상에서 각

각 25 °와 45 °로 차이를 보인다.  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로의 상전이에 따른 박막의 구조 변화에 따라 에너지 밴드갭의 변화가 관측되었다. 그림 2는 기판 가열 온도 변화에 따른 CuPc 박막의 XRD 결과를 나타낸다. XRD 결과로부터 가열 온도를 증가시킬수록 peak의 세기가 증가함을 관측할 수 있다. 이는 기판 가열 온도를 증가시킬수록 CuPc 박막의 결정화되는 정도가 증가되는 것을 나타낸다. 가열 온도가 150 °C까지는  $2\theta = 6.75^\circ$ 에서 peak 점이 나타나는데, 이는  $\alpha$ 상에 해당하는 peak이며 (200) 면을 나타낸다. 150 °C에서 나타난 결과는  $\alpha$ 상의 회절 패턴과 일치한다. 가열 온도가 200 °C에서는 회절 peak이 7.6 °에서 관측된다. 이것은 (100) 면에 해당하는 peak을 나타낸다. 그리고 이러한 패턴은  $\beta$ 상과 일치한다. 위의 결과에서 기판 예열 온도에 따라 임계 온도에서 열적으로 불안정한  $\alpha$ 상에서 안정한  $\beta$ 상으로의 상전이 현상이 있음을 관측할 수 있다.

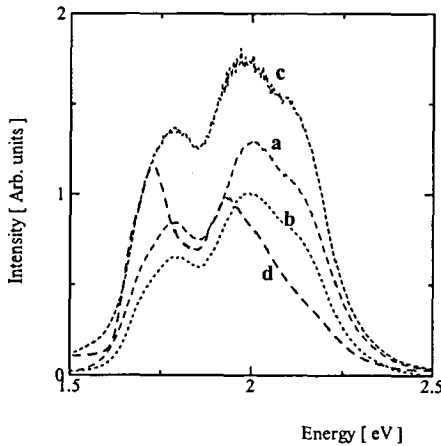


그림 3. 기판 예열 온도에 따른 광흡수도 결과 (a)상온, (b)100 °C, (c)150 °C, (d)200 °C

Fig 3. UV-absorption spectrum of CuPc at different heat treatment temperature.

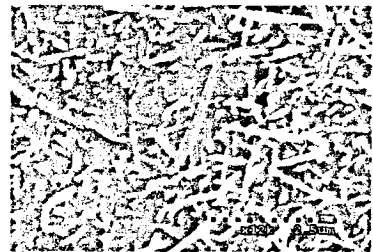
그림 3은 CuPc 박막의 UV-visible 흡수 스펙트럼 결과를 나타낸다. 가시광선 영역에서 두 개의 peak이 관측되었다. 기판 가열 온도가 150 °C이하인 경우는 첫 번째 peak은 약 694 nm에서 나타나고, 두 번째 peak은 609~642 nm에서 나타났다. 가열 온도를 증가시킬수록 높은 파장쪽으로 이동하는 경향을

관측하였다. 기판 예열 온도가 200 °C인 경우는 peak은 639 nm와 713 nm에서 관측하였다. 이 결과는 박막이  $\beta$ 상임을 나타내며 기판 가열 온도에 따라 열적으로 불안정한  $\alpha$ 상에서 안정한  $\beta$ 상으로의 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 가열 온도를 증가시키면 첫 번째와 두 번째 peak이 더 낮은 에너지 쪽으로 조금씩 이동하는 것을 알 수 있으며 상전이가 일어날 경우 그 변화정도가 훨씬 더 커짐을 알 수 있다. 상전이후 에너지 준위에서 각각의 두 개의 peak의 현저한 감소는 상전이에 따른 결정 구조 변화와 그에 따라 분자 사이의 거리가 감소하고 분자 사이의 interaction이 증가하기 때문인 것으로 추측된다.

그림 4는 CuPc 증착시 기판 온도에 따라 달리 성장된 CuPc 박막 표면의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이다. 150 °C로 예열한 경우와 200 °C로 예열한 경우 박막 표면의 grain 특성의 변화를 관측할 수 있었다. 기판에 평행한 방향으로 성장하는 바늘과 같은 모양의 grain들이 길게 성장하기



glass / CuPC , 150도 with-heating



glass / CuPC , 200도 with-heating

그림 4. 기판을 가열한 후 증착한 CuPc박막의 SEM image (150 °C 와 200 °C)

시작하며 온도를 증가시킬수록 그 크기가 증가한다. 온도에 따른 이러한 grain의 성장변화에 따라 CuPc의 전기전도의 성질이 변화해 갈것을 예측할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기판의 예열 온도를 달리하여 CuPc 박막을 제작하고 이에 따른 박막의 구조변화를 x-ray diffraction (XRD), UV-visible absorption spectra, 그리고 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 알아보았다. 그 결과 기판을 가열하여 증착한 경우 약 200 °C 이상에서  $\alpha$  상에서  $\beta$  상으로의 상전이가 일어나는 것을 관찰하였으며 상전이가 일어날 경우 기존에 발표된 결과를 바탕으로 하여 CuPc의 결정구조가 변하는 것을 알 수 있었다. 광흡수 스펙트럼 결과로부터 전자 전이 준위가 변하는 것을 알 수 있었다. SEM 결과로부터는 기판의 온도 증가에 따라 결정의 성장은 더 길게 일어나며 더욱 잘 성장됨을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결정 성장의 변화에서 전기 전도적 특성이 변해갈 것을 예측할 수 있으며 따라서 유기발광소자에서의 응용이 가능할 것으로 기대해 볼 수 있다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 한국 과학재단 목적기초 연구 (R01-2001-000-00042-0)지원으로 수행되었습니다.

#### 6. 참고 문헌

[1] J. H. Sharp and M. Abkowitz. "Diametric structure of a copper Phthalocyanine polymorph", J. Phys. Chem., Vol. 77, p. 477, 1973  
[2] 박용필, 강희소, 고영혁, "평판디스플레이의 시장 전망 및 전략", 전기전자재료학회지, 제 15권, 제 1호, p. 22, 2002  
[3] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha., and B. Friedman. "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin film", Appl. Surf. Sci., Vol. 205, p. 274, 2003

[4] H. de Didsbach and E. von der Wied, Heiv. Chim. Acta., 10,886 (1927)

[5] 임은주, 이기진, 한우미, 이정윤, "유기발광소자의 결정구조에 따른 Photocurrent 발광효율특성 연구", 한국전기전자재료 학회 2002년도 하계학술대회 논문집

[6] C. P. M. D'Iorio, Y. Tao, J. Stapledon, P. Marshall, Synth. Metals, 113,155 (2000)

[7] S.A.Van Slyke, C.H. Chen, and C. W. Wang. Appl. Phys. Lett., 69, 2160(1996)