

결정 성장 조건에 따른 copper(II)-phthalocyanine 박막의 전기전도도 특성

박미화, 유현준, 이기진
서강대학교 물리학과

Conductivity of copper(II)-phthalocyanine thin films due to a grain growth

Miehwa Park, Hyunjun Yoo, Kiejin Lee
Sogang University

Abstract

열 증착 방법을 이용하여 copper(II)-phthalocyanine(CuPc) 박막을 glass 기판 위에 제작하였다. 열처리 조건은 150 °C 에서 후열(annealing) 처리 하는 방식과 예열하는 두 가지 방식으로 달리하였다. 제작된 박막의 전기전도도를 평가하기 위해 마이크로웨이브 근접장 효과를 이용한 근접장 현미경(near-field scanning microwave microscope)을 이용하여 비파괴적인 방식으로 CuPc 박막의 반사계수(reflection coefficient)를 측정하였다. CuPc 박막의 전기전도도 특성을 UV 흡수도를 통한 에너지 밴드갭의 shift 현상과 관련지어 설명하고 또한 x-ray diffraction(XRD) data를 통해 박막의 결정 특성과 비교하였다. 박막 표면 특성은 SEM(scanning microscope microscopy)을 통해 관측하였다. 열처리 조건에 따른 CuPc 박막의 전기전도도 특성은 후열 처리한 박막의 경우 예열 처리한 박막보다 전기 전도 특성이 향상되었음을 관측할 수 있었다.

Key Words : Near-field scanning microwave microscope (NSMM), reflection coefficient S_{11} , copper(II) phthalocyanine, thin film, UV-absorption spectra, x-ray diffraction, scanning electron microscope

1. 서론

박막 시료 표면의 구조 분석은 여러 가지 방법을 통해 연구되고 있다. 가장 간단한 방법으로는 광학 현미경이 있다. 이 경우 분해능은 회절 한계에 의해 제약을 받으며 파장의 길이에 따라 분해능에 한계가 있다.[1] 박막 시료 표면 분석을 위한 또 다른 방법으로 SEM, STM, AFM 등이 현재 이용되고 있다. 이러한 방법의 경우 A 단위의 높은 분해능을 구현할 수 있지만 시료 표면의 전기 전도율이 높아야 하거나 초고진공을 유지해야 하는 등의 단점이 있다.

최근 활발히 연구가 되고 있는 근접장 마이크로파 현미경(near-field scanning microwave microscope; NSMM)은 마이크로파에서 밀리미터파 영역까지 비접촉, 비파괴적 방법으로 물질의 전자기적 구조를 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다. 도체, 반도체,

유전체, 유기물 및 생물학적 시료까지 주파수 특성에 따라 전자기적 구조를 분석할 수 있어 폭넓은 연구가 진행되고 있다.[2] NSMM에서 분해능은 금속 탐침 끝단의 곡률 반경에 의해 결정되므로 고전적 회절 한계를 극복할 수 있고, 금속 탐침 끝단에 형성된 근접장 효과를 이용하기 때문에 초분해능의 영상을 얻을 수 있다.[3]

유기물 광소자로써 비선형 광학, 태양전지 및 유기 발광 소자 물질로 사용되고 있는 copper(II)-phthalocyanine (CuPc)은 많은 연구가 진행되고 있다.[4,5] CuPc 박막의 경우 박막 형성 과정에서의 열처리 방식과 온도에 따라서 박막의 구조에 변화가 생김은 이미 연구된 바 있다.[6] 또한 열처리 온도가 150°C에서 CuPc의 전하 이동도가 최대로

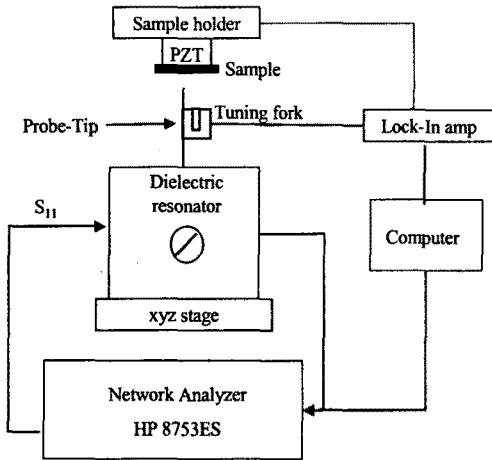


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.

Fig.1. Schematic diagram of near-field scanning microwave microscope with a tuning fork distance control system.

되는 것도 알려져 있다.[7] 이러한 사실은 이미 NSMM을 통한 전기적 특성 분석 결과와도 일치한다.[8] 본 연구에서는 기판 열처리 온도가 150℃인 경우에 대해 열처리 방식을 각각 예열처리 방식과 후열(annealing) 처리 방식으로 달리하여 제작하고 CuPc 박막은 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 전기적 특성을 측정하였다. UV 흡수도를 통하여 박막의 밴드갭 에너지 및 XRD를 통하여 결정 구조를 분석하고 박막 표면 특성을 SEM을 통하여 관찰하였다. NSMM을 통하여 얻은 박막의 전기저항 특성과 박막의 표면 구조 특성과 비교 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. 근접장 마이크로파 현미경의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였다. 공진기의 모드는 TM 모드를 사용하였다. 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork와 lock-in amplifier를 이용한 feed back system을 사용하였다.[8] 사용한 tip의 모양에 따라 샘플에 대한 공간 분해능(spatial resolution)과 민감도(sensitivity)가 결정되는데 tip의 모양이 뾰족할수록 샘플에 대한 민감도(sensitivity)가 증가되고 tip 끝단이 뾰족할수록 공간 분해능이

향상된다.[2] 본 연구에서는 CuPc 박막에 대한 tip의 민감도를 이용하여 전기전도도를 이용하기 위하여 tip 끝단을 예칭하지 않은 0.05 mm의 gold wire를 사용하였다.

유기물 CuPc 박막들은 10^{-6} Torr의 진공에서 glass 기판위에 150 nm의 두께로 열증착하였다. 기판 온도는 150 ℃로 동일하게 처리하였고 처리 방식은 예열처리 방식과 후열(annealing) 처리 방식으로 차별화하였다. 제작된 박막의 결정 구조 및 표면 특성의 변화에 따른 전기적 정보를 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사계수 (reflection coefficient) S_{11} 을 측정하여 분석하였다. 기판온도 열처리 방식에 따른 CuPc 박막의 표면 구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 마이크로파 반사율로 측정한 CuPc 박막의 전기적 특성을 SEM을 통한 박막 표면 및 XRD 결과와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

근접장 내에서 CuPc 박막과 팁간의 거리를 일정하게 유지하면서 측정한 마이크로파의 반사계수를 그림 2에 나타내었다. 시료로는 150 ℃의 온도에서 열처리 조건을 달리한 두 개의 CuPc 박막을 사용하였다. 측정은 유전율이 근사적으로 1인 공기의 반사계수를 기준으로 하였다. CuPc 박막의 경우 후열 처리한 경우의 박막이 예열처리한 경우보다 항상 반사계수가 증가하였다. 이는 후열 처리한 경우 박막의 전도도가 증가했음을 의미한다. 마이크로파의 반사계수는 샘플의 전기전도도와 밀접한 관계가 있다.[2] 반사계수 S_{11} 은 샘플의 표면의 특성 임피던스(effective impedance)와 팁(probe)의 특성임피던스에 관계되며 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$S_{11} = \frac{Z_{SS} - Z_P}{Z_{SS} + Z_P} \quad (1)$$

식 (1)에서 Z_{SS} 는 샘플의 특성 임피던스이며 Z_P 는 팁(probe)을 포함하여 근접장 시스템의 특성 임피던스이다. 본 실험에서는 Z_P 는 매칭을 통하여 50 Ω으로 유지하였다. Z_{SS} 는 기판의 effective complex impedance Z_{SUS} 와 Z_S 에 관하여 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$Z_{SS} = Z_S \frac{Z_{SUS} + i Z_S \tan(k_s d)}{Z_S + i Z_{SUS} \tan(k_s d)} \quad (2)$$

(2) 식에서 d 는 샘플의 두께를 나타내며 $Z_S = i\mu\omega_0 \frac{1}{2}$ 를 나타내며, δ 는 skin depth를 나타낸다. CuPc 박막의 두께가 skin depth에 비해 얇을 경우 즉 $d \ll \rho / Z_{SUS} < \rho / Z_{SUS}$ 는 $Z_{SS} \approx Z_{SUS}(1 - Z_{SUS}d/\rho)$ 와 같다.[2] 본 연구에서 사용한 CuPc 박막의 두께는 사용 마이크로웨이브의 파장의 침투 깊이와 비교하여 매우 얇다. 이

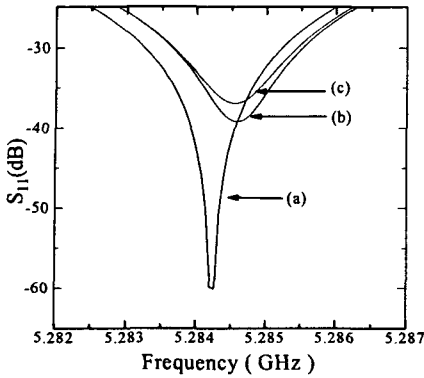


그림 2. 근접장 마이크로파 현미경을 이용해 측정된 CuPc 박막의 반사계수특성;(a) air, (b) 150℃ 예열처리, (c) 150℃ 후열처리.

Figure 2. Reflection coefficients S_{11} of CuPc thin films at different heat conditions; (a) air (b) 150℃ in situ heating, and (c) 150℃ annealing.

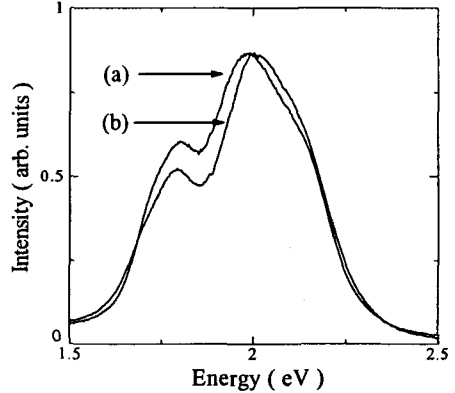


그림 3. CuPc 박막의 열처리 조건에 따른 흡수도 특성; (a) 150℃ 예열처리, (b) 150℃ 후열처리.

Figure 3. Absorption spectra of CuPc thin films at different substrate heating conditions; (a) 150℃ in situ heating and (b) 150℃ annealing.

경우에는 반사율의 크기는 $Re(Z_{ss}) \approx Re(\rho/d)$ 와 같다. 본 연구에서 사용한 박막의 두께는 모두 150 nm로 동일하므로 반사율의 크기는 전도도 ρ 에 비례한다. 따라서 전도성이 좋은 박막의 경우 반사계수 S_{11} 값은 증가한다. 150℃로 후열 처리한 경우 반사계수가 증가하였으므로 예열 처리한 경우보다 전도성이 증가함을 알 수 있다. 반사계수 S_{11} 을 통한 결과는 UV 흡수도에서의 photon energy의 이동 현상과도 일치함을 알 수 있다. UV 흡수도 측정에는 신크 3100을 이용하였으며 스캔 방식으로 200 nm에서 900 nm 영역의 파장대의 빛을 샘플에 통과시킨 후 흡수되는 빛의 세기를 조사하였으며 500 nm에서부터 800 nm 영역에서의 흡수도 결과를 그림 3에 나타내었다. 흡수도 결과에서 파장을 에너지로 나타내었다. 첫 번째로 peak의 위치는 photon energy를 나타내며 유기물에서의 에너지 밴드갭을 나타낸다. 그 결과 후열 처리한 박막의 경우에 에너지 밴드갭은 1.79484 eV로 예열처리한 박막에서는 1.8025 eV였다. 150℃에서 후열 처리한 경우에 에너지 밴드갭이 예열 처리하는 경우보다 감소하는 것을 관측하였다. 에너지 밴드갭은 반도체 물질의 경우 전자가 원자가띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)로 전이하기 위해서 극복해야 할 에너지의 크기를 의미하며 따라서 후열 처리한 경우의 CuPc 박막이 더 작은 에너지 밴드갭을 가짐을 의미한다. 이러한 에너지 갭의 감소 경향은 후열처리한 경우에 더 쉽게

전자의 전이가 일어남을 의미하며 반사계수 S_{11} 의 증가 경향과도 일치함을 알 수 있다. 150℃에서 후열처리한 경우가 예열 처리한 경우보다 전류-전압 곡선에서 우위를 차지하는 전도도 경향은 이미 발표된 바 있다.[6] 위 결과는 본 실험을 통해서 관측한 S_{11} 결과와 같은 흡수도 경향성파도 일치한다.

반사계수 S_{11} 을 통한 전기 전도도 변화와 밴드갭 에너지 변화는 CuPc 박막의 crystal structure의 변화와도 관련지어 설명될 수 있다. 박막의 성장시 기판에 240℃ 이상의 열처리를 할 경우 열적으로 불안정한 α -phase에서 열적으로 안정된 상태의 β -phase로 전이된다. crystal 구조의 phase transition이 발생하는 것은 이미 알려진 바 있다.[6] 열적으로 안정된 β -phase의 경우 기판에 평행한 b 축 방향으로 성장하며 좀더 안정한 상태의 구조로 변함이 알려져 있다.[6] 본 연구에서의 x-ray diffraction 결과를 그림 4에 나타내었다. (a)는 기판을 예열 처리한 경우를 나타내며 첫 번째 peak의 위치는 $2\theta = 6.78996$ 에서 나타나며 (b)의 경우에 있어서 첫 번째 peak는 $2\theta = 6.86$ 에서 나타나고 있다. 2θ 에서 나타나는 이러한 차이는 두가지 열처리 조건에 따라서 CuPc 박막의 d -space에 변화가 생기며 후열 처리한 경우에 있어서 d 가 더 좁아지는 것을 의미한다. d 가 짧아지는 경우에 있어 전자의 이동이 상대적으로 활발할 것이며 따라서 전도도 역

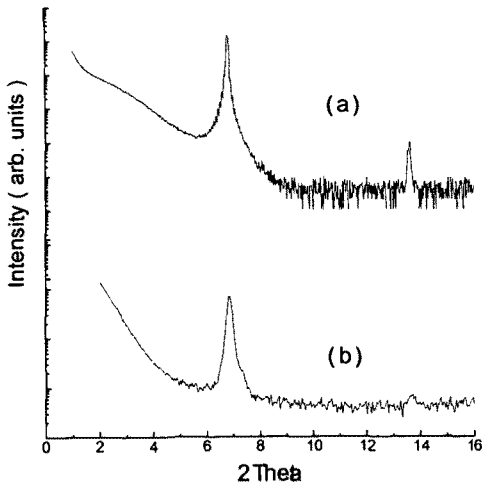


그림 4. 기판 열처리 조건에 따른 CuPc 박막의 x-ray diffraction patterns; (a) 150 °C 예열처리 (b) 150 °C 후열처리

Figure 4. X-ray diffraction patterns of CuPc thin films at different substrate heating conditions; (a) 150 °C in situ heating and (b) 150 °C annealing

시 상대적으로 더 커질 것임을 알 수 있다. 반도체의 경우에 있어서 주된 structure 의 방향으로 전하의 이동 방향이 결정되며 전도도에 변화를 초래함이 이미 알려져 있으며 이러한 사실은 본 실험 결과와도 일치한다.[9]

마이크로파 반사 계수 측정을 통한 전도도 특성 변화 및 UV 흡수도에서의 energy gap의 감소 현상 및 XRD를 통해 알 수 있는 구조 변화와 더불어 두가지 기판 열처리 상태에 따라서 박막의 표면 Image 또한 현저한 차이를 보인다. 그림 5 에 두가지 기판의 열처리 조건에 대해 배율이 60,000 배인 SEM image를 제시하였다. 예열 처리한 경우와 후열 처리한 경우 각각에 대하여 CuPc 박막의 성장 방향과 grain 크기에서의 차이가 두드러지게 나타나고 있다. CuPc 박막의 전기전도도는 박막의 성장 방향에 관련하여 설명할 수 있다. 마이크로파 반사계수 측정시 탐침은 기판에 대해 수직을 이루고 있으며 이는 후열 처리한 경우에 CuPc 박막의 grain이 길게 성장하는 방향과 일치한다. 후열(annealing) 처리한 경우 grain 의 성장 방향은 기판에 수직인 방향으로 길게 성장하며 이때 CuPc 의 grain에 수직인 c 축의 방향과 기판의 방향은 일치한다. 이에 반해

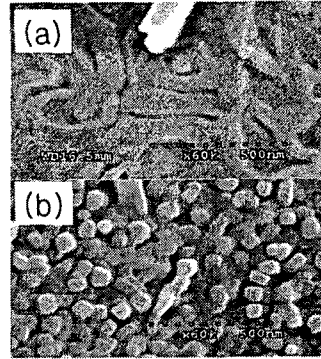


그림 5. 기판 열처리 조건에 따른 SEM images; (a) 150 °C 예열처리, (b) 150 °C 후열처리

Figure 5. SEM Images of CuPc thin films due to different heating conditions; (a) 150 °C in situ heating and (b) 150 °C annealing

예열 처리한 경우에 CuPc 박막에서 grain은 기판과 평행한 방향으로 길게 성장한다. 이 경우 grain 에 수직인 c 축 방향은 탐침의 방향과 일치한다. 기판을 150 °C에서 후열 처리한 경우에 grain이 기판에 대해 수직인 방향으로 길게 성장하며 이 경우에 grain 들의 방향이 NSMM system 에서의 탐침의 방향과 일치하게 되며 이것은 CuPc 박막의 전기전도도의 향상과 직접적인 연관이 있을 것으로 보인다. 결정 배양 과정에 있어서 열처리 조건에 따라 grain 의 주된 성장 방향이 결정되고 이러한 박막의 성장 방향에 따라 NSMM system 에서 측정된 마이크로파 반사계수에서의 변화가 생김을 알 수 있다.

4. 결론

CuPc 박막 증착시 기판에 대한 열처리 조건을 150 °C에서의 예열 처리 방식과 후열 처리 방식으로 각각 달리하였을 때 각각의 박막에서의 전도도 변화를 근접장에서의 마이크로파의 반사계수를 이용하여 측정하고 후열 처리 조건인 경우에 예열처리한 박막의 경우보다 전기 전도도가 증가함을 관측하였다. 이러한 결과는 UV 흡수도를 통한 박막의 band gap 구조에서 후열처리 방식의 경우 band gap이 작아지는 쪽으로의 변화와 일치한다. 또한 x-ray diffraction pattern을 통해 박막의 구조에 있어서는 후열 처리한 경우에 있어서 구조적으로 더 밀집한 구조를 가지며

이는 박막의 층간 구조가 좁아지며 또한 안정해지는 것과 일치함을 나타낸다. SEM image의 결과를 통해 박막의 구조에서 후열 처리한 경우에는 박막의 grain이 기판에 수직인 방향으로 길게 성장하며 이러한 결정 배양 과정에서의 배열 방식에 따라 박막의 전기전도도에서의 차이를 직접적으로 유발된다.

5. 감사의 글

이 논문은 2002년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다. (KRF-2002-015-CS0018)

6. 참고 문헌

- [1] E. Hecht, Optics, (Addison-Wesley Longman, 1998).
- [2] J. Kim, and K. Lee, "Near-field scanning microwave microscope using a dielectric resonator", Appl. Phys. Lett. 83, 1026 (2003).
- [3] M. Tabib-Azar, D. Akinwande, G. E. Ponchak, and S. R., "Evanescent microwave probes on high-resistivity silicon and its application in characterization of semiconductors", Rev. Sci. Instrum. 70. 3083 (1999).
- [4] 박구범, 조기선 이덕출, "프탈로시아닌계 광전도성 유기박막의 제조에 관한 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 7 권, 5 호, p 409, 1994.
- [5] 임은주, 이기진, 한우미, "정공 주입층 Copper(II)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구", 한국전기전자재료학회논문지, 16 권, 2 호, p. 113, February 2003.
- [6] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", Appl. Surf. Sci. 205, 274 (2003).
- [7] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine", Appl. Phys. Lett. 69, 3066 (1996)
- [8] M. Kim, S. Kim, . Kim, and K. Lee, "Tip-sample distance control for near-field scanning microwave microscope", Rev. Sci. Instrum. Vol. 74, No. 8, p. 3675 (2003).
- [9] BEN G. STREETMAN, Solid State Electronic Devices, (Prentice Hall International Editions, 1995)