

근접장 마이크로파 현미경을 이용한 Copper(II)-phthalocyanine 박막의 특성 연구

박미화, 이기진
서강대학교

Characterization of thin film properties of Copper(II)-Phthalocyanine using a near-field scanning microwave microscope

Miehwa Park, Kiejin Lee
Seokang Univ.

Abstract

We report the microwave reflection coefficient S_{11} of copper(II)-phthalocyanine(CuPc) using a near-field microwave microscope(NSMM) in order to understand the intrinsic electromagnetic properties of organic materials. For a NSMM system, a high-quality microstrip resonator coupled with a dielectric resonator was used. The reflection coefficient S_{11} was changed by the preparation conditions of CuPc thin films. We compared the reflection coefficient with crystal phase, surface morphology, UV absorption spectra and x-ray diffraction results.

Key Words : Near-field scanning microwave microscope (NSMM), copper(II) phthalocyanine thin film, Crystal phase.

1. 서론

근접장 현미경(near-field scanning microscope; NSMM)은 마이크로파에서 밀리미터파 영역까지 비접촉, 비파괴적 방법으로 물질의 전자기적 구조를 분석할 수 있다. 도체, 반도체, 유전체, 유기물 및 생물학적 시료까지 주파수 특성에 따라 전자기적 이미지를 얻을 수 있어 앞으로 폭넓은 연구가 기대되고 있다.[1,2] NSMM에서 분해능은 금속 탐침의 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] 공진 주파수와 NSMM에 사용된 공진기의 Q 인자는 시료의 특성인 유전율, 투자율, 전도도에 따라 변하기 때문에 시료의 전자기적 이미지까지 얻을 수 있다.

유기물 광소자로써 비선형 광학 및 광전력 소자 분야에서 사용되고 있는 유기물 copper(II)-phthalocyanine (CuPc)은 많은 연구가 되고 있다.[4,5] CuPc 박막은 기관의 예열 조건에 따라 결정 성장 특성을 달리한다. 본 연구에서는 이러한 박막의 특성을 근접장 현미경을 이용하여 반사율 S_{11} 을 측정함으로써 CuPc 박막의 특성을 측정하였다. CuPc의 결정구조 및 에너지 밴드갭과 비교하여 CuPc 박막의 전자기적 특성에 대하여 연구하였다.[6]

* : 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동1
Tel: 02-715-8429
Fax: 02-715-8429
E-mail: klee@ccs.sogang.ac.kr)

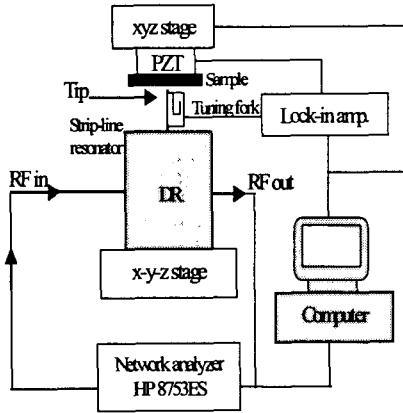


그림 1. 근접장 마이크로파 특성 측정을 위해 사용된 튜닝 포크 거리 조절 시스템을 가진 근접장 현미경의 개략도.

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

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 근접장 현미경 시스템은 그림 1에 나타내었다. Microstrip 유전체 공진기를 사용하였고 tuning fork system을 구성하였다. 근접장 현미경의 감도와 sensitivity를 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였다. 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork 시스템을 사용하였다.[8]

유기물 CuPc 박막들은 glass 기판의 온도를 50 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C로 달리하여 예열 시킨 후 $\sim 10^{-6}$ 의 진공 상태에서 150 nm의 두께로 열증착하였다. 제작된 박막의 결정 구조 및 표면 특성의 변화에 따른 전기적 정보를 근접장 현미경을 이용하여 반사계수 reflection coefficient, S_{11} 를 측정하여 분석하였다. 기판온도에 따른 CuPc 박막의 결정구조와 표면특성은 UV-absorption spectra, x-ray diffraction를 이용하여 관찰하였고 반사율 특성과 비교하였다.

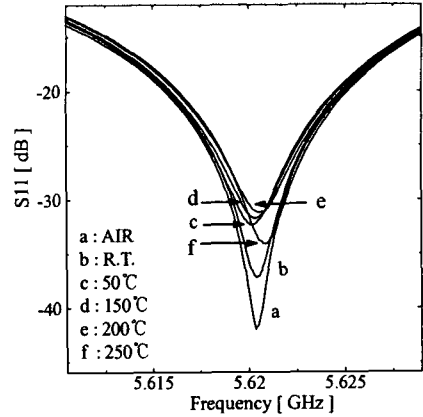


그림 2. CuPc 박막의 기판 예열 온도에 따른 반사계수.

Fig 2 Reflection coefficient S_{11} of CuPc thin films dependence on the substrate heating temperatures.

3. 결과 및 고찰

CuPc 박막과 팁간의 거리를 turning fork system을 사용하여 일정하게 유지하면서 기판의 예열 상태가 각각 다른 CuPc의 반사계수를 측정된 결과는 그림 2 와 같다. 반사계수의 증가는 CuPc 박막의 전기 전도도의 증가와 밀접한 관계가 있다 [2]. 반사계수 S_{11} 은 샘플의 기판의 특성 임피던스 (effective impedance)와 팁(probe)의 특성임피던스에 관계되며 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$S_{11} = \frac{Z_{SS} - Z_P}{Z_{SS} + Z_P}$$

$$Z_{SS} = Z_s \frac{Z_{sus} + i Z_s \tan(k_s d)}{Z_s + i Z_{sus} \tan(k_s d)}$$

여기서 Z_{SS} 는 샘플의 특성 임피던스이며 Z_P 는 팁(probe)을 포함하여 near-field system의 모든 특성을 포함하는 특성 임피던스이다. d 는 샘플의 두께, $k_s = \frac{1+i}{\delta \sqrt{2}} = \frac{\mu_0 \omega}{Z_s}$ 이며, Z_{sus} 는 기판의 effective complex impedance, $Z_s = i \mu \omega_0^{\frac{1}{2}}$

를 나타내며, δ 는 skin depth를 나타낸다. 샘플의 두께가 skin depth 에 비해 얇을 경우 $d \ll \rho/Z_{sus}$ 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 얇으며 이 경우에는 반사율의 크기는 $Re(Z_{ss}) \approx Re(\rho/d)$ 와 같다. 본 연구에서 사용한 박막의 두께는 모두 150 nm 로 동일하므로 반사율의 크기는 ρ 에 비례한다. 그러므로 전도성이 좋은 경우일수록 S_{11} 의 값은 증가한다.

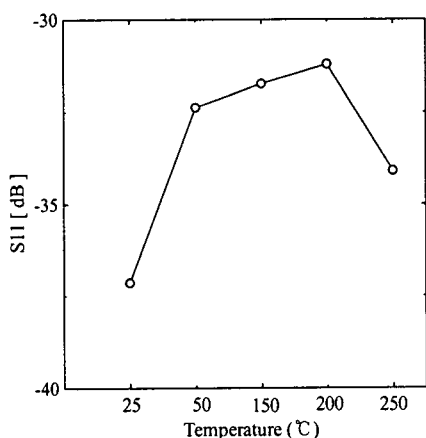


그림 3 기판 예열 온도에 따른 CuPc 박막의 S11의 변화.

Fig 3 Amplitude of S11 of CuPc thin films with substrate heating temperatures.

기판을 예열하지 않은 경우와 50°C, 150°C, 200°C까지는 반사 계수가 점차로 증가하는 양상을 보인다. 그러나 250°C의 경우에는 반사 계수는 50°C로 예열된 박막의 반사 계수보다도 감소함을 알 수 있다. 이러한 기판 예열 온도 변화에 따르는 반사계수의 변화를 그림 3에 나타내었다. 이 결과에 따르면 기판의 예열 상태가 200°C가 될 때까지는 CuPc박막의 전도도가 증가하였다. 그 이상의 온도로 예열된 기판에 증착된 박막의 전도도는 감소하였다. 반사계수의 변화는 [표3]에 제시된 가시광선 영역에서 나타나는 CuPc 박막의 흡수도 peak의 특성과 관계를 갖는다. 흡수도의 두 번째 peak

의 위치를 에너지로 환산하여 [표3]에 나타낼 수 있다. 기판의 온도가 150°C까지는 가시광선 영역에서의 두 번째의 흡수도 peak의 파장이 짧아진다. 이는 photon energy가 커지는 것을 나타낸다. 이것은 CuPc 내부의 homo level 과 lumo level 사이의 에너지 밴드갭이 커지는 것을 보여준다. S_{11} 을 측정을 통해서 기판의 온도가 150°C까지는 CuPc 박막의 전기전도도가 향상되는 것과 에너지 밴드갭이 커지는 현상 사이에 밀접한 관계가 있음을 예측할 수 있다. 200°C 이상으로 예열된 상태에서 증착된 CuPc 박막에서는 에너지 밴드갭이 다시 감소하기 시작하며 250°C에서는 1.678 eV로 작아진다. 이것은 CuPc 박막의 반사계수 S_{11} 이 200°C 이상으로 예열된 경우에는 전기전도도가 감소하는 것과 관련이 있을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 변화는 반사계수의 변화와 예열 온도에 따른 반사계수의 변화로 설명된다.

	Peak1	Peak2	photon energy
R.T.	620nm	695nm	1.787eV
50°C	620nm	691nm	1.797eV
150°C	623nm	689nm	1.802eV
200°C	644nm	725nm	1.713eV
250°C	644nm	740nm	1.678eV

표 3 기판 가열 온도에 따른 CuPc 박막의 흡수도 peak 및 에너지 갭 특성.

Table 3 UV-absorption peak values of CuPc thin films and energy gap dependence on substrate heating temperatures.

그림 4는 CuPc 박막의 (002) peak의 위치에 대한 x-ray diffraction 결과이다. 기판의 예열 온도가 상온에서 200°C까지는 $2\theta = 6.8^\circ$ 에서 $2\theta = 6.7^\circ$ 쪽으로 감소하는 경향을 관측하였다. 250°C에서는 $2\theta = 7^\circ$ 이상으로 증가함을 관측하였다. 이러한 구조 변화는 CuPc 박막의 결정 성장 방향축

의 결정 상수의 변화를 의미한다. 250 °C 이상의 온도에서는 CuPc 결정 성장축 길이가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 250 °C 이상에서 CuPc 상이 열적으로 안정한 β -phase로 변해가는 것 과도 관련이 있다.[7] 또한 CuPc의 전도 특성이 급격히 낮아지는 현상과 관계가 있음을 예측할 수 있다.

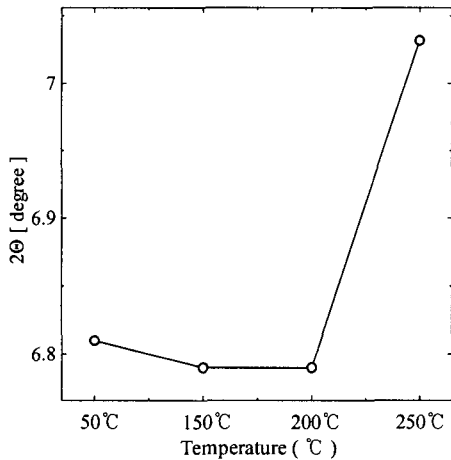


그림 4 X-ray diffraction of (002) peaks of CuPc thin films dependence on the substrate heating temperatures.

Fig 4.

4. 결 론

CuPc 박막은 기판 예열 온도에 따라서 phase에 변화가 생긴다. 본 실험에서는 glass 기판을 각각 상온, 50°C, 150°C, 200°C, 250°C 로 각각 예열한 상태에서 증착시킨 CuPc 박막의 결정 성장구조와 전기적 특성을 마이크로파를 이용한 근접장 현미경을 이용하여 측정된 반사계수 S_{11} 의 변화를 통하여 비교 관측하였다. 200°C를 기준으로 반사계수 S_{11} 의 경향이 달라지는 것을 관측하였다. S_{11} 의 변화를 통해 기판에 증착시킨 CuPc 박막의 전도도에 변화를 관측하였다. 전도도 변화에 따른 CuPc 박막의 구조적 특성과 에너지 밴드갭 및 결정구조 특성의 변화를 통하여 설명하였다.

5. 감사의 글

이 논문은 2003년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었습니다(KRF-2002-015-C50018).

6. 참고 문헌

- [1] E. Abbe, Archiv Mikros. Anat. 9, 413(1873)
- [2] J. Kim, and K .Lee Appl, Physics. Lett. 83, 5.1026 (2003).
- [3] M. Tabib-Azar, D. Akinwande, G. E. Ponchak, and S. R. Leclair, Rev. Sci. Instrum. 70. 3038 (1999).
- [4] 박구범, 조기선 이덕출 한국전기전자재료학회지 Vol. 7. No.5. pp409-416, 1994.
- [5] 임은주, 이기진, 한우미 한국전기전자재료학회지 Vol. 16, No.2, p.113, February 2003.
- [6] 박미화, 윤순일, 임은주, 이기진 전기전자재료학회 2003년도 하계학술대회 논문집 p1014-1017.
- [7] J. E. S. Kim, E. Lim, K.Lee, Appl. Surf. Sci. 205, 274-279 (2003).
- [8] M. Kim, S. Kim, J. Kim, K. Lee. Rev. Sci. Instrument. 74, 8 (2003).