

근접장 마이크로파 현미경을 이용한 Copper(II)-phthalocyanine의 Phase Transition 연구

Study of Phase Transition of Copper(II)-phthalocyanine using a Near Field Scanning Microwave Microscope

박미화¹, 유현준¹, 윤순일¹, 임은주¹, 이기진^{1,a}, 차덕준², 이용산³
(Mie Hwa Park¹, Hyun Jun Yoo¹, Soon Il Yun¹, Eun Ju Lim¹, Kie Jin Lee^{1,a},
Deok Joon Cha², and Young San Lee³)

Abstract

We report the changes of the microwave reflection coefficients S_{11} of copper(II)-phthalocyanine (CuPc) thin films by using a near-field microwave microscope(NSMM) in order to understand the phase transition of CuPc. For a NSMM system, a high-quality microstrip resonator coupled with a dielectric resonator was used. CuPc thin films were prepared on the pre-heated glass substrates using a thermal evaporation method. The reflection coefficients S_{11} of CuPc thin films were changed by the dependence on the substrate pre-heating temperatures. By comparing reflection coefficient S_{11} and crystal structures, we found the phase transition of CuPc thin films from α -phase to β -phase at the substrate heating temperature 200 °C.

Key Words : Near-field scanning microwave microscope(NSMM), Reflection coefficient S_{11} , X-ray diffraction, Copper(II)-phthalocyanine thin film, Phase transition, Scanning electron microscope

1. 서론

근접장 마이크로파 현미경(near-field scanning microwave 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]. 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[2]. 공진 주파수와 NSMM에 사용된 공진기의 Q 인자는 시료의 특성인 유전율, 투자율, 전도도에 따라 변하기 때문에 시료의 전자기적 이미지까지 얻을 수 있다.

유기물 광소자로서 비선형 광학 및 광전력 소자 분야에서 사용되고 있는 유기물copper(II)-phthalocyanine(CuPc)은 많은 연구가 진행되고 있다[3,4]. CuPc 박막은 기판의 예열 조건에 따라 결정 성장 특성을 달리한다. 유기물 CuPc는 상온에서 열 증착할 경우 주로 열적으로 불안정한 α 상으로 존재하며 기판의 온도가 210 °C 이상에서 증착

1. 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동1)

2. 군산대학교 물리학과

3. 대전대학교 물리학과

a. Corresponding Author : klee@ccs.sogang.ac.kr

접수일자 : 2004. 1. 5

1차 심사 : 2004. 3. 15

2차 심사 : 2004. 3. 29

심사완료 : 2004. 4. 9

할 경우 열적으로 안정한 β 상으로 존재함이 알려져 있다[8]. 본 연구에서는 이러한 CuPc 박막의 특성을 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사율 S_{11} 을 측정함으로써 CuPc 박막의 전기적 특성을 측정하고 CuPc 박막의 상전이 현상(phase transition)을 박막의 x-ray diffraction을 통한 결정 구조 분석 및 박막 표면 특성을 SEM을 통하여 CuPc 박막의 상전이 현상을 관측하였다[5].

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. 근접장 마이크로파 현미경의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였고 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork와 lock-in amp를 이용한 feed back system을 사용하였다[7]. 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 좋아진다[1]. 본 실험에서는 샘플의 표면 이미지를 관측하지 않고 표면의 국소적 면에 대한 반사율을 측정하는 목적이므로 sensitivity만이 중요하다. 따라서 끝단은 에칭하지 않은 0.05 mm의 gold wire를 사용하였다.

본 연구에서 CuPc 박막에 대한 방사광 x-ray 회절 패턴 측정은 포항방사광가속기연구소의 8C1 POSCO XRD/SAS 빔라인을 이용하여 수행되었다. 방사광원에서 방출된 백색광은 Si(111) 이중결정분광기(double-crystal monochromator)를 이용하여 1.5409 Å의 파장의 단색 x-ray 을 선택하였고 분해능은 $\Delta\lambda/\lambda = 5 \times 10^{-4}$ 이다. 이중결정분광기에 장착된 sagittal bender를 이용하여 시료에 입사되는 x-ray을 수평 방향으로 집속하였고 시료에 입사된 x-ray 빔의 크기는 2.0(수평)×0.5(수직)nm이었다. x-ray 회절 실험 데이터는 θ -2 θ 스캔 방식으로 얻었으며, 이때 2 θ 각도 범위는 관찰하고자 하는 CuPc 박막의 α -phase 와 β -phase 의 회절 피크를 관찰하기 위해 5°에서 15°범위에서 시행하였다.

유기물 CuPc 박막들은 glass 기판의 온도를 상온, 70 °C, 150 °C, 200 °C, 240 °C, 270 °C 로 달리 하여 예열 시킨후 $\sim 10^{-6}$ 의 진공 상태에서 150 nm

의 두께로 열증착하였다. 제작된 박막의 결정 구조 및 표면 특성의 변화에 따른 전기적 정보를 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사계수(reflection coefficient) S_{11} 을 측정하여 분석하였다. 기판온도에 따른 CuPc 박막의 표면 구조는 scanning electron microscope를 이용하여 각각 관찰하였고 반사율 특성 및 XRD 결과와 비교하였다.

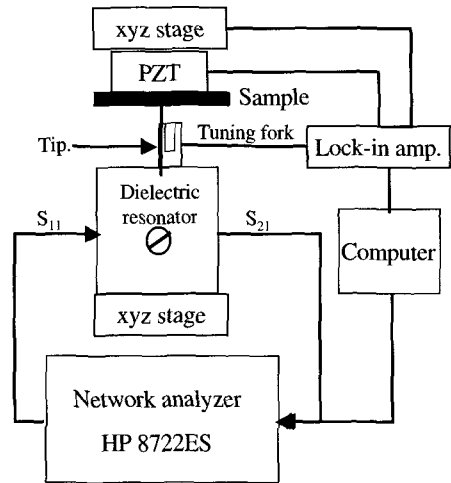


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.

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

3. 결과 및 고찰

CuPc 박막과 팁간의 거리를 turning fork system을 사용하여 일정하게 유지하면서 기판의 예열 온도가 각각 다른 CuPc의 반사계수를 측정할 결과는 그림 2 와 같다. 반사계수의 증가는 CuPc 박막의 전기 전도도의 증가와 밀접한 관계가 있다 [1]. 반사계수 S_{11} 은 샘플의 표면의 특성 임피던스(effective impedance)와 팁(probe)의 특성 임피던스에 관계되며 다음 식으로 나타낼 수 있다.

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

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

여기서 Z_{SS} 는 샘플의 특성 임피던스이며 Z_p 는 팁 (probe)을 포함하여 근접장 장치의 모든 특성을 포함하는 특성 임피던스이다. 여기서 d 는 샘플의 두께, $k_s = \frac{1+i}{\delta} = \frac{\mu_0 \omega}{Z_s}$ 이며, Z_{sus} 는 기판의 effective complex impedance, $Z_s = i\omega\mu_0^{\frac{1}{2}}$ 를 나타내며, δ 는 skin depth를 나타낸다. CuPc 박막의 두께가 skin depth에 비해 얇을 경우 $d \ll \rho/Z_{sus}$ 는 $Z_{SS} \approx Z_{sus}(1 - Z_{sus} d/\rho)$ 와 같다[1]. 본 연구에서 사용한 CuPc 박막의 두께는 사용 마이크로웨이브의 파장의 침투 깊이와 비교하여 매우 얇다. 이 경우에는 반사율의 크기는 $\text{Re}(Z_{SS}) \approx \text{Re}(\rho/d)$ 와 같다. 본 연구에서 사용한 박막의 두께는 모두 150 nm로 동일하므로 반사율의 크기는 ρ 에 비례한다. 그러므로 전도성이 좋은 경우 일수록 S_{11} 의 값은 증가한다.

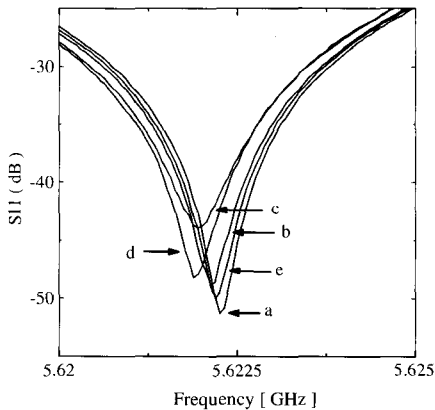


그림 2. 근접장 마이크로파 현미경을 이용해 측정된 CuPc 박막의 기판 예열 온도에 따른 반사계수; (a) 20 °C, (b) 70 °C, (c) 150 °C, (d) 240 °C, (e) 270 °C.

Fig. 2. Reflection coefficient S_{11} of CuPc thin films at different heating temperatures ; (a) 20 °C, (b) 70 °C, (c) 150 °C, (d) 240 °C, and (e) 270 °C.

기판을 예열하지 않은 경우와 70 °C와 150 °C까지는 반사 계수가 점차로 증가하는 양상을 보인

다. 그러나 200 °C와 250 °C의 경우에는 반사 계수는 70 °C로 예열된 박막의 반사 계수보다도 감소함을 알 수 있다. 이러한 기판 예열 온도 변화에 따르는 반사계수의 변화를 그림 2에 나타내었다. 이 결과에 따르면 기판의 예열 온도가 150 °C가 될 때까지는 CuPc 박막의 전도도가 증가하고 있으며 그 이상의 온도로 예열된 기판에 증착된 CuPc 박막의 전도도는 70 °C로 예열된 박막의 전도도보다 감소함을 알 수 있다. 그림 3은 그림 2의 데이터를 기판 예열 온도에 따른 CuPc 박막의 S_{11} 변화를 정리한 것으로 S_{11} 측정값의 추이를 나타내었으며 그림 2에서와 마찬가지로 150 °C로 예열된 기판까지는 전도성이 증가하며 그보다 높은 온도에서는 전도성이 떨어지는 추세를 보여주고 있다. 반사계수 S_{11} 에서 얻은 이러한 결과는 XRD 결과나 기판 예열 온도에 따른 각각의 SEM 결과와 비교해 볼 때 CuPc 박막의 전기 전도도와 결정 구조와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

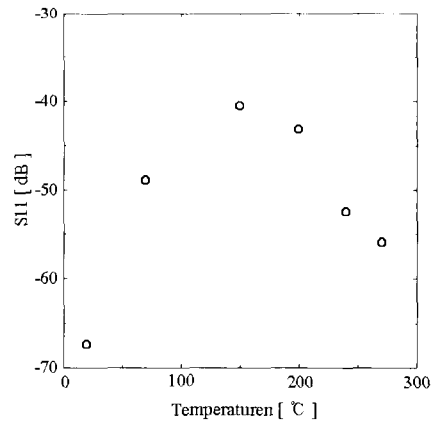


그림 3. 기판 예열 온도에 따른 CuPc 박막의 S_{11} 변화.

Fig. 3. Reflection coefficient S_{11} of CuPc thin films dependence on the substrate heating temperatures.

CuPc 박막의 구조는 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 상이 존재한다. 상온에서 증착하면 열적으로 불안정한 α 상이 형성되며 기판의 온도가 210 °C 이상에서 열증착을 하거나 압력(deposition pressure)이 10^{-3} 이상인 상태에서 CuPc 박막을 증착하게 되면 β 상으로 존재함이

알려져 있다[8]. 본 연구에서는 기판의 온도를 상온, 70 °C, 150 °C, 200 °C, 240 °C 및 270 °C로 각각 달리하여 예열하고 CuPc를 증착하였다. 온도에 따른 박막의 상전이 현상을 XRD 결과를 통해서 확인할 수 있었다. 그림 4에서와 같이 CuPc 박막의 α 상은 $2\theta=6.696^\circ$ 에서 (002) peak이 나타나고 $2\theta=13.518^\circ$ 에서 (004) peak이 나타남이 알려져 있다[9]. 반면 β 상의 경우 $2\theta=7.040^\circ$ 에서 (101) peak이 나타나고 $2\theta=9.223^\circ$ 에서 (101) peak이 나타난다[9]. 그림 4에 기판의 예열 온도가 150 °C에서 270 °C까지 각각 증가하였을 때 CuPc 박막의 위치를 표시하였다. 150 °C로 예열한 경우와과는 $2\theta = 6.78996^\circ$ 과 $2\theta = 13.56988^\circ$ 에서 각각 (002) peak과 (004) peak이 나타난다. 이러한 결과는 150 °C로 예열된 기판에서 CuPc는 α 상으로 존재함을 보여준다. 기판을 200 °C로 예열했을 때는 $2\theta=6.77498^\circ$ 과 $2\theta=13.62496^\circ$ 에서 각각 (002) peak 과 (004) peak이 나타난다. 이 역시 α 상임을 의미한다. 240 °C에서는 $2\theta=6.78996^\circ$ (002) 과 $2\theta=7.02994^\circ$ (101)에서 각각 peak이 나타나고 α 상에서 나타나는 (004) peak은 나타나지 않는다. 반면 β 상에서의 (101) peak이 미약하나마 나타나기 시작함을 알 수 있다. 반면에 270 °C에서는 $2\theta=7.02^\circ$ 와 $2\theta=9.22^\circ$ 에서 주 peak이 나타난다. 이는 β 상이 주 peak로 성장하고 있음을 보여준다. XRD 결과를 통해 기판 예열 온도에 따른 낮은 온도로 예열된 기판에서 α 상이 지배적으로 나타나며, 예열 온도가 증가할수록 β 상의 성장이 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 위 결과를 통해 β 상의 성장이 시작되는 온도를 240 °C 근처에서 시작됨을 알 수 있다. 결과는 210 °C 이상의 온도에서 β 상으로 존재한다는 기존의 실험 결과와도 일치하는 것으로 볼 수 있다[9].

본 실험에서의 XRD 결과를 α 상의 (002) peak과 (004) peak이 나타나는 2θ 의 위치 변화를 살펴보면 200 °C를 중심으로 2θ 의 크기가 감소에서 증가추세로 변화하고 있으며 이는 앞서 언급한 α 상에 β 상이 나타나기 시작하는 온도와 일치함을 알 수 있다. 이는 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 관측한 반사계수가 증가하였다가 감소하는 기판의 온도와의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이것은 CuPc 박막의 phase가 α 상에서 β 상으로 전이해가는 온도가 200 °C를 기점으로 구조적 및 전기적으로 변해 가고 있음을 보여준다. 또한 S_{11} 의 결과와 비교해 보면 α 상이 지배적일 경우에 전도도가 가장 좋을 것을 의미한다고 할 수 있다.

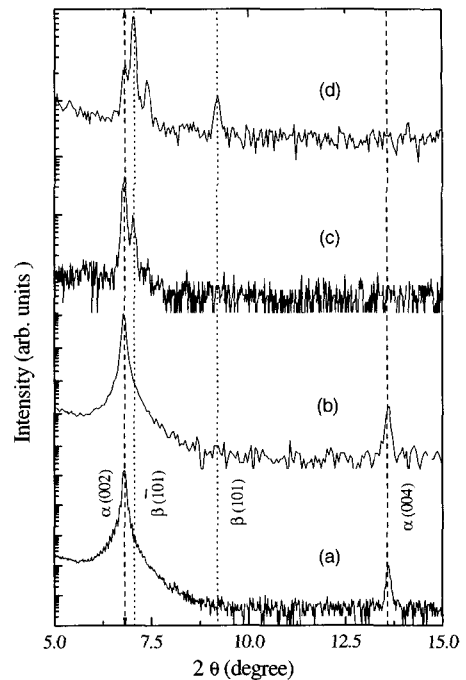


그림 4. 기판 예열 온도변화에 따른 CuPc 박막의 x-ray diffraction patterns (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 240 °C, and (d) 270 °C.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CuPc thin films at different substrate heating temperatures. (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 240 °C, and (d) 270 °C.

그림 5에 제시한 Omega scan 결과와도 비교해 보면 150 °C로 예열 되었을 경우에 결정이 한 방향으로 현저히 성장함을 알 수 있다. 또한 240 °C와 5 °C로 예열된 경우는 거의 결정화가 진행되지 않았음을 알 수 있다. 이 사실과 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 측정된 반사율이 두 온도에서 최대가 되는 것은 주목할 만한 결과이다. 이는 CuPc 박막의 결정화가 일정한 방향으로 잘 되어 있을 경우에 박막의 전도도가 향상된 것을 의미한다. 또한 200 °C 이상의 온도에서는 오히려 결정의 성장이 잘 되지 않고 결정 성장이 잘 되지 않음을 의미한다.

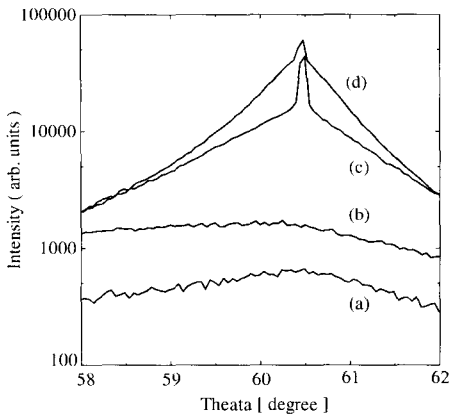


그림 5. 기판 예열 온도에 따른 omega scan (a) 240 °C, (b) 50 °C, (c) 150 °C, and (d) 200 °C.

Fig. 5. Omega scan of CuPc thin films at different heating temperatures (a) 240 °C, (b) 50 °C, (c) 150 °C, and (d) 200 °C.

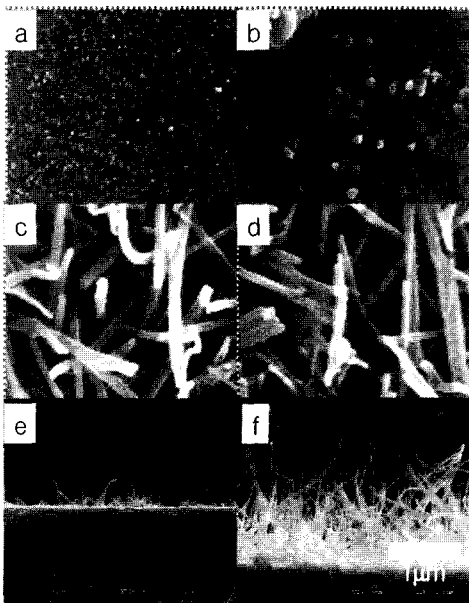


그림 6. 기판 예열 온도에 따른 SEM images (a) 상온, (b) 70 °C, (c) 150 °C, (d) 240 °C, (e) 150 °C, and (f) 240 °C.

Fig. 6. Top view and side view of SEM images of CuPc thin films dependant on different substrate temperatures (a) 20°C, (b) 70 °C, (c) 150 °C, (d) 240 °C (e) 150 °C, and (f) 240 °C.

근접장 마이크로파 현미경 반사계수와 XRD 결과에서의 변화를 SEM 사진을 통해서 본 CuPc 박막의 결정성장과도 관련되어 비교하였다. 기판 예열 온도에 따른 CuPc 박막 표면의 SEM 사진을 그림 6에 제시하였다. 각각 20 °C, 70 °C, 150 °C, 240 °C 로 예열한 박막을 300nm 두께로 증착시켰으며 모두 12000배로 확대하였다. SEM 사진에서 온도가 증가할수록 결정이 길게 성장하고 있다. 그림 6의 (c)와 (f)는 기판 예열 온도가 각각 150 °C, 240 °C인 경우에 단면 사진이다. 기판 예열 온도에 따른 전도도의 변화는 결정의 길이 성장과 결정이 자라나는 방향과 관계가 있을 것으로 보인다. 150 °C보다 240 °C인 경우에 grain의 결정이 매우 길어지고 있지만 기판을 예열할 경우 예열 온도가 증가할수록 결정이 크게 성장하지만 성장 방향이 기판과 평행한 방향으로 두드러지게 성장한다[6]. 기판을 예열하는 경우 결정은 기판에 평행한 방향으로 성장하며 예열 온도가 150 °C 이상에서는 온도 증가에 따라 기판에 평행한 결정 성장이 두드러진다. 박막의 반사계수가 150 °C를 기준으로 증가 추세에서 감소 추세로 변하는 것은 마이크로웨이브가 박막에 수직으로 입사하므로 기판에 수직으로 성장할수록 전도도는 좋을 것이다. 그러므로 박막의 결정 성장 정도와 결정 성장 방향이 모두 전기 전도도에 영향을 미치며 150 °C를 기준으로 박막의 전기전도도의 추세가 변화가 생긴다고 볼 수 있다.

4. 결론

CuPc박막은 증착과정에서 기판의 예열 온도 변화에 따라 열적으로 불안정한 α상과 열적으로 안정한 β상으로 존재한다. 본 연구에서는 기판의 예열 온도를 상온, 70 °C, 150 °C, 200 °C, 240 °C, 270 °C로 각각 달리하여 열 증착법을 통해 CuPc 박막을 제작하였다. 박막의 전기적 특성 연구를 위해 근접장에서 NSMM을 이용하여 반사율을 측정하였고 XRD 결과를 통해 상(phase)을 α상과 β상으로 구분할 수 있었다. 그 결과 기판 예열 온도가 200 °C 부근까지는 전기전도도가 향상되며 그보다 높은 온도에서는 오히려 전기전도도가 기판을 예열하지 않고 증착한 경우보다도 낮아짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 CuPc의 결정이 α상에서

β 상으로 변해가는 온도와의 일치함을 알 수 있었다. 또한 α 상이 가장 잘 성장한 경우에 전도도는 가장 증가되며 β 상이 성장하기 시작하면서 전도도는 감소하는 것으로 볼 수 있다. β 상의 성장이 증가할수록 박막의 전도도에서의 이러한 경향은 두드러지며 XRD 결과와도 일치한다. 또한 SEM 사진을 통해서도 기판 예열 온도에 따른 전도도에서의 변화를 설명할 수 있었다. 기판을 예열하는 경우에는 결정 성장 방향이 기판에 평행하게 성장하는 경향을 보이며 예열 온도가 증가할수록 이러한 경향은 두드러진다. 반사계수는 박막의 전도도가 결정의 성장 증가와 정확히 비례하지 않고 200 °C 부근에서 전도도가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 전도도가 결정 성장의 방향에 관계하는 것에 기인하는 현상으로 보인다. 박막의 반사계수가 150 °C를 기준으로 증가 추세에서 감소 추세로 변하는 것은 마이크로웨이브의 입사 방향과 결정 성장 방향이 반사계수를 통한 전도도에 관계되는 것으로 생각할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 한국 학술진흥재단 (KRF-2002-005 C0003)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] J. Kim and K. Lee, "Near-field scanning microwave microscope using a dielectric resonator", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 1026, 2003.

[2] 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., Vol. 70. p. 3083, 1999.

[3] 박구범, 조기선 이덕출, "프탈로시아닌계 광전도성 유기박막의 제조에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 7권, 5호, p. 409, 1994.

[4] 임은주, 이기진, 한우미, "정공 주입층 Copper(II)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구", 전기전자재료학회논문

지, 16권, 2호, p. 113, 2003.

[5] 박미화, 윤순일, 임은주, 이기진, "기판 예열 온도에 따른 Copper(II) phthalocyanine의 phase 변화 및 박막의 결정 변화", 전기전자재료학회 2003년도 하계학술대회논문집, p. 1014, 2003.

[6] J. E, S. Kim, E. Lim, and K. Lee, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", Appl. Surf. Sci. Vol. 205, p. 274, 2003.

[7] M. Kim, S. Kim, J. Kim, and K. Lee, "Tip-sample distance control for near-field scanning microwave microscope", Rev. Sci. Instrum. Vol. 74, No. 8, p. 3675, 2003.

[8] O. Berge and W. J. Fischer, "Studies on phase transitions of Cu-phthalocyanine thin films", J. M. Sci. Vol. 11. p. 331, 2000.

[9] PDF # 37-1848, JCPDS Powder Diffraction File, Int. Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1989.