

유기반도체 copper(II)-phthalocyanine 박막의 나노 성장

김미정, 조승곤, 윤성현, 차덕준

군산대학교 물리학과

목 차

I. 서론	2-3. 측정
II. 실험	III. 결과 및 논의
2-1. 기판의 세척	IV. 결론
2-2. 진공 열 확산 증착에 의한 Cu-Pc박막의 적층	참고문헌

I. 서론

고도의 정보화 사회에서 다양하고 많은 정보를 시간과 장소의 제약 없이 주고받을 수 있는 얇고 가벼우면서 휴대가 간편하면서 정보 처리속도가 빠른 표시장치에 대한 필요성이 급격히 증대하고 있다. 이러한 대표적인 표시장치로는 음극선관(cathode ray tube ; CRT), 액정 표시장치(liquid crystal display ; LCD), 플라즈마 표시 패널(plasma display pannel ; PDF) 등이 있다. 이 가운데 CRT는 중량, 소요공간, 소비전력이 큰 단점을 가지고 있어 최근 이를 극복하기 위한 LCD가 표시장치의 주류를 형성하고 있다. 한편 LCD는 자체발광소자가 아닌 수동 광소자로서 복잡한 공정 과정과 응답속도 및 대면적화 등의 기술적 한계로, 이러한 단점을 보완하기 위한 다양한 유기화합물(organic compound) 반도체를 디스플레이에 적용하기 위한 기술개발이 활발하게 수행되고 있다.

이러한 유기화합물의 반도체적인 특성은 1948년경에 처음 발견되었으며 유기발광소자(organic light emitting diode ; OLED)는 1963년 Pole 등이 anthracence 단결정을 이용하여 개발되었다. 그 후 유기물내의 전하이동 메커니즘이나 전자발광(electro-luminescence ; EL)특성 등에 대한 이론이 밝혀지고 응용 가능성이 제시되었다 [1]. 1987년 Eastman Kodak사의 Tang과 Vanslyke 팀이 유기 반도체인 Alq3를 발광층으로, TPD전하 수송층으

로 적층한 녹색의 발광소자를 제작하여 상업적인 응용의 발판을 마련하였다. 1990년 영국 Cambridge대학의 Friend 그룹에서 덤코팅이나 스핀코팅과 같은 고분자의 물질적 특징들을 이용한 제조 기술을 도입하여 유기반도체인 poly-phenylenevinylene(PPV)를OLED의 발광 물질로 사용하였다.

유기화합물반도체 중 copper(II) - phthalocyanine (CuPc)는 정공 주입층(hole injection layer)으로 쓰여 큰 hole 이동도(mobility)와 열적 안정성에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다.[2,3] Cu-Pc 화합물은 일종의 p-형 반도체로 OLED의 수명(life time)연장과 안정성(stability) 확보에 기여하며 구동 전압을 낮춰 유기발광소자의 성능을 높이는 특성이 있다. 또한 Cu-Pc는 효율이 높은 전류변조 및 파란색부터 적색까지의 넓은 파장 영역에서 발광 특성을 가지고 있어서 OLED, solar cell, 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor;OTFT)등의 소자에 응용할 수 있는 가능성이 매우 큰 물질이다.

Cu-Pc 박막은 기판의 종류나 박막 형성과정에서의 열처리방식과 온도에 따라 박막의 구조가 변하기 때문에 구조적 상전이 특성에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 아직까지 Cu-Pc의 전기적인 특성 및 구조적인 특성에 대한 메커니즘이 확실히 규명되어 있지 않기 때문에 이에 대한 자세한 연구가 앞으로 더 필요하다.

Cu-Pc는 C₃₂H₁₆CuN₈의 화학식을 가지고 있으며, 분자구조는 그림 1.처럼 중심에 4개의 질소와 결합된 금속

Cu 이온을 가진 평면구조를 이루며 D4h 대칭성을 갖는 결정 그룹에 해당한다.[4] Cu-Pc 박막은 α -CuPc, β -CuPc, γ -CuPc, X-CuPc 등 여러 가지 다결정 polymorph로 존재한다.

가장 잘 알려진 polymorph는 열적으로 준 안정적(meta-stable)인 α -phase와 열적으로 안정적(stable)인 β -phase이 가장 주요 phase를 이룬다.

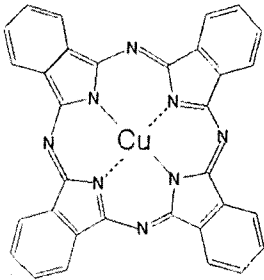
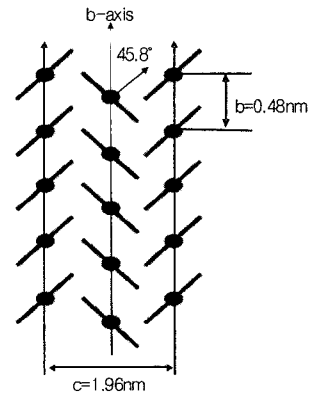


그림 1. Cu-Pc의 화학적 분자 구조.

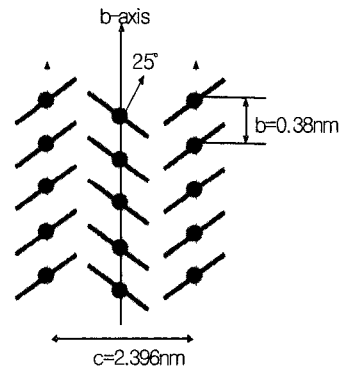
그림2의 (a), (b)는 α 와 β -phase의 결정구조이다. 여기서 β -CuPc는 monoclinic 구조를 가지며 unit cell의 격자 상수로 $a=13.088 \text{ \AA}$, $b=4.777 \text{ \AA}$, $c=11.021 \text{ \AA}$, $\beta=107.73^\circ$ 이고, α -phase의 결정구조는 tetragonal구조, orthorhombic구조와 monoclinic 구조 등의 여러 가지 구조를 갖는 것으로 발표되고 있지만 아직 확실한 구조적 특성이 밝혀져 있지 않으며 unit cell 구조는 $a=10.972 \text{ \AA}$, $b=12.148 \text{ \AA}$, $c=8.754 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$ 로 알려져 있다.[5]

α -CuPc는 열적으로 안정적이지 않아 박막 증착 시 진공도의 차이나 기판온도, 후열 처리 및 박막의 두께 등 성장 조건에 따라 열적으로 안정적인 β -CuPc로 구조가 변형되기 쉽다. 결정 구조의 변형으로 α -phase과 β -phase는 결정 성장 축인 b축 방향에 대한 Cu-Pc 분자축이 이루는 각이 각각 25° 와 45° 로 차이를 보인다.[6]

상온에서 β -phase으로 존재하는 Cu-Pc Powder를 10^8 Pascal 보다 낮은 압력에서 증착을 통해 만들면 α -phase으로 존재하는 박막이 형성되고 이보다 더 높은 압력에서 박막 형성 시 기판의 온도를 210°C 이상으로 유지하면 β -phase를 직접적으로 얻어진다고 알려져 있다.[7] 이렇듯 Cu-Pc 박막 증착 시 열처리 방식을 다르게 하면 박막에 이방적 성질(anisotropic property)이 생기게 된다.



(a) α -phase



(b) β -phase

그림 2. Phase에 따른 Cu-Pc의 구조.

한편 기판에 열을 가하지 않고 박막을 증착한 후 특정 온도를 일정 시간 동안 유지하는 방법을 annealing(후열)이라고 하고 특정한 온도로 기판을 가열한 후 온도를 일정하게 유지하면서 박막을 증착할 경우를 in-situ heating 이라 하는데 이러한 열처리 조건이 박막의 결정 성장에 영향을 주어 박막의 전기적 광학적 특성의 변화를 가져온다.

본 논문에서는 Cu-Pc 박막을 비교적 간단한 열 증착법(Thermal evaporation deposition)을 이용하여 성장시키고, 기판 가열 조건의 변화에 따르는 Cu-Pc 박막의 나노 결정 성장에 관한 기술과 특성에 대해 조사하였다.

XRD(X-ray diffraction)를 통하여 박막에 대한 결정 구조를 조사하였고, 자외선-가시광선 영역에서 광흡수

도(UV-visible absorption spectra) 및 FE SEM(field emission scanning electron microscope)과 AFM(atomic force microscopy)을 통해 표면 상태와 박막의 나노 결정 성장과 관련된 구조의 변화에 대해 조사하였다.

II. 실험

2-1. 기판의 세척

본 실험에서는 박막을 성장하기 위한 기판으로 (100)면의 silicon wafer와 slide glass를 사용하여 Cu-Pc 박막을 적층하였다.

표 1. 기판의 세척 순서

단계	세척 및 건조	세척 조건	비고
1	아세톤(Acetone)	30분	초음파 세척
2	에틸 알코올(Ethyl alcohol)	30분	초음파 세척
3	증류수	30분	초음파 세척
4	질소 가스	질소 가스로 건조	

모든 기판의 세척은 기판위에 붙어 있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤(Acetone), 에틸 알코올(Ethyl alcohol), 증류수 순서로 각각 30분 동안 초음파 세척하고 마지막으로 질소(N₂) 가스로 건조시켰다. 표 1.은 본 연구에서 사용한 기판의 세척과정이다.

2-2. 진공 열 확산 증착에 의한 Cu-Pc박막의 적층

유기물은 수분에 민감하고 산화되기 쉽기 때문에 나노 구조의 결정을 성장하기 위해서는 고진공의 분위기가 필요하다. 본 실험에서는 물리적 증착법(physical vapor deposition) 중 하나인 열 확산 증착법을 사용하였다. 알루미늄 crucible에 시료를 담고 이온 진공계지를 사용하여 ~10⁻⁶ Torr의 진공도를 유지하면서 시료를 확산시켜 마스크를 덮은 위쪽 Si 또는 유리 기판위에 Cu-Pc박막을 적층한다. crucible과 기판까지의 거리는 약 40cm 이며, 두께 측정을 모니터링하는 thickness monitor(TM 400-Maxtek)의 센서까지의 거리 또한 약 40cm로 하였다. Chamber 밖에서 전류, 전압을 제어하

여 박막의 적층 두께를 Å/sec단위로 조절하며 Cu-Pc 시료 박막을 형성했다. Sample의 두께는 기판 위에 5 - 100 nm 이내에서 측정 장비에 따라 다르게 적층하였다.

그림 3.은 열 확산 증착 장치의 개략적인 구조를 나타낸 것이다.

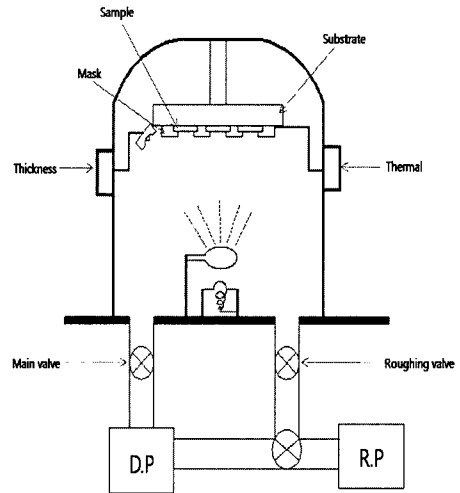


그림 3. 열 확산 증착(Thermal evaporation) 장치의 개략적인 구조.

2-3. 측정

Cu-Pc의 결정화 정도를 측정하는데 가장 중요한 장비 중의 하나는 X-ray 회절 분석 장치로 본 연구에서 사용된 X-ray 회절 분석 장치(X-ray Diffractometer;XRD)는 PANalytical사 제품의X'pert-pro MPD model이다. 사용한 X-선은 Cu의 K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)이었고, 회절각은 $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ 의 측정영역에서 X-선 회절무늬를 조사하였다. X-선 측정을 위해 Cu-Pc 박막의 두께 100nm로 적층하였다.

Cu-Pc 박막 표면의 morphology와 나노 크기의 결정을 조사하기 위해 전계 방출 주사식 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope ; FE-SEM)과 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscope ; AFM)을 이용하였다. FE-SEM 은 Hitachi제품의 Model S-4800을, AFM은 SPM(Scanning Probe Microscope)인 PSIA사 제품의 Model XE-100을 이용하였다.

III. 결과 및 논의

상온에서 증착한 Cu-Pc 박막의 X-ray 회절 peak의 경우 그림 4.에서 보는 바와 같이 회절각 $23^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$ 범위의 영역에서 4개의 회절 peak들이 뚜렷이 나타났으며 이는 Berger 등[8,9]이 보고한 내용의 α -phase monoclinic 구조의 (111), (112), (312)와 (313)면과 일치한 것임을 알 수 있다. 또한 표 2.는 X-선 peak에 대해 본 실험에서 관측된 것과 Berger 등이 보고한 값과 비교한 것이다. 본 실험실에서 측정된 값과 잘 일치함을 알 수 있었다.

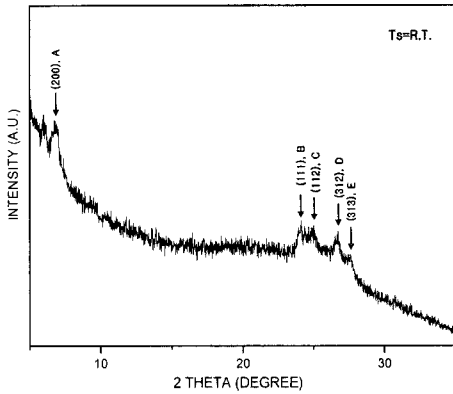


그림 4. Cu-Pc 박막의 $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ 범위에서 X-선 회절 ($T_s=R.T.$).

표 2. Cu-Pc 박막의 Miller 지수와 d 값 비교 ($T_s=R.T.$)

Peak	Observed			Reported		
	<i>hkl</i>	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	<i>hkl</i>	d_{hkl} (Å)	2θ (°)
A	200	13.005	6.77	200	13.10	6.74
B	111	3.700	24.05	111	3.69	24.09
C	112	3.551	25.05	112	3.54	25.13
D	312	3.336	26.69	312	3.33	26.75
E	313	3.218	27.69	313	3.22	27.68

그림 5.는 상온에서 적층된 Cu-Pc 박막의 표면에 대한 AFM 사진으로 두께 100nm 이내에서 Cu-Pc 표면의 grain이 매우 균질함을 알 수 있었다.

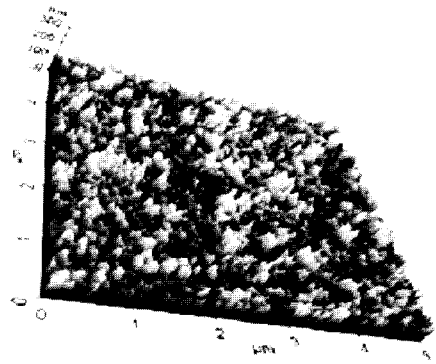
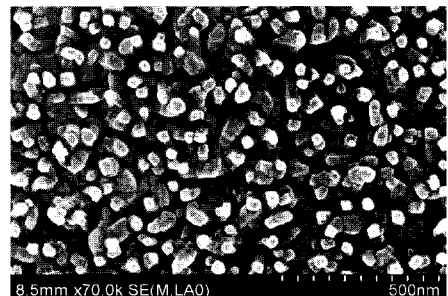


그림 5. 상온에서 적층된 Cu-Pc 박막 표면의 AFM.

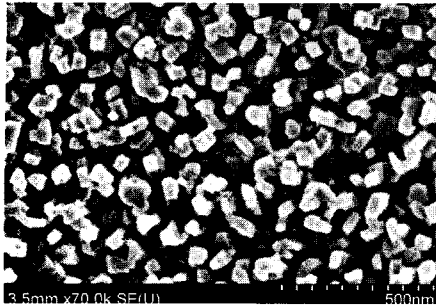
상온에서 적층한 Cu-Pc 박막을 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 1시간 씩 후열 처리하여 온도의 변화에 따른 Cu-Pc 박막의 FE-SEM 이미지를 비교하였다. 그림 6.은 상온과 1시간 씩 후열 처리한 Cu-Pc의 7만배 확대한 FE-SEM 사진이다. 상온에서 뾰족한 산 형태의 균일한 grain 결정이 온도가 증가함에 따라 사각 기둥 형태로 결정이 nano 성장함을 알 수 있다. 100°C에서 사각형의 크기가 대략 30nm x 30nm, 200°C에서 50nm x 50nm, 300°C에서 70nm x 70nm의 크기로 증가함을 알 수 있었다.



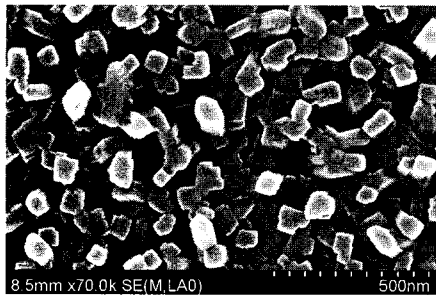
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 6. 후열 처리에 따른 Cu-Pc 박막의 FE-SEM 사진
(a) 상온 (b) 100°C-1시간 (c) 200°C-1시간 (d) 300°C-1시간.

III. 결론

유기 반도체인 Cu-Pc를 Si, slide glass 기판 위에 100nm이내의 두께로 적층하여 박막에 대한 나노결정의 성장을 조사하였다.

상온에서 적층된 Cu-Pc에 대한 x-ray회절 분석에서 α -phase monoclinic 구조의 (111), (112), (312)와 (313)면의 peak 결정 구조를 가짐을 알 수 있었다.

AFM을 이용한 Cu-Pc의 표면을 조사한 결과 grain이 매우 균질함을 알 수 있었다.

상온에서 적층한 Cu-Pc박막을 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 1시간 씩 후열 처리하여 온도의 변화에 따른 Cu-Pc 박막의 FE-SEM 이미지를 비교하였다. 그 결과 온도가 증가함에 따라 수직 사각 기둥의 형태가 커지면서 나노 성장한 형상을 볼 수 있었다. 200°C에서 1시간 열처리한 사각 기둥의 경우 50nm x 50nm의 크기로 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

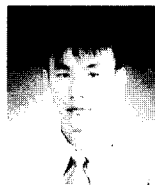
- [1] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, P. L269, 1988.
- [2] C. R. Westgate and G. Warfield, J. Chem. Phys., 46, 94, 1967.
- [3] S. F. Alvarado, L. Rossi, P. Muller, and W. RieB, Synth. Metals, 122, 73, 2001.
- [4] M. T. Robinson and G. E. Klein, J. Am. Chem. Soc., 74, 6294 (1952).
- [5] O. Berger, W. J. Fischer, J. Mat. Sci. 11 p.331 (2000).
- [6] A. W. Snow and W. R. Barger, in "Phthalocyanine Properties and Applications"(VCH, New York), 362 (1989).
- [7] O. Berger, W. J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, J. Schreiber, Studies on phase transformations of Cu-Phthalocyanine thin films, J. Mat. Vol.11, 331(2000).
- [8] W. P. Hu, Y. Q. Liu, S. Q. Zhou, J. Tao, D. F. Xu, D. B. Zhu, Highly ordered vacuum-deposited thin films of copper phthalocyanine induced by electric field, Thin Solid Films 347, 299(1999).

저자소개



김미정(Kim. Mijoung)

2006. 군산대학교 물리학과(이학사)
2008. 군산대학교 물리학과(이학석사)
※ 관심분야: 화합물반도체, 유기물반도체, 진공기술



조승곤(Cho, Seunggon)

1997. 군산대학교 물리학과(이학사)
2001. 군산대학교 물리학과(이학석사)
2006. 목포대학교 물리학과(박사과정)

2003- 목포대학교 공동실험실습관 연구원



윤성현(Yoon, Sunghyun)

1987. 연세대학교 물리학과(이학사)
1991. 연세대학교 물리학과(이학석사)
1998. 연세대학교 물리학과(이학박사)

1998. 3. - 현재 군산대학교 물리학과 전임강사, 조교수,
부교수

※ 관심분야: 자성체, 나노입자 물성



차덕준(Cha, Deokjoon)

1977. 전남대학교 물리학과(이학사)
1982. 서강대학교 물리학과(이학석사)
1989. 전남대학교 물리학과(이학박사)

1983.3-2008.5 현재, 군산대학교 물리학과 전임강사, 조
교수, 부교수, 교수

1991-1992 미국 Brown대 방문교수

1996-1997 일본 원자력연구소 방문연구원

2001-2003 군산대 기획연구처장

2005-2006 미국 Utah주립대 방문교수

※ 관심분야 : 화합물반도체, 유기물반도체, 진공기술,
근접장 마이크로파 현미경