

유기 반도체 CuPccp LB초박막의 제작 및 특성

조민재¹ · 꾸양싸이양² · 이진수³ · 안다현³ · 정치섭^{3,+}

Fabrication and Properties of Organic Semiconductor CuPccp LB Thin Film

Mean Jea Jho¹, Saiyang Xouyang², Jin Su Lee³, Da Hyun Ahn³, and Chi Sup Jung^{3,+}

Abstract

A copper tetracumylphenoxy phthalocyanine (CuPccp) thin film was formed on an organic insulator film by Langmuir-Blodgett (LB) deposition for gas sensor fabrication. To increase the reproducibility of film transfer, stearyl alcohol was used as a transfer promoter. The structural properties of the CuPccp layers were optically monitored through attenuated total reflection and polarization-modulated ellipsometry techniques. The average thickness of a single layer of the CuPccp LB film was measured to be 2.5 nm. Despite the role of the transfer promoter, the stability of the layer transfer was not sufficient to ensure homogeneity of the LB film. This was probably due to the presence of aggregates in the molecular structure of the CuPccp LB film. Nevertheless, copper phthalocyanine polymorphism can be greatly suppressed by the LB arrangement, which appears to contribute to the improvement of electrical conductivity. The p-type semiconductor characteristics were confirmed by Hall measurements from the CuPccp LB films.

Keywords: Gas Sensor, Organic Semiconductor, Copper-Phthalocyanine, Langmuir-Blodgett, ATR, PME

1. 서 론

금속(metal)이 치환된 phthalocyanine (MPc)은 반도체 특성을 보이면서도 고온에서 비교적 산화에 강한 특징[1,2]을 가지고 있어, 지난 수십 년 동안 산업적 응용이 꾸준히 추진되어 왔다. MPc는 치환된 금속에 따라 기체들에 대한 서로 다른 선택적 반응성[3]을 보인다. 특히 구리가 치환된 CuPc는 뛰어난 기체 선택성 때문에 가스 감지기[4]로 응용이 추진되어왔다. 가스감지기 응용이 가능한 이유는 가스에 노출될 때 발생하는 전기전도도의 변화 때문이다. MPc 내의 전기전도도는 전자나 불순물

속 이온의 이동에 의해 발생되지만, 감지기로의 응용에 있어서는 이온에 의한 기여는 억제되는 것이 필요하다고 보고된 바 있다[5]. 매질의 결합은 비록 적은 양이라도 전기전도도에 큰 영향을 줄 수 있기 때문에 매질의 균질성 확보는 센서소자(sensor device) 개발에 있어 매우 중요한 과제이다. MPc에서 전기전도도 변화는 표면에서 활발히 이루어지므로 대부분 MPc 센서소자는 민감도를 높이기 위해 film 구조[6]를 가진다. 그러나 phthalocyanine은 다양한 형상(polymorphism)을 가지려는 자체 특성[7,8] 때문에 균질성을 갖기 어렵다. 따라서 균질한 film을 제작을 위해서는 반드시 이 특성을 제어할 수 있는 수단을 강구하여야 한다.

이러한 관점에서 Langmuir-Blodgett (LB)박막은 매력적인 대안이 될 수 있다. 일반 박막과 달리 LB 박막은 잘 정렬된(well aligned) 단층막을 적층하여 제작되므로 훨씬 균질하면서도 잘 배열된 구조를 가진다. 이러한 균질성은 전자 이동을 보다 원활하게 하여 기체 탐지 민감도를 높이는 요인이 된다. 또 이 방법으로는 nm급 초박막(ultra thin film)이 쉽게 제작되므로, 낮은 bias 전압으로 구동되는 소자 구현도 가능하다.

그러나 모든 물질이 LB 박막으로 만들어지는 것은 아니다. 단층막은 공기/물 계면에서 친수, 소수성이 균형을 이루어야만 들어간다. 따라서 양친매성의 시료가 아니면 LB 방법으로 사용될 수 없다. 이 연구의 대상인 CuPc는 양친매성이 부족하므로 자체로는 물위에 안정된 막을 형성할 수 없다. 따라서 양친매성

¹청주대학교 에너지융합공학과(Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University)

Cheongju University, 298 Daesungro, Cheongju, 28503, Korea

²청주대학교 태양광연구소(Research Institute of Photovoltaics, Cheongju University)

Cheongju University, 298 Daesungro, Cheongju, 28503, Korea

³청주대학교 레이저광정보공학과(Department of Laser and Optical Information Engineering, Cheongju University) Cheongju University, 298 Daesungro, Cheongju, 28503, Korea

⁺Corresponding author: csjung@cju.ac.kr

(Received : Nov. 15, 2018, Revised : Dec. 19, 2018, Accepted : Jan. 4, 2019)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

을 보충하기 위해 여러 형태의 기능이 CuPc 에 도입되는 등 화학적 구조변화가 필요하다.

이 연구에서는 유기물 MIS (metal/ insulator/ semiconductor) 제작을 위해 전극을 제외한 반도체 층과 절연체 층을 모두 유기물로 바꾸는 시도를 하였다. 또한 낮은 전압에서도 구동이 가능하도록 모든 층은 LB 방법으로 제작하였다. 절연물질로는 절연 특성이 우수한 P(VDF-TrFE)[9]를 그리고 반도체 층은 구리가 치환된 CuPc를 사용하였다. Copper(II) tetrakis (4-cumylphenoxy)-phthalocyanine : CuPc(cp)₄ [10]는 CuPc 에 4개의 cumylphenoxy 사슬 그룹이 첨가된 물질로 상업적으로 시판되고 있는 안정된 LB 물질이다. 그럼에도 불구하고 이 물질의 LB 막에 대해서는 아직도 안정성 및 재현성에 대해 문제가 제기되고 있다. 용해나 적층과정에서 만들어지는 aggregate [11,12]가 그 원인으로 여겨지고 있으나 아직도 이들이 어떤 열개를 통해 안정성이나 재현성에 영향 주는지에 대해서는 연구[13]가 지속되고 있다. 이 연구에서는 열개를 밝히는 것 보다 적층되고 있는 막의 균질성과 재현성을 모니터링 할 수 있는 수단을 찾는데 더 중점을 둘 예정이며, 그 결과를 통해 MIS 구조에 적합한 LB 적층 조건을 찾고자 한다.

원자현미경은 적층된 막의 형상을 볼 수 있는 가장 직접적이며 정확한 판단 수단이다. 그러나 시료의 극히 일부분만 관측할 수밖에 없어 모니터링 장비로는 부적합하다. 이 연구에서는 nm 급 분해능을 가지면서도 넓은 면적을 모니터링 할 수 있는 두 가지 광학적 방법인 감쇠전반사법(attenuated total reflection: ATR) 법과 편광변조타원법(polarization modulated ellipsometry: PME)을 도입하였다. 프리즘 위에 금속이 코팅된 ATR 구조에서 표면 플라즈몬의 공명각은 적층되는 박막의 두께에 따라 이동(shift)된다. 이동각의 분해능은 Å 급 두께 변화에 대해 이를 분석하면 막의 균질여부는 물론 재현성까지도 추론할 수 있게 된다. PME 측정에서는 적층막에 의해 발생된 위상 변화 신호의 변조 주파수 성분만 추출되므로 일반 타원법(ellipsometry)보다 훨씬 정밀한 적층분석이 가능하다. 이 연구에서는 PME와 ATR 실험 결과를 비교하고 분석함으로써 LB 방법에 의한 적층이 박막의 균질성을 확보하는데 어떤 기여를 하고 있는지 판단하고자 하였다. 우리는 모니터링을 통해 얻어진 결과를 바탕으로 LB 소자로 적합한 적층조건을 찾을 것이며 그 적층조건에 따라 제작된 박막에 대해 홀 측정을 함으로서 소자로서 적합한 반도체 특성을 보이는지를 확인할 것이다.

2. 연구 방법

절연층 LB 박막으로는 강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) (70:30mol%)를 극성 용매인 dimethyl sulfoxide(DMSO)에 무게비 0.05 wt%로 녹여 제작하였다. 용액은 24시간 이상 교반되었으며 0.2 μm PVDF 필터(Syringe Filter)로 필터링 되었다. 용액

은 물(18 MΩ) 위에 마이크로피펫으로 뿌려지고 barrier로 압축되었다. 막은 표면압이 5 dyne/cm 일 때 horizontal dipping 방법으로 기판 위에 이전되었다. 제작방법은 참고문헌[14]에 자세히 설명되어있다.

반도체 LB 박막 제작을 위한 시료로는 (1) CuPc (2) CuPc(cp)₄ 그리고 (3) stearic alcohol이 이전촉진제로 사용된 CuPc(cp)₄ 등 세 가지 시료를 사용하였다. 시료가 물 위에서 안정된 막 (Langmuir 막: L막)을 형성하는지는 *IT-A isotherm* (표면압-분자 한개당 차지 면적)을 통해 알아보았으며, 이전 재현성은 기판으로 이전 후 ATR 및 PME 측정을 통해 측정하였다. (3) 시료는 CuPc (분자량 1417 gm)와 이전 촉진제인 stearic alcohol(분자량 270.5 gm, CH₃(CH₂)₁₆CH₂OH)을 몰비 1:1로 섞은 후 클로르포름에 녹여 3.6×10⁻⁴ M농도로 만들었다. 이전은 표면압이 20 dyne/cm 일 때 horizontal dipping 방법을 써서 수행하였다. 기판은 100 Å 산화막이 올라있는 silicon (박막두께 측정, Hall 효과측정용)과 50 nm silver막 (또는 48 nm gold 막)이 코팅된 프리즘 (ATR 실험) 위에 적층하였다. 표면압은 백금 Wilhelmy 판을 사용하였으며 이전속도는 3 mm/min 이었다.

그림 1은 ATR 방법을 이용하여 표면 플라즈몬의 공명각 이동을 측정하기 위한 장치도이다. 광원으로는 633 nm의 He-Ne laser를 사용하였으며, 프리즘은 컴퓨터로 제어되는 회전판(rotation stage) 위에 위치하도록 하였다. 입사광선은 Glan Thompson 편광자로 P 편광 되도록 하였으며, 입사각(θ)변화에 따라 LB막으로 부터 반사되는 빛은 2θ 위치에서 광 검출기로 측정하였다.

그림 2는 PME 장치를 이용하여 적층막의 두께를 측정하는 실험의 개념도이다. 이 실험에서는 광탄성 변조기 (Hinds Instrument: PEM 90)로 입사광의 위상을 50 KHz(1f) 로 변조시켰다. 입사편광 축, PEM 축, 출사편광 축을 각각 45°, 0°, -45°로 맞추고 PEM의 위상각을 138.2°로 맞추어 Lock-in앰프로 부터 측정되는 변조 주파수 성분 1f를 구하였다. 1f 신호세기의 변화를 측정하고, Soleil Babinet 보상자(KLC: BSC 13-3) 를 이용하여 이 변화량을 측정 이전의 값으로 환원하도록 하는 보정값을 구해

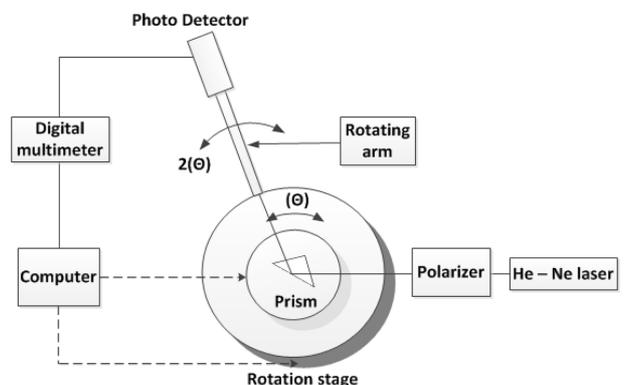


Fig. 1. Experimental setup for measurement of ATR resonance peak shift

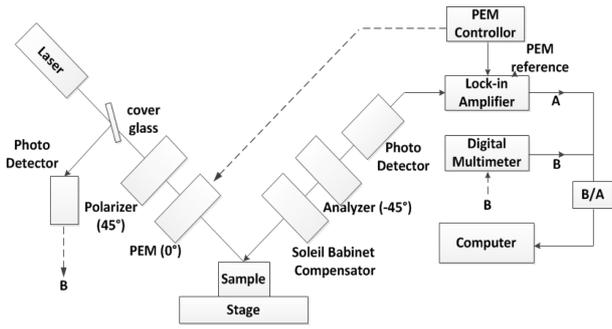


Fig. 2. Schematic Diagram of a PME system measuring phase retardation.

절대 위상 변화를 구하였으며 이로부터 두께 변화를 계산 하였다. 사용된 보상자는 1 cm 이동으로 3개의 633 nm 파장을 sweep 할 수 있는 보상자 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Langmuir 막 및 Π -A isotherm

P(VDF-TrFE) 고분자는 양친매성이 부족하면서도 부분적으로 물에 녹아 여타 양친매성 분자처럼 안정된 Langmuir 막을 잘 만들지 못한다. 그럼에도 불구하고 시료를 뿌린 후 충분한 시간 (1시간 이상)을 주면 분자의 침전 및 부유가 평형을 이루게 되어 이전 가능한 상태에 도달하게 된다. 이때 이완 압축과정을 계속하면 그림 3-1처럼 안정된 Π -A isotherm 을 얻을 수 있다. isotherm에서 Y축은 단위 분자 당 차지하는 면적(\AA^2)을 나타내며, X축은 이에 따른 표면 분자의 표면압이다. A 값이 크면 분자들 사이의 거리가 멀어 분자 간 상호작용이 무시되고 따라서 표면압도 0 이 된다. 그러나 압축을 통해 분자들이 밀착되면 (closed packing) 되면 조그만 압축의 증가에도 표면압은 급격히 증가한다. 우리는 이 급격한 표면압의 증가로 단층막인 L막이 만들어졌음을 알 수 있다. 이 L막은 고분자내 불소에서 수소 쪽으로 형성되는 쌍극자의 2차원적인 배열로 쌍극자 층을 이룬다. 그림의 A_0 는 밀착 시 분자 하나가 차지하는 면적을 나타낸다. 그림 3-1은 이완 압축이 거듭 됨에 따라 고분자막이 더욱 조밀하게 밀착됨을 보여주고 있다. 3번째 이완 압축 이후 isotherm 은 거의 변하지 않았으며 이로부터 이전이 가능한 막이 형성되었음을 알 수 있었다.

반도체 L막에 대한 실험 결과는 보다 다양하였다. (1)번 시료인 CuPc 는 물 위에 막을 형성하지 못했다. 이는 CuPc의 화학적 구조가 양친매성을 만족하지 못해 예견된 결과이었다. (2)번 시료인 CuPc(cp)₄ 는 물 위에서 L막을 형성하였다. 그러나 거듭된 시도에도 불구하고 재현성 있는 Π -A isotherm 을 얻을 수 없었다. (3)번 시료인 CuPc(cp)₄와 이전 촉진제 stearic alcohol

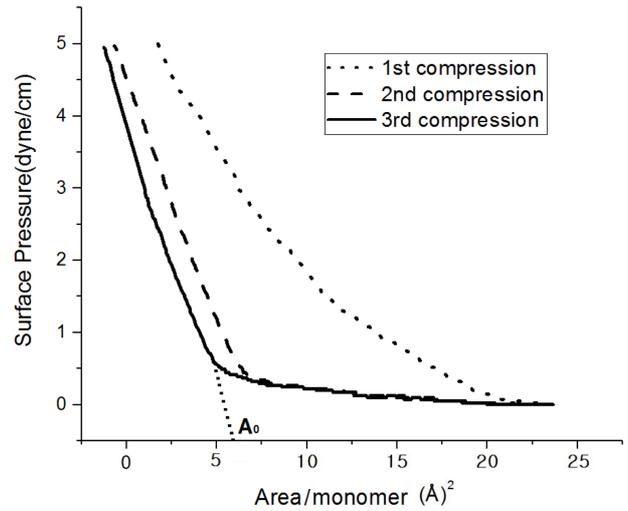


Fig. 3-1. Π -A isotherm of P(VDF-TrFE) ferroelectric polymer Langmuir film

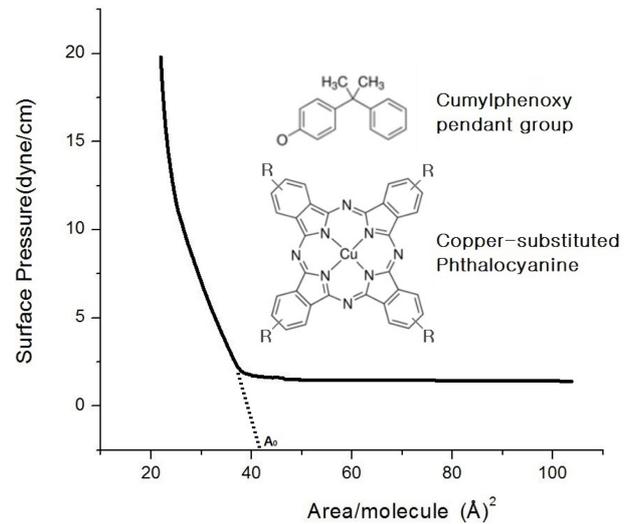


Fig. 3-2. Π -A isotherm of copper-phthalocyanine Langmuir film

을 함께 섞은 시료는 상기 결과들과 달리 물위에서 안정된 L막을 형성하였다. 그림 3-2에 시료의 분자구조와 함께 클로르포름에 녹은 시료에 대한 Π -A isotherm을 보였다. 분자 구조를 보면 phthalocyanine의 한 변[5]은 10.2 \AA 로 면적은 약 100 \AA^2 이다. 그러나 그림에서 보듯 분자 밀착 시 분자 하나당 차지하는 면적인 A_0 는 이 보다 작은 40 \AA^2 정도이다. 이 같은 결과는 phthalocyanine 분자가 물위에서 안정된 2차원적 분포를 하는 것이 아니라 법선방향으로 휘어 분포 하고 있음을 보여 주고 있으며, 결과지인 cumylphenoxy 분자들 역시 법선 방향으로 배열할 수 밖에 없음을 보여주고 있다. 이러한 해석은 LB막 배열에 대한 EPR 측정의 결과[15]와도 일치한다. 이러한 배열은 phthalocyanine이 가진 고유의 다형성(polymorphism)이 억제된 규칙적 배열로서 전기전도도 증가의 요인이 될 수 있다. 그러나

이러한 법선 방향의 배열은 안정된 2차원 평면적 배열에 비해 훨씬 불안정하므로 적층수가 커질수록 붕괴 가능성을 높인다. 고층 박막에서의 배열의 붕괴는 aggregate 형성을 유도하므로 전 기전도도의 감소 요인으로 작용할 것으로 보인다.

3.2 Langmuir-Blodgett 막의 형성 ATR 결과

P(VDF-TrFE) 절연체 LB 박막은 기판위에서 2차원적 쌍극자 층을 이루며 적층된다. CuPc(cp)₄ 반도체막이 이러한 쌍극자 층 위에서도 안정되게 적층되는지 여부는 소자 안정성과도 연관되어 있어 반드시 확인이 필요하다. 우리를 ATR 측정을 통해 이를 알아 보고자 하였다. 적층되는 막의 두께는 ATR 측정에서 측정된 공명 각 변화로부터 계산될 수 있으며 적층의 질을 가늠할 수 있는 파라미터이기도 하다. 이 연구에서는 48 nm의 gold가 입혀진 프리즘위에 3층의 P(VDF-TrFE) L막을 올리고 그 위에 CuPc(cp)₄ L막을 horizontal dipping 방법으로 이전한 시료를 사용하였다. 그림 4는 막을 한층씩 이전하며 측정된 표면 플라즈몬 공명각 이동을 보인 그림이다.

P(VDF-TrFE) 막은 2층의 적층으로도 충분히 좋은 [16] 절연 특성을 보이거나 완전한 절연을 위해 3층 이상 5층 정도의 적층이 필요하다고 보인다. 이 논문에서는 P(VDF-TrFE)가 적절히 적층되는지 그리고 그 위에 반도체 층이 올라갈 때 문제가 없는지를 확인하는 것이 목적이므로 P(VDF-TrFE) LB 막은 3층 까지만 쌓고 그 위에 반도체 막을 단층을 적층하였다.

그림에서 보듯 P(VDF-TrFE) L막 적층에 의한 표면 플라즈몬 공명각은 적층수가 증가될수록 큰 쪽으로 이동 되었으며 반치 폭도 함께 넓어졌다. 적층되는 박막의 두께 변화에 따른 공명각 이동 사이의 관계는 다음의 식 (1) [17]로 알 수 있다.

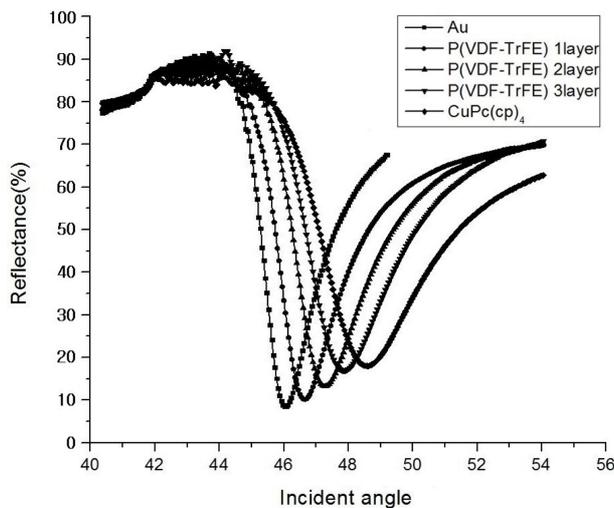


Fig. 4. Observed changes of the ATR peaks of gold covered with P(VDF-TrFE) and CuPc(cp)₄ films. Thickness of Au film is 48 nm.

$$\Delta k_x(d) = \frac{\omega \varepsilon_2 - 1}{c \varepsilon_2} \left(\frac{|\varepsilon'_1|}{|\varepsilon'_1| - 1} \right)^2 \frac{|\varepsilon'_1| + \varepsilon_2}{|\varepsilon'_1| + 1} \frac{1}{\sqrt{|\varepsilon'_1|}} \frac{2\pi d}{\lambda} \quad (1)$$

여기에서 ε'_1 , ε_2 는 금속 유전상수의 실수부와 박막 매질의 유전상수이다. 이 계산에서 gold의 유전상수는 참고문헌 [18]에 따라 -12를 대입하였으며 P(VDF-TrFE) 유전상수는 Bai [19]등이 측정된 굴절률 1.42와 소광계수 0.005를 사용하였다. 측정된 공명각으로부터 k_x 를 구하였고 적층에 의한 변화 공명각의 변화로 Δk_x 를 구할 수 있었다. 이 Δk_x 는 적층된 두께의 함수이므로 위의 식을 통해 구할 수 있었다. 표 1은 이렇게 구한 층별 두께를 보여준다.

지난 연구 [14]에서 P(VDF-TrFE) LB 막의 평균 층별 두께는 3.2 nm 로 측정되었다. 그러나 그 측정 값은 annealing을 통해 nanomesa가 형성된 막에 대해 결과이므로 이번 실험의 결과 4.8 nm 와는 차이를 보였다. 비록 평균 두께는 이전 결과와 차이를 보였지만 P(VDF-TrFE) 절연막은 적층을 지속해도 동일한 두께로 적층되고 있음을 보여주어 적층의 안정성과 재현성을 확인할 수 있었다. 절연막 위에 이전된 CuPc(cp)₄ 막의 두께도 이 물질의 유전상수를 대입하여 계산한 결과 2.5 nm 로 계산 되었다. 이 값의 뒤에 언급할 CuPc(cp)₄막의 평균값과도 차이를 보이지 않아 CuPc(cp)₄ 막이 쌍극자층 위에서도 특별한 문제없이 안정적으로 이전되고 있음을 보여주었다.

이번에는 CuPc(cp)₄ 층간 적층이 안정하게 이루는지를 ATR 방법을 통해 알아보았다. 이를 위해 50 nm의 silver가 증착된 프리즘위에 CuPc(cp)₄ 를 적층하여 가며 플라즈몬 공명각의 이동 변화를 측정하였다. ATR 측정에 사용되는 금속은 주로 gold 나 silver 이다. 광학상수 차이에 두 금속에 대한 공명각의 차이는 있으나 두께 측정에는 두 시료 모두 동일한 결과를 얻어 그림 5에는 silver를 사용한 결과를 보였다.

그림에서 보듯 CuPc(cp)₄ 경우에도 적층수가 증가할수록 공명각도 커지며 공명의 폭도 넓어지고 있어 정상적인 적층이 이루어지는 것처럼 보인다. 그러나 이 그래프의 결과를 이론식에 대입하여 CuPc(cp)₄의 층별 두께를 구해 보면 적층에 연관된 몇 가지 특이점이 있음을 알 수 있었다. 계산을 위해 사용된 굴절률과 소멸상수는 633 nm에서 1.8과 0.9로 타 논문 [20] 에서 인

Table 1. The change in the ATR resonance angle measured for three different thickness CuPc(cp)₄ films and one overlayer of P(VDF-TrFE). The thickness of each layer was evaluated from the resonance angle shift.

적층수	공명각	두께(nm)
0	46.45	
1	47.07	4.83
2	47.67	4.78
3	48.27	4.78
4	48.52	2.50

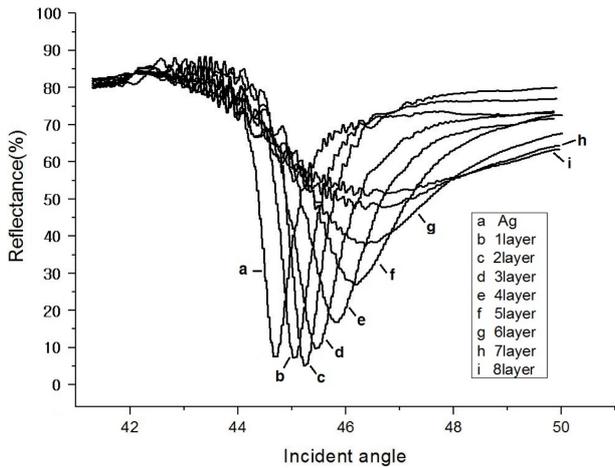


Fig. 5. Observed changes of the ATR peaks of silver covered with CuPc(cp)₄ films of different thicknesses. Thickness of silver film is 50 nm.

Table 2. The change in the ATR resonance angle measured for the films of 8 different thickness of CuPc(cp)₄. The thickness of each layer was evaluated from the resonance angle difference.

적층수	공명각	두께(nm)
0	44.71	
1	44.99	3.1
2	45.25	2.9
3	45.45	2.2
4	45.84	4.3
5	46.22	4.2
6	46.29	0.8
7	46.35	0.5
8	46.43	0.9

용하였으며 silver의 유전상수는 참고문헌 [18]에서 제시된 $-18 + 0.5i$ 를 대입하였다.

표 2에 측정된 각층의 두께의 평균값은 2.36 nm로 XRD로 측정된 타 논문의 결과[21]나 표 1에서의 측정 두께 (2.5 nm) 와도 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 표에서 보듯 각 층의 두께 편차가 심하여 적층의 재현성을 의심하게 하는 결과도 보였다. 이러한 결과 추이는 반복실험을 통해서도 계속 나타나고 있으며 특히 층수가 올라갈수록 쌓이는 두께가 줄어드는 현상이 현저하게 관측되어 다른 측정방법을 통한 확인이 필요하였다.

3.3 LB 박막과 PME 측정

CuPc(cp)₄ 막의 적층 재현성을 확인하기 위해 SiO₂ 층이 100 nm 올려진 silicon (5 mm × 10 cm) 위에 Horizontal 방법으로 CuPc(cp)₄ 를 이전하였다. 막 이전 시 기판을 수면과 10° 비스

듬하게 dipping을 함으로서 9개 층의 막을 횡 방향으로 이전할 수 있었다. 막이 이전된 기판은 stage 위에 올리고 한 층에서의 측정이 끝나면 횡으로 기판을 이동한 후 다음 층을 측정하는 방법으로 9층막까지 막의 위상 변화를 측정하였다. 편광축, 광탄성변조기축, 그리고 검광축의 각도를 각각 45°, 0°, -45°로 하였을 때 검출되는 빛의 변조 주파수 성분 $I(\omega)$ 는 다음의 식 (2)로 표현된다.

$$I(\omega) \propto J_1(\delta_m) \cos^2 \chi \sin \delta \quad (2)$$

여기에서 $J_1(\delta_m)$ 은 측정값의 DC 성분이 0 이 되는 광탄성 변조기의 위상 138.2°에서의 Bessel 함수값이다. χ 는 시료 축의 각이므로 상수로 취급될 수 있다. 따라서 Lock-in amp에서 측정된 변조 주파수 성분 크기는 $\sin \delta$ 에만 비례하게 된다. δ 값이 작을 경우 $I(\omega)$ 는 막의 위상 δ 에만 비례한다. 적층에 따라 변하는 $I(\omega)$ 는 Lock-in amp에서 전압변화로 나타난다. 이 전압의 변화는 적층에 따라 달라진 위상차를 나타내기는 하지만 변화위상의 절댓값을 제공하지는 않는다. 따라서 광경로 상에 Soleil-Babinet 보상자를 설치하고 변화된 전압변화를 0으로 회귀시키기 위한 보상자 이동 거리를 측정하여 변화된 위상차를 구하였다. 따라서 이동된 보상자의 거리만 알게 되면 적층에 의해 변화된 위상차 또는 경로차를 알 수 있게 된다. 굴절률이 n 이고 두께가 a 인 박막에 q 의 입사각으로 빛이 입사 될 때 막에 의해 지연된 경로차는 $2nd \cos \theta$ 이다. 표 3은 기판 면 (측정기준)에서의 보상자 눈금을 0으로 놓았을 때 적층에 따라 이동한 보상자의 이동거리와 이로부터 계산한 막의 두께를 보여준다.

표 3의 결과로부터 계산한 단층 막의 평균 두께도 2.23 nm로 ATR 실험의 결과와 거의 같았다. 이러한 결과로부터 우리는 LB 방법으로 CuPc(cp)₄ 막이 기판에 성공적으로 이전되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 표에서도 볼 수 있듯이 이 실험에서도 CuPc(cp)₄ 막의 층별 두께는 편차를 보였으며, 특히 막이 5층을

Table 3. Moving distance of the compensator to compensate for the phase retardation caused by film deposition and evaluated film thickness: Measurement were carried out on nine different thickness films of CuPc(cp)₄.

적층수	보상 변화량(μm)	막 두께 (nm)
0	0	
1	40	2.98
2	40	2.98
3	30	2.238
4	50	3.729
5	40	2.98
6	20	1.5
7	10	0.7
8	20	1.5
9	20	1.5

넘게 되면 막의 두께가 급격히 감소되는 현상을 보여 ATR 실험에서와 같은 결과를 보였다. 순수한 CuPc(cp)₄ 만으로는 재현성 있는 LB 막이 만들어지지 못함을 감안 한다면 이전 축진제 stearic alcohol의 적층 안정성에 대한 기여는 인정된다. 그러나 저층에서의 두께 편차나 고층에서의 불안정한 이전을 볼 때 이전 축진제 기여는 한계가 있다고 보인다. 특히 고층 막에서 적층의 안정성이 현저히 떨어지는 현상은 이전 축진제 문제라기보다 LB 막이 가지는 구조적 한계에 기인한 문제로 보인다. 즉 2차원 배열이 아니라 종축방향으로 배열되는 CuPc(cp)₄ LB 막이 가지는 구조적 한계가 원인이라고 보는 것이 타당할 것으로 판단된다.

3.4 CuPc 박막의 반도체 특성

이러한 구조적 문제점에도 불구하고 제작된 박막이 센서소자로 사용되기에 적합한 반도체 특성을 갖는지 판단하기 위해 제작된 CuPc(cp)₄ 박막으로부터 Hall 효과를 측정하였다. 측정에 사용된 시료는 상기 실험에서 (1)비교적 적층이 안정되었다고 여겨진 5층 CuPc(cp)₄ 박막과 (2)적층의 문제점을 보인 10층 CuPc(cp)₄ 박막이었다. 5층 박막은 glass (20×20 mm²) 기판위에 형성하였고 10층 박막은 p형 실리콘위에 80 nm의 SiO₂ 층이 올려진 기판 (20×20 mm²) 위에 형성하였다. Hall 측정을 위해 시료의 네 구석에 패턴을 인듐금속으로 형성시켜 전극으로 사용하였다. 이때 인가한 전류는 10mA, 자기장은 8,000Gauss이었다.

표 4에 Hall 효과 측정 결과를 보였다. 각각 다른 기판위에 형성시킨 CuPc(cp)₄ 박막의 반도체는 예상한대로 모두 p-형 반도체 특성을 보였고, Hall 농도는 1.3~1.6 E+21[cm⁻³] 범위의 값을 보였으며, 이동도는 glass 기판위에서 약 5 [cm²/V·s] 그리고 SiO₂(80 nm)/p-si 기판위에서는 약 2.5 [cm²/V·s] 로 측정되었다. 5층의 LB 막에서 보인 이동도는 CuPc 단결정에서 이동도[22] 75 [cm²/V·s] 에 비해서는 한 자리 작았으나 metal 치환이 없는 순수 phthalocyanine 의 이동도[23] 0.1[cm²/V·s] 에 비해서는 한 자리 큰 값을 보였다 따라서 공정개선을 통해 적층을 최적화시켜 이동도를 높인다면 소자로 응용 하는데 문제가 없다고 판단된다. 이 측정에서 주목할 점은 여기에서도 10 층막에서의 이동도가 5 층막에서의 이동도에 비해 거의 반 정도로 적게 나왔다는 것이다. 비록 5층막과 10층막의 기판이 다르기는 하지만 CuPc(cp)₄가 접촉하는 면이 다 SiO₂를 기반으로 하고 있으므로 이동도의 차이의 원인을 기판에서 찾기보다 다른 곳, 즉 적층에

서 찾은 것이 합리적이라고 판단된다. 여기서도 전술한 바와 같이 고층 박막에서의 적층은 저층 막에 비해 불안정하며 또한 적층이 잘 안되는 것으로 보인다. 이러한 불안정한 적층은 균질성을 크게 저하시켜 aggregate 등 결함의 원인으로 작용할 것으로 판단된다. 이 경우 이동도도 크게 저하될 것으로 보여 이 실험에서의 이동도 반감의 원인이 된 것으로 보인다.

4. 결 론

유기물 MIS 구조 제작의 전단계로 LB 방법으로 제작된 반도체/절연체 유기박막구조를 제작하고 LB 적층 안정성을 광학적 방법으로 측정하였다. LB 막의 적층 안정성 향상을 위해 이전 축진제인 stearic alcohol을 CuPc에 첨가하였지만 수 층 이내의 이전에서 의미 있는 효과를 보일 뿐, 이전층수를 증가시키면 효과가 감소된다고 판단된다. 이 원인은 L막 자체가 2차원 배열하기보다는 종축방향으로 배열을 할 수밖에 없는 구조적 원인 때문으로 보인다. 그럼에도 불구하고 LB 배열로도 CuPc의 다형성을 억제할 수 있어 LB 박막으로 제작된 CuPc(cp)₄ 막은 일반 막에 비해 여전히 큰 전기전도도를 보일 수 있음을 보였다. 실제 5층막 CuPc(cp)₄로 부터 p 형 반도체의 특성을 확인하였으며 의미 있는 이동도를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2017~2019학년도에 청주대학교 산업 과학연구소가 지원한 학술 연구조성비 (특별연구 과제)에 의해 연구됨

REFERENCES

- [1] J. Metz and M. Hanact, "Synthesis, characterization, and conductivity of (μ-cyano) (phthalocyaninato) cobalt(III)", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 105, No. 4, pp. 828-830, 1983.
- [2] D. Jiang, "Interaction between copper tetra-4(2,4-ditert-amyphenoxy) phthalocyanine Langmuir-Blodgett films as a gas-sensitive sensor and NH₃", *Thin Solid Films*, Vol. 199, No. 1, pp. 173-179, 1991.
- [3] R. L. van Ewyk, A. V. Chadwick, and J. D. Wright, "Electron donor-acceptor interactions and surface semiconductivity in molecular crystals as a function of ambient gas", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, Vol. 76, pp. 2194-2205, 1980.
- [4] L. Valli, "Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 116, pp. 13-44, 2005.
- [5] H. Wohltjen, W. R. Barger, A. W. Snow, and N. L. Jarvis, "A vapor-sensitive chemiresistor fabricated with planar microelectrodes and a Langmuir-Blodgett organic semiconductor film", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 32,

Table 4. Semiconductor properties of the CuPc(cp)₄ LB film observed from Hall effect measurement.

Substrates	glass	SiO ₂ (80nm)/p-si
면저항 [ohm/sq]	762.645	784.841
홀 농도 [/cm ³]	1.32E+21	1.58E+21
이동도[cm ² /V·s]	4.97	2.52
타입	p	p

- No. 7, pp. 1170-1174 1985.
- [6] T. W. Barrett, "Modulation of the Electrical Conductance of Phthalocyanine films by Circularly Polarized Light", *Thin Solid Films*, Vol. 102, pp. 231-244, 1983.
- [7] B. N. Achar and K. S. Lokesh, "Studies on polymorphic modifications of copper phthalocyanine", *J. Solid State Chem.*, Vol. 177, No. 6, pp. 1987-1993, 2004.
- [8] J. M. Assour, "On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines", *J. Phys. Chem.*, Vol. 69, No. 7, pp. 2295-2299, 1965.
- [9] S. P. Palto, L. M. Blinov, and V. M. Fridkin, "Physics of two-dimensional ferroelectric polymers", *Proc. of the Workshop on Fundam. Phys. of Ferroelectr.*, Aspen, USA, 2000.
- [10] A. W. Snow and N. L. Javis, "Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106, No. 17, pp. 4706-4711, 1984.
- [11] S. Baker, G. G. Roberts, and M. C. Petty, "Phthalocyanine Langmuir Blodgett-film gas detector", *IEE Proc.*, Vol. 130, No.5 pp. 260-263, 1983.
- [12] V. Iliev, V. Alexiev, and L. Bilyarska, "Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds", *J. Mol. Catal. A Chem.*, Vol. 137, No. 1-3, pp. 15-22, 1999.
- [13] K. Lang, D. M. Wagnerova, and J. Brodilova, "The role of excited states in the photosensitized oxidation of substrates with dioxygen", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 72, No. 1, pp. 9-14, 1993.
- [14] E. H. Kwak and C. S. Jung "The electro-optic properties of ferroelectric P(VDF-TrFE) LB films" *J. KIEEME*, Vol. 23, NO. 7, pp. 566-570, 2010.
- [15] D. P. Dilella, W. R. Bagar, A. W. Snow, and R. R. Smardzewski, "Resonance Raman spectra of Langmuir-Blodgett monolayers", *Thin Solid Film*, Vol. 133, pp. 207-217, 1985.
- [16] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, "Ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett films for non-volatile memory applications". *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, Vol. 5, No. 4, pp. 720-735, 2005.
- [17] Heinz Raether, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, City, pp. 21, 1988.
- [18] Heinz Raether, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, City, pp. 125, 1988.
- [19] M. Bai, A. V. Sorokin, D. W. Thompson M. Poulsen, S. Ducharme, C. M. Herzinger, and S. Palto, "Determination of the optical dispersion in ferroelectric vinylidene fluoride (70%)/trifluoroethylene (30%) copolymer Langmuir-Blodgett films", *J. Appl. Phys.* Vol. 95, No. 1, pp. 3372-3379, 2004.
- [20] Z. T. Liu, H. S. Kwok, and A. B. Djuricic, "The optical functions of metal phthalocyanines", *J. Phys. D Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 678-688, 2004.
- [21] A. Suzuki, H. Awano, M. Hikosaka, and H. Ohigashi, "Structure and morphology of Langmuir-Blodgett films composed of a mixture of [tetrakis(cumylphenoxy)phthalocyanine] copper and octadecanol", *Thin Solid Films*, Vol. 216, pp. 283-288, 1992.
- [22] A. Y. Al-Zoubi and O. M. Hasan, "Microwave Hall effect measurements on biological and organic semiconductors", *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 13, No. 1, pp. 430-433, 2005.
- [23] Y. Sun, Y. Liu, Y. Wang, C. Di, W. Wu, and G. Yu, "Polymer gate dielectrics with self-assembled monolayers for high-mobility organic thin-film transistors based on copper phthalocyanine", *Appl. Phys. A*, Vol. 95, No. 3, pp. 777-780, 2009.