

진공증착법을 이용한 철프탈로시아닌 박막의 합성과 그 특성

지 중 기·이 재 구·황 동 옥·임 윤 묵*·양 현 수*·류 해 일**†·박 하 선***

경북대학교 화학과, *충남대학교 정밀공업화학과, **공주대학교 화학교육과, ***국립과학수사연구소
(1998년 5월 11일 접수, 1999년 6월 19일 채택)

Preparation and Characterization of Iron Phthalocyanine Thin Films by Vacuum Sublimation

Jong-Gi Jee, Jae-Gu Lee, Dong-Uk Hwang, Yoon-Mook Lim*, Hyun-Soo Yang*, Ha-il Ryu**†, and Ha-Sun Park***

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Fine Chemistry Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

**Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju-City 314-701, Korea

***National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-097, Korea

(Received May 11, 1998; accepted June 19, 1999)

요약: 본 연구에서는 진공 증착법을 이용하여 철프탈로시아닌(FePc) 박막을 실리콘 웨이퍼와 알루미나 기판 위에 합성하였으며, 박막의 증착 온도와 두께를 변화시켜 실험한 후 일부의 박막을 열처리하였다. 박막의 두께 변화에 따른 표면 구조 변화, 상전이와 전기 저항 감도 변화를 SEM, XRD, 그리고 전기저항의 측정으로 관찰하였다. 증착 온도가 370 °C에서 350 °C로 감소함에 따라 α 상의 (200)면, (011)면, ($\bar{2}$ 11)면, 그리고 ($\bar{1}$ 14)면이 사라지며 β 상의 (100)면의 피크가 나타났다. 전구물질의 양을 달리하며 고속 증착시켜 박막 두께를 조절한 결과, 두께 증가에 따라 결정 크기가 증가하고 또한 α 상에서 β 상으로의 상 전이가 일어남을 알 수 있었다. 열처리한 박막의 결정성을 측정한 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 150 °C로부터 α 상에서 β 상으로의 상 전이가 일어나기 시작하여 350 °C에서 완전히 β 상으로 전이되었다. NO_x에 대한 철프탈로시아닌 박막의 온도에 따른 전기저항감도를 측정한 결과 박막의 두께가 얇을수록 더 좋고 안정된 전기 저항 감도를 보여주었다. 즉 박막의 표면구조가 조밀하게 성장할수록 전기 저항 감도가 더욱 좋아짐을 확인하였다.

Abstract: In this experiment the Iron phthalocyanine (FePc) films on Si-wafer and alumina pallet were prepared using vacuum sublimation with conditions of changing reaction time, temperature, and deposition rate. Then, some samples were annealed following annealing. Techniques such as XRD, SEM, and resistance measurement method, were dedicated to characterize the changes of surface structure, phase transformation and electric resistance sensitivity in accordance with change of film thickness. In proportion to the decrease of deposition temperature from 370 °C to 350 °C, intensities of (200), (011), ($\bar{2}$ 11) and ($\bar{1}$ 14) planes of α -phase were decreased and (100) plane of β -phase were appeared. The film thickness were controlled by regulating the volume of precursor material during rapid deposition. As a result, it was observed that crystalline particle size had been increased according to the increase of film thickness and α -phase transformed to β -phase. In consequence of measuring the crystallinity of films annealed between 150 °C and 350 °C, α - to β -phase transformation was appeared to begin at 150 °C and completely transformed to β -phase at 350 °C. Electric resistance sensitivity of FePc film to NO_x gas along temperature change of FePc films was observed to be more stable with the decrease of the film thickness.

Keywords: Iron phthalocyanine thin film, Gas sensor

1. 서 론

프탈로시아닌(phthalocyanine)과 프탈로시아닌 금속 유도체의 성질과 그 응용에 관한 연구가 광범위하게 이루어져 오고 있다[1-3]. 이러한 연구들은 모두 프탈로시아닌의 강한 세기(high strength), 화학적·광학적 저항성(chemical and optical resistance), 청결성(cleanliness), 내구성(durability)에 기인한 것이다. 또한 이러한 성질들에 의해 프탈로시아닌은 촉매[4], 광호변성 물질(electrochromic materials)[5-7], 광전류 물질[8,9], 칼라필터(color filter), 센서[10] 등으로 이용되어 왔다.

이렇게 다양한 기능을 가진 프탈로시아닌을 여러 가지 기계적 장치에 적용시키기 위해서는 프탈로시아닌 화합물을 박막으로 제작하여야만 한다[11]. 본 연구에서는 프탈로시아닌 박막을 합성하고 두께에 따른 구조변화와 서로 다른 구조에서의 전기전도도 등의 물성을 연구하였다.

1.1. 프탈로시아닌 화합물

프탈로시아닌은 열적으로 안정한 유기화합물의 하나로, 질연체라기 보다는 반도체로 분류되고 있는 물질이다. 일반적인 프탈로시아닌의 분자구조가 Figure 1에 나타나 있다[12].

프탈로시아닌은 고리 내에 수소원자들을 가지고 있는 것과 메탈을 지닌 것으로 구분될 수 있다. 이 때, 두 개의 수소원자를 고리 내에 가진 것을 금속이 없는(metal-free) 프탈로시아닌, 두 개의 수

† 주 저자 (e-mail: hryu@knu.kongju.ac.kr)

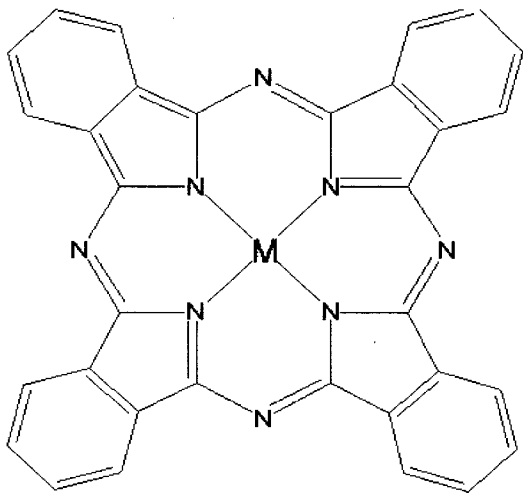


Figure 1. Molecular structure of metal phthalocyanine.

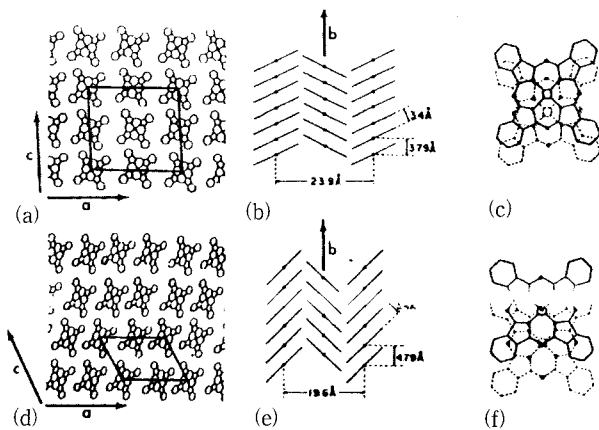


Figure 2. Crystalline cell and parameters of MPC; (a)~(c): the α phase, (d)~(e): the β phase.

소원자가 메탈로 치환된 것을 금속프탈로시아닌(metal-phthalocyanine)이라 한다.

프탈로시아닌 화합물은 홀이 다수 캐리어인 P형 반도체로 그 결정구조는 혼입분자(dopant molecule)가 쉽게 접근할 수 있는 형태이다[13]. 그 결과, 이 물질은 여러 가지 산화·환원제와 반응하여 전기적, 광학적, 자기적 성질이 상당히 변하게 된다. 이러한 특성 때문에 최근에 들어 프탈로시아닌은 여러 가지 화학적 센서 장치에 응용되고 있다.

대부분의 금속 프탈로시아닌은 400~500 °C의 온도에서도 열적으로 안정하며 대부분 진공증착법을 사용하여 절연기판에 쉽게 박막으로 형성할 수 있다[14].

1.2. 프탈로시아닌의 결정구조

일반적으로 프탈로시아닌은 세 개 이상의 다른 결정구조를 가진 것으로 보고되고 있다. 이 중 β 상은 수백도의 온도에서 승화시켜 쉽게 얻을 수 있는데 그 구조는 단결정의 침상결정체이다. β 상은 잘 정의된 단사형 단결정(monoclinic single crystal)으로 쉽게 성장시킬 수 있지만 α 상과 γ 상은 단결정으로 성장시키는 것이 어려우므로 그 구조연구에 많은 어려움이 있다[15].

α 상과 β 상의 주된 차이는 결정축에 대한 분자 배향의 차이이다[16]. α 상은 β 상에 비해 상당히 불안정한 형태로서 정방구조

(tetragonal)나 사방구조(orthorhombic)를 지니고 그 구조에 따라 각각 [001]이나 [200] 배향을 선호하고 있다[17-18]. Figure 2는 금속 프탈로시아닌의 α 상 및 β 의 분자 구조를 나타내었다.

1.3. 프탈로시아닌 박막의 합성법

프탈로시아닌은 일반적으로 사용되는 유기용매에 거의 녹지 않기 때문에 박막을 만드는 방법이 극히 제한되어 있다. 프탈로시아닌 박막을 제조하는 방법으로는 진공증착법(vacuum sublimation), MD법(micelle disruption method), LB 필름 제작법(Langmuir-Blodgett film transfer technique) 등이 있지만 LB 필름 제작법은 주로 유기용매에 대한 용해도를 높이기 위해 긴 알킬 사슬로 치환된 프탈로시아닌 화합물에만 사용되는 단점이 있다. 진공증착법 또한 재현성 있는 박막을 합성하는 데에 어려움을 가지고 있고 일정한 형상의 표면을 가진 박막을 형성하기 위하여 상당한 주의가 요구되지만 대부분의 프탈로시아닌 화합물에 적용될 수 있으므로 본 연구에서는 진공증착법을 사용하여 프탈로시아닌 박막을 합성하고 그 물성을 연구하였다[19,20].

1.3.1. 진공증착법

진공증착법은 박막제조법 중에서는 가장 간편하고, 실험실에서는 제일 많이 보급된 방법이라 할 수 있다. 원리는 진공 중에서 박막을 만들려는 물질을 가열하여 증발시켜 그 물질을 기판 위에 증착시키는 것이다.

이 방법의 장점은 장치전체의 구성이 비교적 간단하고 많은 물질에 쉽게 적용시킬 수 있으며 박막을 만들 때 열적, 전기적 변압률이 적기 때문에 박막합성시의 막의 물성연구에 적합하다는 것 등을 들 수 있다. 또한 열역학적으로 평형의 조건에서 합성되는 물질과 다른 결정구조를 지닌 물질이나 다른 성분비를 지닌 화합물을 만들 수가 있다. 단점으로는 박막과 기판 사이의 접착력이 약하다는 것과 재현성의 부족, 그리고 증기압이 낮은 물질에 사용하기 어렵다는 점 등을 들 수 있다[21].

진공증착법에서 주로 사용되는 변수는 시료의 순도, 시료의 조성 및 배향성, 증착속도, 불순물 농도, 박막생성시 온도, 압력 등이다. 이러한 여러 인자들이 박막의 성능을 결정하게 된다.

박막의 미세구조는 기판의 형상에 크게 의존하여 기판 표면이 매끄러울수록 더 균일하고 미세한 구조를 얻을 수 있다. 그러나, 증착속도가 증가하면 기판 표면에서의 속도가 매우 빨라져 박막형상은 큰 영향을 미치지 못하게 된다. 증착속도의 제어는 온도와 압력의 조정으로 가능하지만 온도가 10% 증가할 때 증기압이 약 100% 증가하므로 정확한 제어가 어렵다[22].

1.4. 프탈로시아닌 박막의 가스감지 기구

금속 프탈로시아닌은 p형 유기 반도체로 NO_x 와 같은 전자 수용성가스에 접촉시키면 활성화 에너지가 감소되고 그 결과 박막의 전기전도도가 증가한다.

센서의 동작온도에서 NO_x 가스를 주입시키면 가스가 박막 표면에 흡착된다. 이러한 흡착분자(물리흡착)는 박막 표면을 자유로이 확산하면서 동작온도에서 얻은 운동에너지를 소실한다. 그 사이에 흡착 분자 중 일부는 증발하고 잔여분자는 열 이탈하여 흡착 사이트에 편재한다(화학흡착). 이 때 박막의 일함수가 흡착분자의 전자 친화력보다 작으면 흡착분자는 박막표면의 전자를 탈취하여 음이온 흡착한다.

NO_x 가스는 반도체 표면에서 이와 같은 음이온 흡착의 경향을 갖는 강한 산화성 가스이다. 프탈로시아닌 박막은 강한 산화성 가스인 NO_x 가 박막표면에 흡착되면 다수 캐리어인 홀의 수가 증가되어 박막의 전기전도도가 커지게 된다. 이를 이용하면 NO_x 가스에

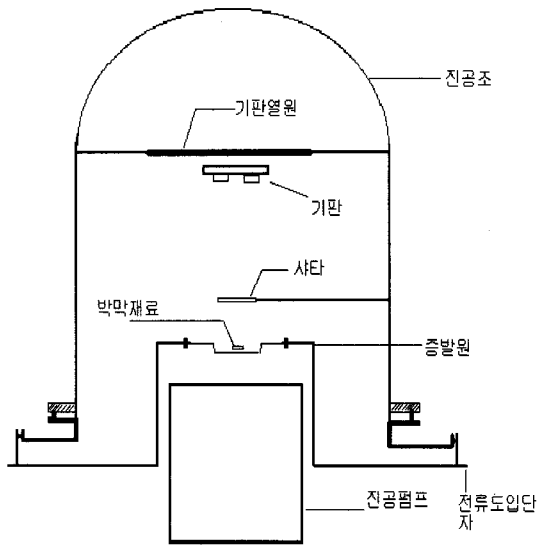


Figure 3. Schematic diagram of vacuum sublimation apparatus.

선택적으로 높은 감도를 갖는 가스 감지막으로 사용될 수 있다 [23-25].

2. 실험

2.1. 프탈로시아닌 박막 증착장치

프탈로시아닌 박막은 iron phthalocyanine(FePc)을 원료물질로 하여 p-Si(100)기판과 알루미늄 기판 위에 진공증착법을 사용하여 증착시켰다. 본 실험에서 사용된 진공 증착장치의 개략도를 Figure 3에 나타내었다. 진공 증착장치는 크게 가스 공급계와 배출계, 반응 챔버(vacuum chamber) 및 전원 공급장치로 구성되어 있다.

전원 공급장치는 교류전력을 직접 사용하였으며, 반응관은 50×50 cm 크기의 벨자(Bell-Jar)형태를 사용하였다. 반응 챔버에는 원료물질을 기화시키기 위하여 보트(boat)에 전원을 공급해주는 전극과 증착시 기판온도 조절을 위한 전극이 반응 챔버의 위와 아래에 각각 부착되어 있다. 보트는 저항 가열법을 사용하여 가열하였으며 기판온도 조절을 위해서 할로겐램프를 사용하였다. 보트는 몰리브덴으로 만들어진 것을 사용하였으며 박막형성시 기판과 보트간의 거리는 5 cm로 유지하였다. 박막 증착시 정확한 온도 측정을 위하여 열전대(thermocouple)를 보트와 기판 지지대(substrate holder)에 각각 부착시켰다. 반응관내에서 기판과 보트간의 거리는 기판 지지대와 보트의 전극에 의해 조절될 수 있도록 하였다.

반응관은 로타리 펌프와 오일 확산 펌프를 이용하여 배기시켰다. 증착에 요구되는 압력은 로타리 펌프만을 사용하여 6×10^{-3} torr까지 배기한 후 로타리 펌프를 부착한 오일 확산 펌프를 이용하여 3×10^{-5} torr 정도의 초기 압력을 얻었다. 그러나 시료물질을 넣은 보트의 온도를 350 °C로 상승시켜 박막증착시 반응관 내의 압력은 9×10^{-6} torr로 초기압력이 낮아졌는데 이는 원료물질 내의 수분의 증발에 의한 것으로 생각된다.

반응관의 압력은 피라니 게이지(pirani gauge)와 페닝 게이지(penning gauge)로 측정하였다. 1×10^{-3} torr까지 작동되는 피라니 게이지는 배기관에 장착시켜 주로 초기 진공의 확인에 사용하였고, 페닝 게이지는 고진공 도달 여부와 박막 증착시의 압력을 확인하는 데 사용하였다. 페닝 게이지는 반응관에 직접 장착시켜 증착시 압력에 대한 신뢰도를 높였다.

Table 1. Elementary Analysis of FePc

sample	percent (wt %)				
	C	H	N	S	
FePc	Found	19.28	67	2.89	-
	Calcd.	19.72	67.62	2.84	-
	Error	-0.44	-0.62	+0.05	-

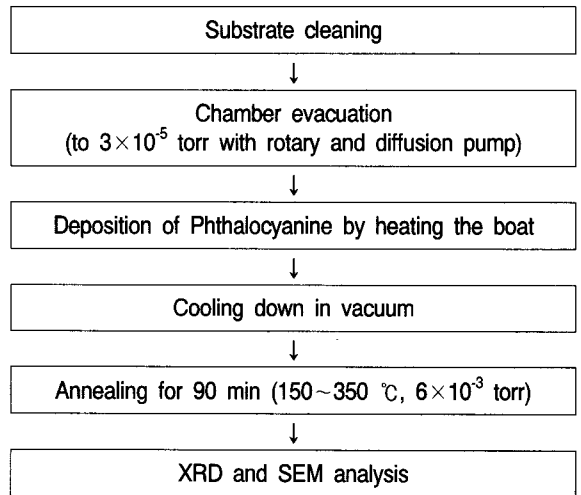


Figure 4. Experimental procedure of phthalocyanine deposition.

2.2. 원료물질

진공증착법은 많은 물질에 쉽게 적용되고 있지만 증기압이 낮은 물질에는 적용되기 어렵다는 단점이 있다. 그러나, 프탈로시아닌은 상압에서 약 500 °C 정도면 쉽게 승화하기 때문에 진공증착법을 사용하는 데 전혀 무리가 없으며 또한 보트재료와 반응은 비교적 낮은 온도에 의해 크게 문제가 되지 않는다.

본 실험에서 프탈로시아닌 중에서도 금속 프탈로시아닌인 FePc를 원료물질로 사용하였다. FePc는 충남대 정밀공업화학과에서 합성한 것을 정제하여 사용하였다. 실험에 사용된 원료물질의 원소분석 결과를 Table 1에 정리하였다.

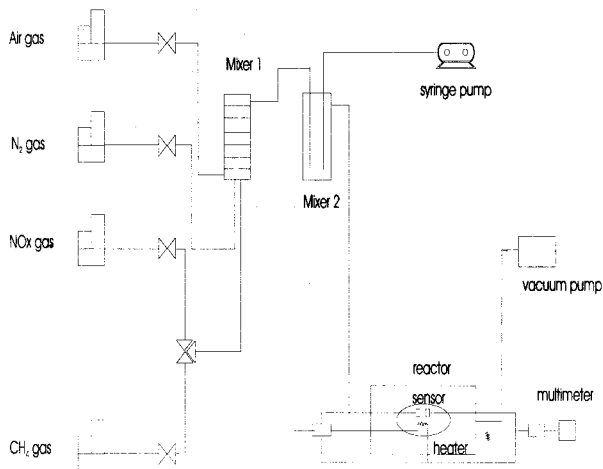
2.3. 기판 준비 및 실험방법

P-Si(100)웨이퍼와 알루미늄이 본 실험에서 기판으로 사용되었다. 증착 이전 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 아래와 같이 기판을 세척하였다. 먼저 기판 위에 있는 유기물을 제거하기 위해 아세톤으로 초음파세척을 하고 황산과 과산화수소의 혼합물(7:3)에서 6분간 세척을 통해 무기물을 제거하였다. 자연적으로 생성된 산화물(native oxide)제거를 위해 묽은 불산을 사용하였고 각각의 과정 사이에 3차 증류수로 행구는 작업을 거쳤다. 최종적으로 처리된 기판은 질소가스를 분사하여 건조시켰다.

세척한 박막을 반응관 내의 기판 지지대에 부착시키고 보트에 일정량의 원료물질을 담은 후 로타리 펌프와 오일 확산펌프를 사용하여 반응관 내의 압력을 약 3×10^{-5} torr까지 배기시킨다. 초기 진공화가 이루어지면 보트를 일정한 온도로 가열, 원료물질을 승화시켜 기판 상에 프탈로시아닌 박막을 형성하게 한다. 이와 같은 방법으로 만들어진 박막의 온도에 따른 결정성의 변화와 상변화를 살펴보기 위하여 90분간 150, 250, 350 °C에서 각각 열처리를 하였다. 이상과 같은 일련의 실험과정을 Figure 4에 나타내었다. 또한 본 실험에서 주로 사용된 증착 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The Typical Experimental Condition

Variation	Typical Condition
Substrate	P-Si(100)Wafer, Alumina
Source Material	$C_{32}H_{16}FeN_8$
Initial Pressure (Torr)	3.0×10^{-5}
Reaction Pressure (Torr)	9.0×10^{-6}
Distance between Boat and Substrate (cm)	4~8
Boat Temperature ($^{\circ}C$)	350~370
Substrate Temperature ($^{\circ}C$)	40~60

Figure 5. Schematic diagram of resistance measurement apparatus of FePc thin film absorbed with air and NO_x mixture.

2.4. NO_x 가스 전기저항감도 감지

철포르탈로시아닌 박막의 NO_x 에 대한 반응성을 알아보기 위하여 경북대학교 화학공학과에서 제작한 저항측정장치를 이용하였다. 일정한 농도의 가스를 주입하기 위하여 저항측정장치의 가스 주입부에 MFC(mass flow controller)를 부착하였고 측정시 박막의 온도 조절을 위해서 hot-plate를 사용하였다. 저항계는 Keithley 2001 Multimeter를 사용하였고 이때 20 V의 전압을 저항계에 걸어주었다. 그 구조는 Figure 5에서 나타내었다.

본 연구에서는 합성한 FePc를 이용하여 NO_x 가스에 대해 최적의 응답 특성을 갖는 FePc 박막을 제조하였으며, 증착 조건과 동작 조건에 따른 감도 특성을 조사하였다.

우선 NO_x 가스센서를 제작함에 있어서 Figure 6과 같이 substrate로 알루미늄 기판을 사용하였으며, 여기에 전기 전도도 측정을 위한 interdigit형의 Pt-전극을 전면에 silk screen printing법을 이용하여 형성하였다. 그리고 후면에는 적당한 NO_x 측정온도를 조절하기 위해서 RuO_2 저항체를 위와 같은 방법으로 부착시켰다. 이렇게 제조한 센서 소자에 PbPc를 진공 증착법에 의해 센서 소자 전면에 증착시켰다.

가스 감도 측정시 사용된 감지 방식이 전압 검출 법으로, 회로 정전압(V_{cc})을 D.C. 10 V로 인가하였고, 센서와 부하저항으로 가변저항(R_L)을 직렬상태로 연결하고, 가변 저항에서의 출력 전압(V_L)을 측정했다. 이를 전압 분배 법칙에 의해 아래와 같이 센서 저항(R_s)을 나타냈다.

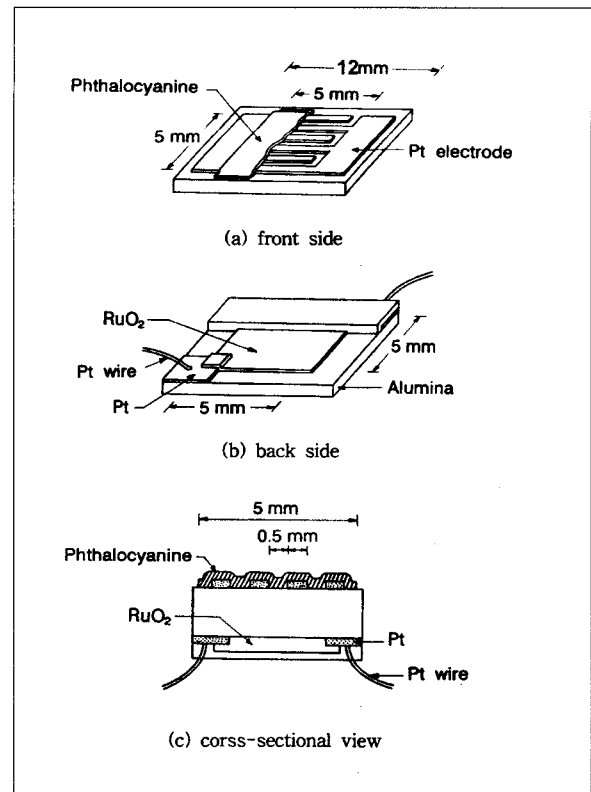


Figure 6. Schematic structure of the sensing device

$$R_s = R_L * \left(\frac{V_{cc}}{V_L} - 1 \right) \quad (1)$$

이렇게 계산된 센서 저항을 NO_2 가스를 주입하기 전과 가스 주입 후로 나누어 다음과 같이 감도를 표현할 수 있다.

$$S = \frac{R_{air} - R_s}{R_{air}} \quad (2)$$

여기서 R_{air} 는 NO_x 가스를 주입하기 전 공기의 저항 값이고, R_s 는 공기에 NO_x 가스를 주입한 후의 센서 저항 값이다.

2.5. 박막의 관찰 및 분석

2.5.1. XRD(X-ray diffraction)

제작된 철포르탈로시아닌 박막의 구조와 그 변화를 알아보기 위하여 X-ray 회절기를 사용하였다(Philips, X'pert). 발전기의 전류는 20 mA, 챔버의 양극은 구리를 사용하였다. 스캔모드는 2θ 이고 초당 0.02도의 속도로 5~45도 사이에서 측정하였다.

2.5.2. SEM(scanning electron microscope)

기판에 증착된 철포르탈로시아닌 박막의 두께와 표면의 구조를 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi S-4100)을 사용하였다. 박막의 두께는 기판을 자른 후 그 파단면을 관찰하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착 온도가 철포르탈로시아닌 박막 구조에 미치는 영향

증착 온도에 따른 박막의 형태와 구조변화를 SEM을 이용하여

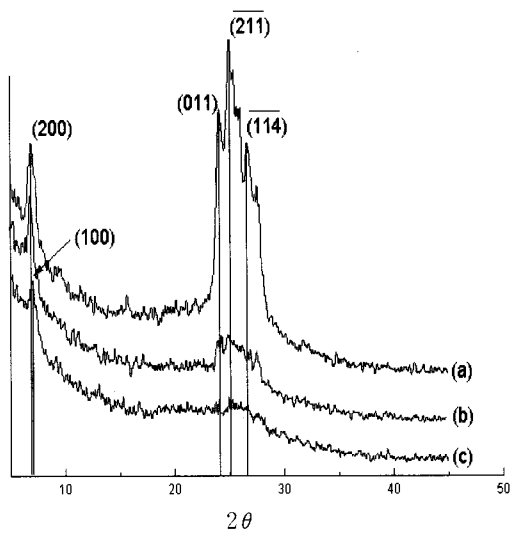


Figure 7. XRD patterns of FePc thin films as a function of deposition temperature: (a) 370 °C, (b) 360 °C, and (c) 350 °C.

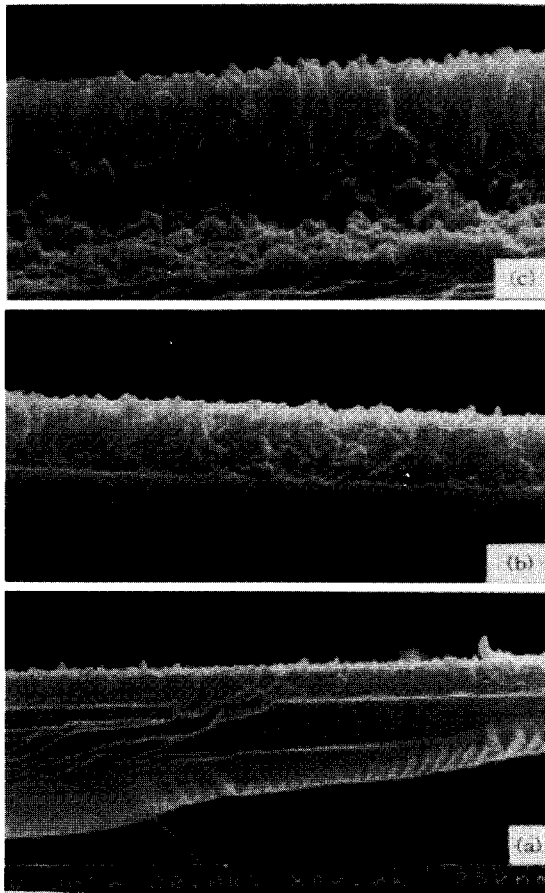


Figure 8. Cross-sectional SEM image of FePc films at (a) 350 °C, (b) 360 °C, and (c) 370 °C.

확인하고 열처리에 의한 상전이 변화를 XRD 스펙트럼을 이용하여 조사하였다.

초가압력 1×10^{-5} torr, 반응압력 4×10^{-6} torr으로 Si(100) 기판 위에 철포르탈로시아닌 박막을 형성하였다. 이 때 원료물질의 양은

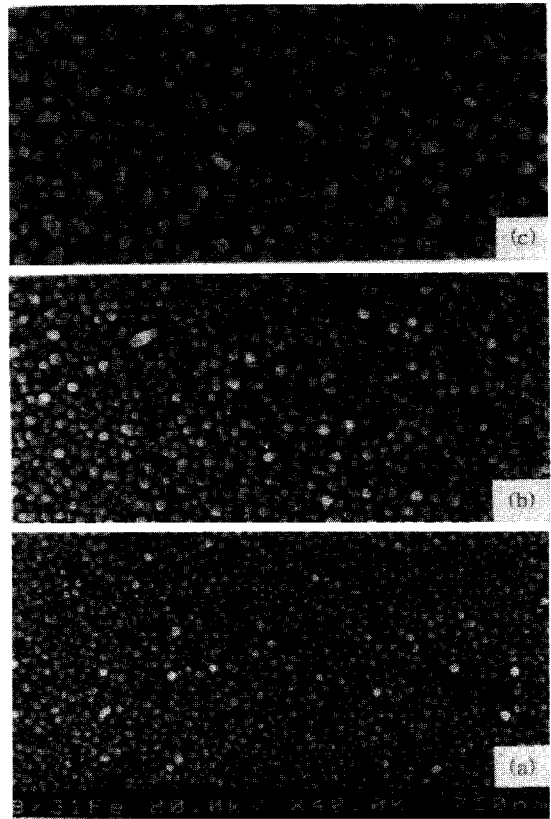


Figure 9. Surface-view SEM image of FePc films at (a) 350 °C, (b) 360 °C, and (c) 370 °C.

0.02 g이었고 증착 온도를 350 °C에서 370 °C로 변화시켜 박막을 합성하였다. 이렇게 합성한 FePc 박막의 XRD 스펙트럼을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 기판 위에 만들어진 FePc 박막의 결정상을 분석하기 위하여 Cu-K α 선으로 2θ 값을 5°에서 45°까지 변화시키면서 XRD를 측정하였으며, 측정된 2θ 값에 따른 XRD 피크를 JCPDS 카드와 비교하여 결정상을 확인하였다.

Figure 7 (a)에서 보는 바와 같이 증착 온도가 370 °C에서의 2θ 값이 6.8°, 24.0°, 24.9°, 27.6°에서 나타나는 피크는 α 상의 (200)면, (011)면, (211)면, (114)면과 일치하고 증착 온도가 낮아짐에 따라 이 피크들이 감소함을 알 수 있었다. 특히 Figure 7 (c)의 350 °C의 증착 온도에서는 모든 α 상의 특성피크가 사라지고 β 상의 (100)피크가 새로이 나타났다.

370 °C와 360 °C의 증착 온도에서 합성된 철포르탈로시아닌 박막의 XRD 피크는 거의 완전한 α 상의 성질을 보여주고 있지만 350 °C의 증착 온도에서 만들어진 철포르탈로시아닌 박막은 β 상의 성질을 보여주고 있다.

동일한 실험 조건에서 증착 온도를 변화시켜가며 제조한 철포르탈로시아닌 박막의 단면과 그 표면조직의 SEM사진을 Figure 8과 Figure 9에 각각 나타내었다. Figure 8의 (a), (b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 증착 온도가 증가함에 따라 박막의 두께는 200, 400과 800 nm로 증가하였다. 단 350 °C의 증착 온도에서 만들어진 박막은 나머지 두 경우와 달리 60분의 반응시간을 120분으로 연장시켜 박막두께와 표면구조의 관찰을 용이하게 하였다.

Figure 9는 Figure 8에서와 같은 조건으로 반응시킨 박막 표면을 보여주고 있다. 370 °C의 증착 온도에서 만들어진 박막의 표면은 많은 기공과 그리 치밀하지 않은 구조를 보여주고 있지만 그 증착 온도가 감소함에 따라 보다 조밀한 입자모양의 표면조직이

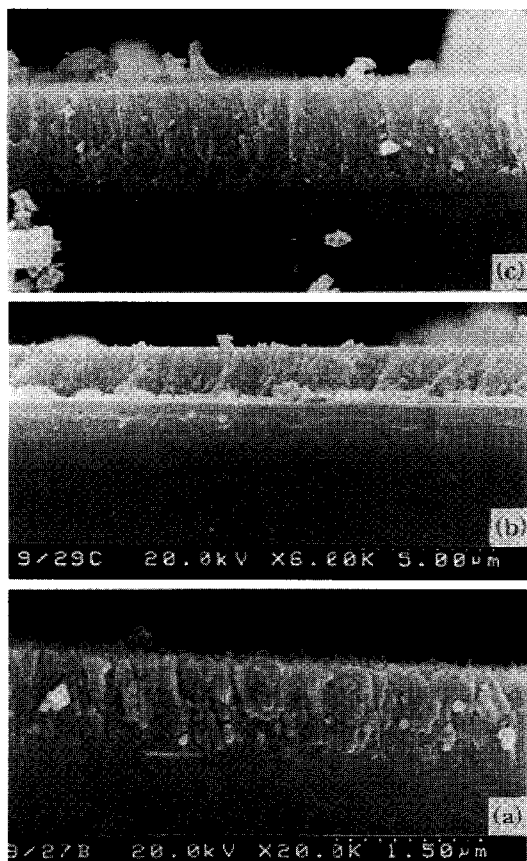


Figure 10. Cross-sectional SEM image of FePc films: (a) 1 μm , (b) 2 μm , and (c) 4 μm .

성장하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 증착 온도가 Figure 8의 (a), (b)와 (c)로 증가함에 따라 입자크기도 약 45에서 90 nm로 성장함을 확인할 수 있었다. 이때 증착 온도가 감소함에 따라 좀더 치밀한 구조를 지닌 박막을 형성할 수 있었던 것은 낮은 증착 온도에 따라 기상에서의 특별한 반응 없이 기판에 일정한 속도로 흡착하여 균일한 구조로 결정이 성장하는 것으로 예상된다.

3.2. 박막의 두께에 따른 철포르탈로시아닌 박막의 구조변화

박막 증착 이후 박막 두께에 따른 철포르탈로시아닌의 구조를 관찰하기 위해 XRD와 SEM을 이용하였다. 증착 온도를 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 높여 4×10^{-6} torr 하에서 철포르탈로시아닌 박막을 고속 증착에 의해 만들었으며 서로 다른 두께의 철포르탈로시아닌 박막을 합성하기 위해 전구물질의 양을 0.01에서 0.04 g까지 변화시켰다. 박막의 두께 변화는 Figure 10의 (a), (b)와 (c)에 나타난 바와 같이 1에서 4 μm 까지 변화하였다.

Figure 11은 박막의 두께 변화에 따라 측정된 철포르탈로시아닌 박막의 SEM 사진이다. (a)에서 보는 바와 같이 1 μm 의 두께에서는 구형입자들이 조밀하게 성장하고 있는 것을 확인할 수 있지만 (b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 그 두께가 증가함에 따라 결정의 크기가 함께 증가함을 알 수 있다. 특히 4 μm 의 두께를 지닌 박막은 (c)에서 보는 바와 같이 많은 기공을 포함하는 치밀하지 않은 구조로 매우 무질서하게 FePc 결정이 성장하고 있음을 알 수 있다.

Figure 12는 Figure 10과 동일한 조건에서 합성한 철포르탈로시아닌 박막의 XRD결과를 보여주고 있다. (a)에서 보는 바와 같이 1 μm 두께의 박막에서는 2θ 값이 27.6 $^{\circ}$ 일 때 α 상의 특성피크인

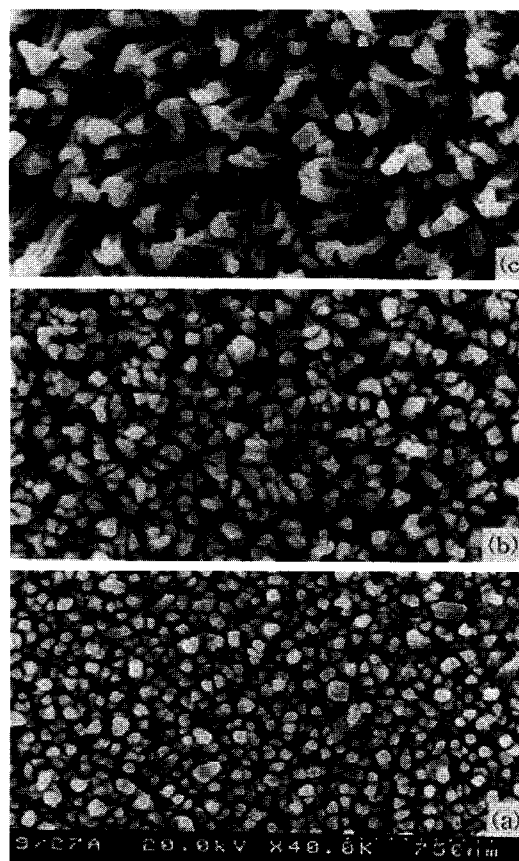


Figure 11. Surface-view SEM image of FePc films: (a) 1 μm , (b) 2 μm , and (c) 4 μm .

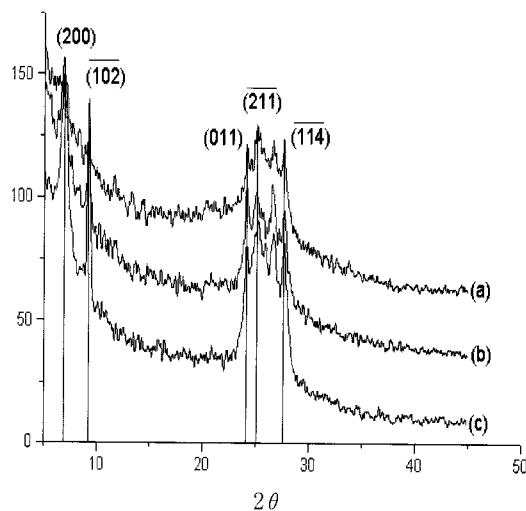


Figure 12. XRD patterns of FePc thin films as a function of film depth at (a) 1 μm , (b) 2 μm , and (c) 4 μm thickness.

($\bar{1}\bar{1}\bar{4}$)면의 강한 세기가 관찰되었지만 (b)에 나타낸 바와 같이 두께가 2 μm 에서는 ($\bar{1}\bar{1}\bar{4}$)면의 세기가 감소하고 9.75 $^{\circ}$ 에서 β 상의 특성 피크인 ($\bar{1}\bar{0}\bar{2}$)피크가 나타난다. 두께가 4 μm 인 (c)인 경우에는 두께가 증가함에 따라 피크 ($\bar{1}\bar{1}\bar{4}$)의 강도는 감소하는 반면 ($\bar{1}\bar{0}\bar{2}$)의 세기는 도리어 증가하였다. 이와 같은 사실로부터 FePc 박막의 두께가 증가함에 따라서 β 상의 특성이 증가함을 알 수 있었다.

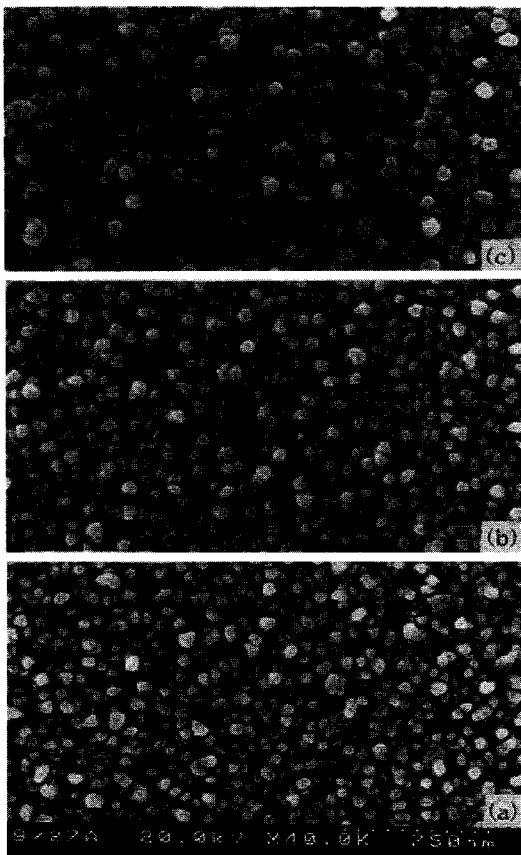


Figure 13. Surface-view SEM image of FePc films at (a) no annealing, (b) after 150 °C, and (c) 350 °C annealing.

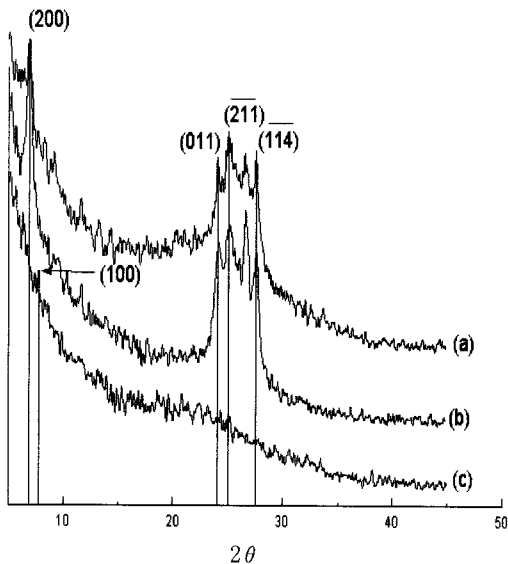


Figure 14. XRD patterns of FePc thin films at (a) no annealing, (b) after 150 °C, and (c) 350 °C annealing.

3.3. 열처리에 따른 철프탈로시아닌 박막의 결정성 변화

Figure 13은 저온에서 증착한 철프탈로시아닌 박막을 열처리하였을 때 박막의 표면 변화를 보여주고 있다. 이때 (a)는 열처리하지 않은 박막의 표면구조를 보여주고 있으며, (b)는 150 °C에 (c)

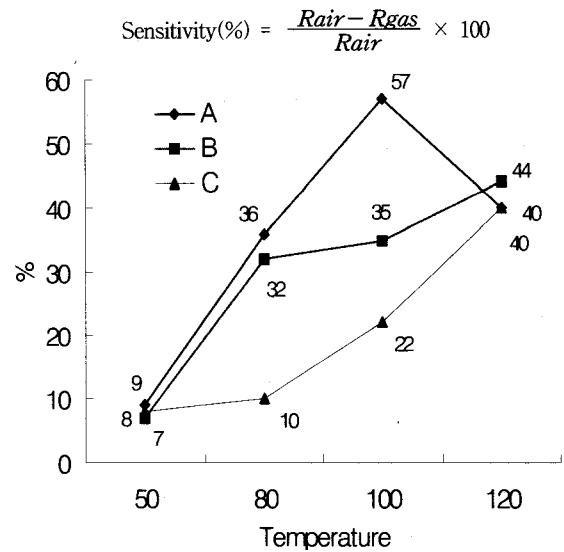


Figure 15. Sensitivity of FePc thin films as a function of temperature at (a) 1 μm, (b) 2 μm, and (c) 4 μm thickness.

는 350 °C에서 60분간 각각 열처리를 한 박막의 표면구조를 나타내고 있다. 열처리 온도가 올라감에 따라 철프탈로시아닌 박막의 입자 크기는 (a) < (b) < (c)로 증가하였다.

Figure 14는 열처리 효과에 관하여 좀 더 자세한 정보를 얻기 위하여 Figure 12의 (a)와 동일한 조건에서 만들어진 1 μm 두께의 철프탈로시아닌 박막을 열처리하였을 때의 XRD 측정결과이다. Figure 14의 (a)는 열처리를 하지 않았을 때의 XRD 결과이고 (b)와 (c)는 각각 150 °C, 300 °C로 열처리한 XRD결과이다. (b)에 나타난 바와 같이 150 °C로 열처리했을 때 24.19°에서 α 상의 (011) 피크가 새로이 나타났다. 350 °C에서 열처리한 결과는 (c)에서 보는 바와 같이 모든 α의 특성피크가 사라지고 β 상의 (100)면의 피크만 7.5°에서 나타났다. 이와 같은 사실은 고온 350 °C에서 FePc의 α 상은 완전히 β 상으로 상전이가 일어남을 보여주고 있다.

3.4. FePc 박막의 두께와 온도에 따른 NOx에 대한 전기저항감도 변화

앞에서 제시한 Figure 5의 실험장치를 이용하여 백금 회로도가 그려진 알루미늄 기판 위에 증착한 FePc 박막의 전기저항감도를 측정해서 식 (1)과 (2)로부터 계산한 전기저항감도를 온도의 함수로 Figure 15에 나타내었다. 이때 온도는 낮은 온도에서 실험을 시작하여 10 °C 간격으로 점진적으로 측정했고 전기저항감도가 명확해지는 온도를 찾아서 그 온도 범위(50~140 °C)에서 실험을 했다. Figure 15의 (A)에 나타난 바와 같이 박막의 두께가 1 μm일 때 온도가 낮을 때는 전기저항감도가 낮다가 온도가 증가함에 따라 전기저항감도가 상승하는데 100 °C일 때 전기저항감도가 57%로 최고가 되었으나 온도가 더 증가하게 되면 전기저항감도는 40%로 급속히 감소하게 되었다. 그러나 Figure 15의 (B)와 (C)의 경우인 박막의 두께가 2 μm와 4 μm일 때는 120 °C에서 전기저항감도가 44%와 40%로 최고로 나타났다. Figure 15에서 보는 바와 같이 1 μm의 두께에서 전기저항감도가 가장 높게 나타나고 두께가 두꺼워질수록 감도가 낮게 나타남을 알 수 있다. 즉 박막의 표면구조가 조밀할수록 전기저항감도는 더 좋아지고 치밀하지 않고 많은 기공을 포함하며 입자의 크기가 클수록 전기저항감도는 낮아짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 진공증착(vacuum sublimation)법을 이용하여 FePc을 Si 웨이퍼와 알루미늄 기판 위에 박막을 제조하였다. 박막의 증착 속도, 두께, 열처리(annealing) 등을 변화시켜 실험을 행하였는데 박막의 구조변화, 상전이 과정, 그리고 박막의 두께에 따른 전기저항감도 변화에 대한 X-ray diffractometer(XRD), scanning electron microscopy(SEM) 측정, 저항측정으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 증착 속도를 달리하여 박막을 증착시켰을 때 증착 온도가 370 °C에서 350 °C로 감소함에 따라 α 상의 (200)면, (011)면, ($\overline{2}11$)면, ($\overline{1}14$)면이 사라지며 (100)면의 피크가 나타나 β 상으로의 상 전이가 일어나고 있음을 알 수 있다.

2) 전기물질의 양을 달리하며 고속 증착시켜 박막의 두께를 조절한 결과 두께증가에 따라 결정크기가 증가하고 또한 α 상에서 β 상으로의 상 전이가 일어남을 알 수 있었다.

3) 150 °C와 350 °C에서 열처리이후 박막의 결정성을 측정된 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 α 상에서 β 상으로의 상 전이가 일어나기 시작하여 350 °C에서 완전히 β 상으로 전이되었다.

4) NO_x에 대한 FePc 박막의 온도에 따른 전기저항감도를 조사한 결과 박막의 두께가 얇을수록 더 좋고 안정된 전기저항감도를 보여주었다. 즉 박막의 표면구조가 조밀하게 성장할수록 전기저항감도가 더욱 좋아짐을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비(KOSEF 96-0502-09-01-3, 연구과제명 프탈로시아닌 박막과 그들의 반도체센서 제작과 특성) 지원으로 수행되었으며, 자원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem*, **7**, 27(1965).
2. L. J. Boucher, *Cooedination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, G. A. Melson, Plenum Press, New York, Chap. 7.
3. K. Kasuga and M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 67(1980).
4. A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem*, **7**, 92(1965).

5. A. Giraudeau, F. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5237(1980).
6. V. R. Shepard, Jr. and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1268(1983).
7. J. M. Greenand L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2950(1983).
8. C. N. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 83(1986).
9. G. Perrier and L. H. Dao, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1148(1987).
10. W. Göpel, J. Hesse, and J. N. Zemel, *Sensors*, VCH (1995).
11. Tetsuo Saji, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Chap. 4, 163(1993).
12. M. Hanack and M. Lang, *Adv. Mater.*, **11**, 6(1994).
13. T. A. Temofonte and K. F. Schoch, *J. Appl. Phys.*, **3**, 65(1989).
14. B. Speiser, A. Leverenz, and M. Hanack, *Synth. Metals*, **41-43**, 2979(1991).
15. Jacques M. Assour, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2295(1965).
16. F. Iwatsu, T. Kobayashi, and N. UYEDA, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223(1980).
17. S. I. Shihub and R. D. Gould, *Phys. Stat. Sol. ca*, **139**, 129(1993).
18. A. K. Hassan and R. D. Gould, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **132**, 91(1992).
19. J. H. Sharp and M. Abkwitz, *J. Phys. Chem.*, **77**, 477(1973).
20. P. S. Vimcett, Z. D. Ppovic, and L. Mcintyre, *Thin Solid Films*, **82**, 357(1981).
21. 이형직, 윤상욱, 최두진, *박막프로세스의 기초*, 반도체출판사, (1992).
22. M. J. O'Keefe, J. M. Rigsbef, *Material and Process for Surface and Interface Engineering*, Kluber Academic Publishers, (1994).
23. 최동한, *청주대학교 산업과학연구소*, 제12권, 171(1994).
24. A. W. J. Cranny, J. K. Atkinson, P. M. Barr, and D. Mack, *Sensors and Acturators B*, **4**, 169(1991).
25. C. D. Jan, H. D. Park, D. H. Cho, and D. D. Lee, *센서학회지(별책)*, **3**, 40(1994).