

플라즈마 활성화된 증발 공정에 의해 증착된 구리 프탈로 사이아닌 박막의 구조분석
(Structural Analysis of the Copper Phthalocyanine Thin Films Prepared by Plasma-activated Evaporation)

김 준 태 , 최 창 구* , 이 원 중
한국과학기술원 전자재료공학과
*한국과학기술원 전자세라믹센터

1. 서론

열적, 화학적 안정도가 높은 유기물인 프탈로사이아닌($\text{Pc}, \text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$)은 분자 전자 소자(Molecular Electronics)분야에서 분자의 구조 및 배열에 따른 전기적, 자기적, 광학적 특성변화에 대한 연구의 대표적 예로서 많은 연구가 진행되고 있다. 금속 원자가 치환된 Metal-Pc($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8:\text{M}$)는 제조 방법에 따라 분자 결정(Molecular Crystals), 고분자 등의 구조로 제조할 수 있으며 특정한 구조에 따라 반도체성 또는 금속 전도 특성을 가질 수 있다.¹ 반도체성 전도 특성을 이용하여, 반도체 소자 (정류기, 트랜지스터, 태양열 변환 소자, 전자 복사 소자), 가스 센서, 촉매, 전기 변색 소자 (Electrochromic Display) 등의 응용성에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.^{2,3} Metal-Pc 중에서 열적, 화학적 안정도가 가장 높은 구리 프탈로사이아닌(CuPc)은 진공 증발, 주형, Langmuir-Blodgett 방법에 의해 박막을 제조하여 그 특성에 대하여 연구하고 있는데, 일반적으로 진공 증발과 Langmuir-Blodgett 방법에 의한 박막은 일반적으로 기계적 인성이 낮고, 주형에 의한 박막은 두께를 100 nm 이하로 만들 경우 pinholes이 큰 문제점이 되고 있다. 본 연구에서는 일반적으로 화학적, 기계적, 열적 안정성이 크고 pinholes이 없는 박막을 제조하는 공정으로 알려져 있는 플라즈마 증합⁴ (플라즈마 활성화된 증발) 공정에 의해 박막을 제조하여, IR, Raman, XPS, AES 등의 분광법과 SEM 및 TEM을 이용하여 구조 분석 실험을 하였다.

2. 실험 방법

확산 펌프와 로우터리 펌프를 사용하여 원하는 진공도를 유지하였고, evaporation source로는 tungsten boat를 사용하였다. 13.56 MHz RF power source를 사용하여 Ar Plasma를 생성시켰다. 진공 증발은 약 10^{-6} torr의 고진공에서 실험하였고, 플라즈마 활성화된 증발은 Ar 압력 50 mtorr에서 RF power 변화에 따른 실험을 하여 두 공정에

의해 실리콘 단결정 기판위에 증착된 박막을 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

많은 유기물 증기 또는 가스는 플라즈마 내에서 쉽게 분해되며, 플라즈마 중합 반응을 통해 disordered macromolecule(플라즈마 고분자)을 형성한다고 알려져 있다.⁴ 하지만 heterocyclic ring structure인 CuPc는 본 실험조건 에서는 플라즈마에 의해 거의 분해되지 않고 그 기본 분자구조를 거의 그대로 유지하고 있다. CuPc 분말에 불순물로 존재하는 산소와 유기 불순물이 플라즈마 내에서 반응하여 카르복시 기능을 만들며, 이웃하는 CuPc분자의 bridge nitrogen 과 수소 결합을 형성한다. 그 결과 분자간의 상호 작용이 무질서하게 되어 비정질 구조를 가지게 된다. 진공 증발에 의한 박막은 미세한 결정체(지름~100 nm)가 기판으로부터 수직방향으로 성장해있으며, 많은 빈 공간이 관찰되었다. 플라즈마 분위기에서 증착된 박막은 주상(지름~50 nm)과 비슷한 형상을 하고있고, 증발에 의한 박막보다 치밀하게 증착되어 있다. 증착 박막 구조는 본 실험에서 사용한 rf 전력(10~50 W)의 범위에서는 rf 전력에 따른 변화는 거의 없다.

참고 문헌

1. T.J.Marks, *Science*, 227, 881(1985).
2. F.H.Moser and A.L.Thomas, "The Phthalocyanines", CRC Press, Inc.1983.
3. F.Gutmann and L.E.Lyons, "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc, New York. London. Sydeney, 1967.
4. H.Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, 1985.