

기판 예열 온도에 따른 Copper (II) phthalocyanine의 phase 변화 및 박막의 결정 변화

박미화, 윤순일, 임은주, 이기진
서강대학교

Phase transition of Copper (II) Phthalocyanine and crystal structures due to a heat treatment temperature of substrate

Mihwa Park, Soonil Yun, Eunju Lim, Kiejin Lee
Seokang Univ.

Abstract

열증착법을 이용하여 copper(II) phthalocyanine (CuPc)의 박막을 제작하였다. 기판의 예열 온도를 달리 하여 제작된 CuPc의 박막은 α -phase와 β -phase로 구분할 수 있으며 phase에 따른 결정 구조를 관찰하기 위해 x-ray diffraction을 사용하고 peak의 위치를 관찰하였다. 또한 SEM, UV visible absorption spectra의 변화를 통해 온도에 따라 상전이가 이행해 가는 모습을 구체적으로 관측하였다. 이러한 결정 구조의 변화는 CuPc 박막의 전기전도 특성에 영향을 달리하여 유기발광 소자에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

Key Words : copper(II)-phthalocyanine, phase transition, α -phase, β -phase, x-ray diffraction

1. 서론

유기 발광 소자(organic light emitting diodes : OLEDs)에서 정공 주입층(hole injection layer)로 사용되는 Copper(II) phthalocyanine은 P형 반도체의 성질을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 증착 조건에 따라 상이 달라지며 열에 대해서 준 안정상태인 α 상태와 열적으로 안정한 α 상태와 β 상으로 구분할 수 있다. 또한 증착 과정에서 기판의 온도가 210 °C 이상이거나 높은 압력에서는 β 상이 직접적으로 형성되는 것으로 알려져 있다.[1]

CuPc는 다른 metalophthalocyanine에 비해 높은 hole 이동도와 열적 안정성을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 CuPc의 phase 변화에 따른 특성을 x-ray diffraction, SEM, UV visible absorption spectra의 변화를 통해 관찰하고 분석하였다.

2. 실험 방법

CuPc박막은 $\sim 10^{-6}$ Torr 에서 열 증착법(thermal evaporation)을 이용하여 제작하였다. 소자의 기판으로는 slide glass를 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 크기로 절단한 후 사용하였다. 기판 세척은 acetone, alcohol, iso-propyl alcohol, 증류수의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 기판을 건조시켰다. CuPc(순도 98%)은 Aldrich Chemical 사로부터 구입했고 별도의 성분 분석이나 정제 과정은 수행하지 않았다. CuPc 단층 박막은 0.4~0.6 Å/s의 증착 속도로 제작하였다. 박막 제작시 기판을 room temperature 와 50°C, 100°C, 150°C, 200°C로 가열한 상태에서 150 nm 과 300 nm 의 두 가지 두께로 각각 제작하였다. 증착시 진동수 정 결정판 (oscillating crystal quartz)이 연결된 모니터 (TM 100 - Maxtek)를 통해 두께를 조절하였다.

제작된 CuPc 박막의 결정 구조, 결정화 정도를 x-ray diffraction (XRD)을 통해 알아보았다. UV-visible absorption spectra를 통해 상전이와 에너지 밴드 구조의 변화를 측정하였다. 그리고 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 열처리 조건에 따르는 결정 성장방향의 변화를 관찰하였다.

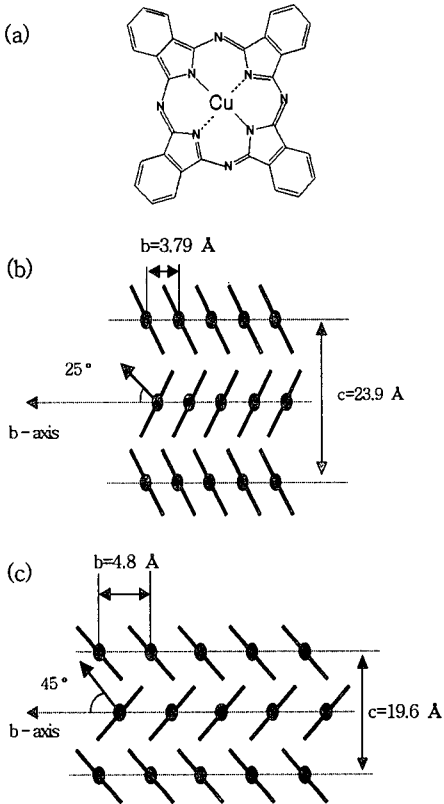


그림 1. (a) CuPc의 화학적 분자구조 (b) α 상 CuPc 결정 (c) β 상 CuPc 결정

Fig. 1. (a) Structure of the copper(II) - phthalocyanine (b) α -phase and (c) β -phase.

3. 결과 및 고찰

CuPc의 분자 구조는 그림 1(a)에 나타난 것과 같이 중심에 4개의 질소와 결합된 Cu 이온을 가진 평면 구조를 가진다. α 상과 β 상의 구조는 그림 1(b)와 (c)에 제시된 것과 같다. α 상은 열적으로 불안정하

며 박막 증착시 진공도의 차나 대기압 상태에서 300°C로 후열 처리 하거나 두께 차이에 따라 열적으로 안정된 β 상으로의 상전이가 일어나는 것으로 알려져 있다.[1] 상전이에 따라 orthorhombic 구조에서 monoclinic 구조로 결정의 구조가 변한다. 결정의 구조 상에서 가장 큰 변화는 결정 성장 축인 b축과 CuPc 분자 축이 이루는 각으로써 α 및 β 상에서 각각 25°와 45°로 차이를 보이는 것으로 알려져 있다.[2,3]

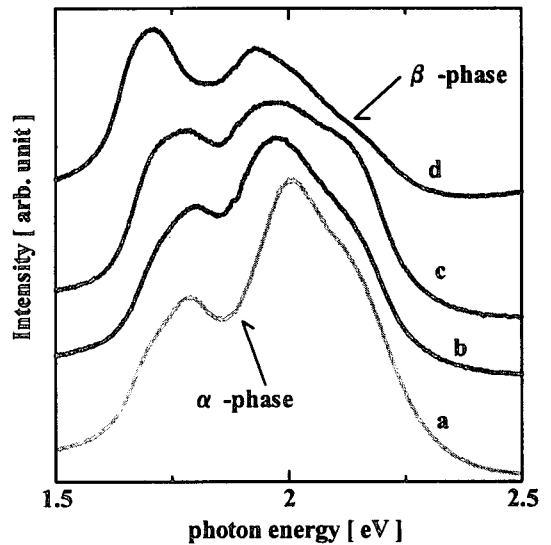


그림 2 . 기판 예열 온도에 따른 광 흡수도 결과 (a) 상온 (b) 150 °C (c) 180 °C (d) 200 °C.

Fig. 2 . UV-absorption spectrum of CuPc at different heat treatment temperature.

α 상에서 β 상으로의 상전이에 따른 박막의 구조 변화에 따라 에너지 밴드갭의 변화가 관측되었다. 그림 2는 기판 가열 온도를 달리하였을 때 관측된 UV-visible 흡수도 그래프이다. 가시광선 영역에서 2개의 peak이 관측되었다. 그래프에서 나타나는 특징적인 모습은 photon energy의 위치가 낮은 쪽으로 이동해가는 경향과 흡수도 자체의 모양 변화이다. photon energy는 흡수도 상에서 나타나는 첫 번째 peak의 위치로 정하였다. 이것은 가시광선 영역에서 흡수가 일어나는 가장 좁은 밴드 갭일 경우의 에너지라고 할 수 있다. photon energy의 구체적인 수치

를 나열하자면 상온에서 1.789 eV, 150 °C에서 1.780 eV, 200 °C에서 1.705 eV 위치에서 관측되었으며 기판 예열 온도가 증가할수록 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 기판 예열 온도가 증가할수록 CuPc 결정들 사이의 밴드갭이 줄어들며 에너지 상으로 볼 때 좀더 안정한 상태로 변해가는 것을 증명해준다고 할 수 있을 것이다. 이것을 파장 별로 나열하여 나타낸 것이 [표 1] 이다. 예열 온도가 증가할수록 peak의 위치가 커지는 쪽으로 변해가는 것을 알 수 있다. 모양 면에서 보자면 두 개의 peak중에서 더 큰 흡수가 일어나는 쪽의 peak의 전이 현상과 peak의 모양이 특이하다. 상온에서 증착한 박막의 경우 두 번째 나타나는 peak의 세기가 더 큰 것으로 α -phase이며 200°C에서 증착한 것은 이와는 반대로 전도된 모양이 나타나며 이때 나타나는 흡수 스펙트럼은 β -phase이다. 또한 180°C에서는 두 번째 peak이 상당히 넓은 영역에 걸쳐 있는 특징을 보인다.

표 기판 가열하여 증착한 CuPc박막의 peak값.
Table UV-absorption value of CuPc thin film.

	peak1	peak2
상온	618nm	693nm
150°C	629nm	688nm
180°C	632nm	693nm
200°C	644nm	725nm

그림 3 은 기판 예열 온도를 달리하여 만든 CuPc 박막의 XRD 결과로서 특히 저각에서 측정된 것에 초점을 맞추었다. XRD결과에 따르면 상온에서 증착한 것은 특징적인 peak이 나타나지 않지만 기판의 예열 온도가 증가할수록 XRD peak의 위치가 생성되고 위치는 2θ 가 작아지는 쪽으로 이동함을 관측하였다. 정확한 2θ 의 위치는 b : 6.82° , c : 6.732° , d : 6.784° 이다. XRD 측정 결과는 온도가 증가할수록 CuPc 결정 구조의 d-value가 작아지는 것을 의미한다. 결과적으로 이미 그림 1에서 보여준 것처럼 예열 온도가 증가할수록 결정 성장 방향인 c축 방향으로의 거리가 작아지는 것과 일치하는 결과이다. 또한 이러한 변화는 β 상이 α 상보다 열적으로 안정한 이유라고도 볼 수 있을 것이다. CuPc에 대한 α 상의 XRD 결과는 6.75° 부근에서 (200) peak이 나타나며 β 상의 경우는 7.6° 부근에서 (100) peak이

나타난다고 알려져 있다.[4] 측정된 결과로는 peak의 위치는 기판 온도 증가에 따라 2θ 가 작아지는 쪽으로 이동하는 경향은 보이지만 phase의 변화와 XRD peak의 위치가 반드시 일치한다고 볼 수만은 없을 것이다.

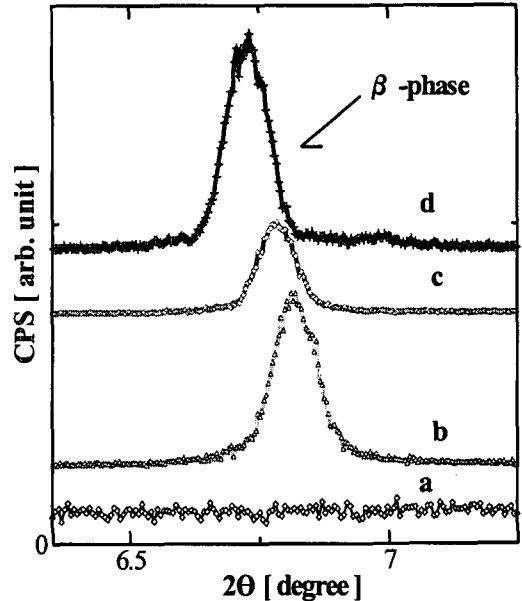


그림 3. 기판 가열 온도에 따른 XRD 결과 (a) 상온 (b) 100°C (c) 120°C (d) 200°C.

Fig. 3 . XRD patterns for CuPc thin films heat-treated at (a) room temperature (b) 100°C (c) 120°C (d) 200°C.

그림 4는 CuPc 증착시 기판 온도에 따라 달리 성장된 CuPc 박막 표면의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이다. 상온에서 증착한 경우와 200 °C로 예열한 경우 박막 표면의 grain 특성의 변화를 관측할 수 있었다. 각각의 SEM 사진은 α 상과 β 상의 표면의 모양을 보여주고 있다. 기판에 평행한 방향으로 성장하는 바늘과 같은 모양의 grain들이 길게 성장하기 시작하며 온도를 증가시킬수록 그 크기가 증가한다. 온도에 따른 이러한 grain의 성장 변화에 따라 CuPc의 전기전도의 성질이 변화해갈 것을 예측할 수 있으며 이러한 변화를 유기EL 소자에 응용할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학재단 목적기초 연구 (R01-2001-000-00042-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] A. W. Snow and W. R. Barger, in "Phthalocyanine. Properties and Applications" (YCH, New York, 1989) p.362
- [2] J.D. Wright, Prog. in Surf. Science, 31, 1(1989)
- [3] J.M. Robertson and I. Woodward, J. Chem. Soc., 36, (1940)
- [4] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha., and B. Friedman. "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin film", Appl. Surf. Sci., Vol. 205, p. 274, 2003

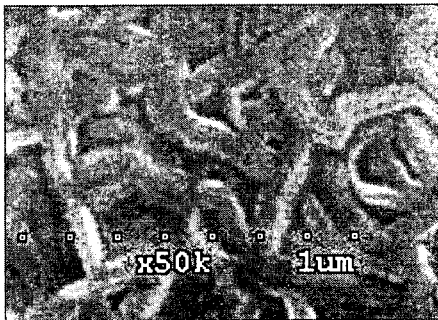
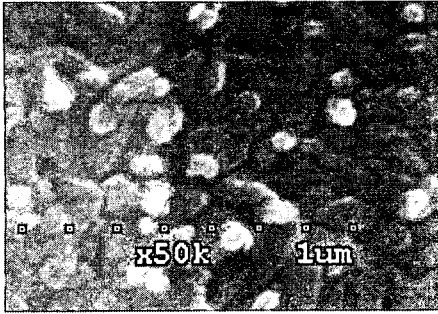


그림 4. 기판을 가열한 후 증착한 CuPc박막의 SEM 이미지 (상온과 200 °C).

Fig. 4. SEM image of in-situ thin film.

4. 결론

본 연구에서는 기판의 예열 온도를 달리하여 CuPc 박막을 제작하고 이에 따른 박막의 구조변화를 x-ray diffraction (XRD), UV-visible absorption spectra, 그리고 scanning electron microscopy (SEM)을 통해 알아보았다. 그 결과 기판을 가열하여 증착한 경우 약 200 °C 이상에서 α 상에서 β 상으로의 상전이가 일어나는 것을 관찰하였으며 상전이가 일어날 경우 기존에 발표된 결과를 바탕으로 하여 CuPc의 결정구조가 변하는 것을 알 수 있었다. 광흡수 스펙트럼 결과로부터 전자 전이 준위가 변하는 것을 알 수 있었다. SEM 결과로부터는 기판의 온도 증가에 따라 결정의 성장은 더 길게 일어나며 더욱 잘 성장됨을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결정 성장의 변화에서 전기 전도적 특성이 변해갈 것을 예측할 수 있으며 따라서 유기발광소자에서의 응용이 가능할 것으로 기대해 볼 수 있다.