

마이크로파 반사계수 측정을 통한 Copper(II)-phthalocyanine 박막의 결정 성장 시간에 따른 전기전도도 특성 변화 연구

박미화, 유현준, 임은주, 나승욱, 이기진*, 차덕준*
서강대학교 물리학과*, 군산대학교 물리학과**

Conductivity changes of copper(II)-phthalocyanine thin films due to annealing time of grain growing measuring microwave reflection coefficients

Miehwa Park ,Hyunjun Yoo ,Eunju Lim, Seungwook Na, Kiejin Lee*, Deokjoon Cha**
Sogang University*, Kunsan National University**

Abstract

열 증착 방법을 이용하여 copper(II)-phthalocyanine(CuPc) 박막을 glass 기판 위에 제작하였다. 박막은 열처리를 하지 않은 경우와 열처리 조건을 150 ℃ 로 후열(annealing) 처리 하는 방식으로 하였으며 후열 처리한 경우 150℃에서의 열처리 지속 시간을 각각 2시간, 3시간, 4시간으로 달리하였다. 제작된 박막의 전기전도도를 평가하기 위해 마이크로파의 근접장 효과를 이용한 근접장 현미경(near-field scanning microwave microscope)을 이용하여 비파괴적인 방식으로 CuPc 박막의 반사계수(reflection coefficient)를 측정하였다. CuPc 박막의 전기전도도 특성을 UV 흡수도를 통한 HOMO(highest occupied molecular orbital), LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위의 밴드갭의 shift 현상과 관련지어 설명하였다. 박막 표면 특성은 SEM(scanning microscope microscopy)을 통해 관측하였다. 열처리 지속 시간에 따른 CuPc 박막의 전기전도도 특성은 2시간으로 지속한 경우의 박막의 경우 가장 좋았으며 그보다 더 오랜 시간 동안 열처리를 지속한 경우에는 전기 전도 특성이 오히려 나빠짐을 알 수 있었다.

Key Words : Near-field scanning microwave microscope (NSMM), reflection coefficient S_{11} , copper(II) phthalocyanine, UV-absorption spectra, HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), SEM(scanning electron microscope)

1. 서 론

유기 발광 소자 (OLED; organic electroluminescence device)는 낮은 구동 전압과 자체 발광 또한 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있으므로 디스플레이 영역의 응용 가능성이 크다. 이미 유기 발광 소자가 핸드폰의 외부 창으로 상용화되고 있으며 이에 따라 OLED panel의 대면적화와 수명, 안정성 및 효율 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.[1,2,3]

copper(II)-phthalocyanine (CuPc)은 유기 발광 소자 내에서 HIL(hole injection layer)층으로 사용되어 정공 주입 효율을 증가시키며 유기발광소자 뿐만 아니라 태양광 전지나 가스센서 분야에서도 응용가능성이 크므로 많은 연구가 진행되고 있다.[4,5,6,7] CuPc 박막의 경우 박막 형성 과정에서의 열처리 방식과 온도에 따라서 박막의 구조에 변화가 생김은 이미 연구된 바 있다.[8] 또한 열처리 온도가 150℃에서 CuPc의 전하 이동도가 최대가 되는 것도 알

려져 있다.[9] 이러한 사실은 이미 NSMM을 통한 전기적 특성 분석 결과와도 일치한다.[10] 본 연구에서는 기판 열처리 온도를 전하의 이동도가 최대가 되는 150℃인 경우에 대해 열처리 시간을 각각 2시간, 3시간, 4시간으로 달리하여 열처리를 하였으며 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 전기적 특성을 측정하였다. UV 흡수도를 통하여 박막의 밴드갭 에너지를 측정하였고 박막 표면 특성을 SEM(scanning electron microscopy)을 통하여 관찰하였다. NSMM을 통하여 얻은 박막의 전기 저항 특성과 박막의 표면 구조 특성과 비교 연구하였다.

최근 활발히 연구가 되고 있는 근접장 마이크로파 현미경(near-field scanning microwave microscope; NSMM)은 비접촉, 비파괴적 방법으로 물질의 전자기적 구조를 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다. 도체, 반도체, 유전체, 유기물 및 생물학적 시료까지 주파수 특성에 따라 전자기적 구조를 분석할 수 있어 폭넓은 연구가 진행되고 있다.[10,11]

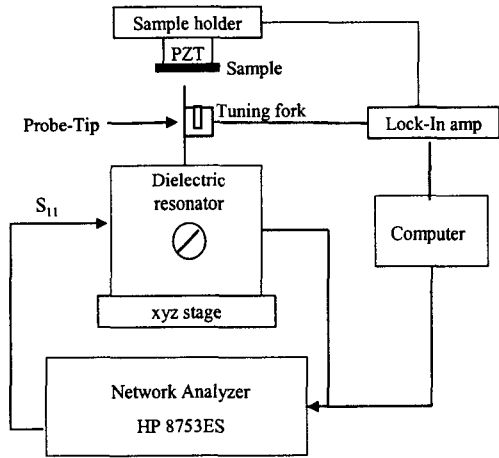


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of near-field scanning microwave microscope with a tuning fork distance control system.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. 근접장 마이크로파 현미경의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였다. 공진기의 모드는 TM 모드를 사용하였다. 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork와 lock-in amplifier를 이용한 feed back system을 사용하였다.[10] 사용한 tip의 모양에 따라 샘플에 대한 공간 분해능(spatial resolution)과 민감도(sensitivity)가 결정되는데 tip의 모양이 뾰족할수록 샘플에 대한 민감도(sensitivity)가 증가되고 tip 끝단이 뾰족할수록 공간 분해능이 향상된다.[12] 본 연구에서는 CuPc 박막에 대한 tip의 sensitivity를 이용하여 전기전도도를 이용하기 위하여 tip 끝단을 에칭하지 않은 0.05 mm의 gold wire를 사용하였다.

유기물 CuPc 박막들은 10^{-6} Torr의 진공에서 glass 기판위에 150 nm의 두께로 열증착하였다. 박막은 기판에 열처리를 하지 않고 상온에서 증착한 경우와 기판 온도를 150 °C로 동일하게 처리하면서 열처리 지속시간을 각각 2시간, 3시간, 4시간으로 차별화하여 제작하였다. 열처리 방식의 경우 30 Volt, 0.2 Ampere의 일정한 전압과 전류를 지속적으로 가해질 경우 90분 이상 경과하게 되면 열적인 평형 상태에 도달하게 된다. 본 실험에서 제시한 열처리 시간은 일정한 전압과 전류를 가하기 시작하고 열처리를 마칠때까지의 시간을 나타내었다. 제작된 박막

의 결정 구조 및 표면 특성의 변화에 따른 전기적 정보를 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사계수 (reflection coefficient) S_{11} 을 측정하여 분석하였다. 기판온도 열처리 지속시간에 따른 CuPc 박막의 표면 구조는 scanning electron microscope를 이용하여 관찰하였고 UV-흡수도를 이용하여 박막의 HOMO 준위와 LUMO 준위의 밴드갭을 측정하였다. 마이크로파 반사율로 측정된 CuPc 박막의 전기적 특성을 박막 표면 특성 및 밴드갭 변화와 관련지어 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

근접장 내에서 CuPc 박막과 팁간의 거리를 일정하게 유지하면서 측정된 마이크로파의 반사계수를 그림 2에 나타내었다.

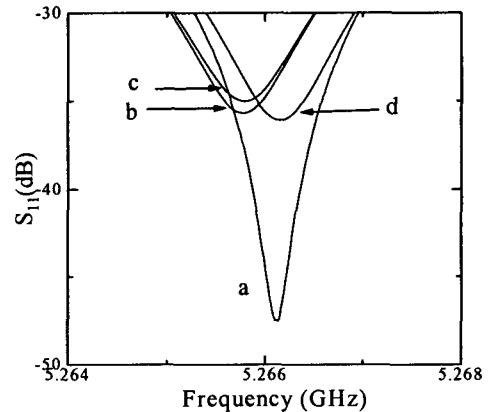


그림 2. 기판 열처리 시간에 따른 마이크로파 반사계수 S_{11} ; (a) 20 °C (b) 150 °C annealing 2시간 (c) 150 °C annealing 3시간 (d) 150 °C annealing 4시간

Fig 2. Reflection coefficients S_{11} of CuPc thin films due to annealing time; (a) 20 °C, (b) 150 °C annealing for 2 hours (c) 150 °C annealing for 3 hours (d) 150 °C annealing for 4 hours.

시료로는 열처리를 하지 않고 상온에서 증착한 CuPc 박막과 박막증착 후에 150 °C의 온도에서 열처리 지속시간 각각 2, 3, 4 시간으로 달리한 CuPc 박막을 사용하였다. 반사계수 측정은 유전율이 근사적으로 1인 공기의 반사계수를 기준으로 하였다. 그 결과 열처리를 하지 않은 CuPc 박막 보다는 150 °C의 온도에서 열처리된 박막의 경우에 반사계수가 급격히 증가하는 경향을 보였다. 특히 2시간 동안 열처리를 한 경우의 박막의 경우 반사계수가 가장 증가하였고 그 이상의 시간동안 열처리를 한 경

우에는 오히려 반사계수가 감소함을 관찰하였다. 마이크로파의 반사계수는 샘플의 전기전도도와 밀접한 관계가 있다.[11] 반사계수 S_{11} 은 샘플의 표면의 특성 임피던스(effective impedance)와 탐(probe)의 특성 임피던스에 관계되며 식(1) 과 (2) 로 나타내진다.

$$S_{11} = \frac{Z_{SS} - Z_P}{Z_{SS} + Z_P} \quad (1)$$

식 (1) 에서 Z_{SS} 는 샘플의 특성 임피던스이며 Z_P 는 탐(probe)을 포함하여 근접장 시스템의 특성 임피던스이다. Z_{SS} 는 기판의 effective complex impedance Z_{SUS} 와 Z_S 에 관하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Z_{SS} = Z_S \frac{Z_{SUS} + i Z_S \tan(k_s d)}{Z_S + i Z_{SUS} \tan(k_s d)} \quad (2)$$

(2) 식에서 d 는 샘플의 두께를 나타내며 $Z_S = i\omega \mu_0 \frac{1}{2} \delta$, δ 는 skin depth를 각각 나타낸다. 본 연구에서 사용한 CuPc 박막의 두께는 사용 마이크로 웨이브의 파장의 침투 깊이와 비교하여 매우 얇으며 모든 경우에 두께가 동일하므로 반사계수는 박막의 전도도 ρ 에 비례한다.[11] 그러므로 기판을 150 °C에서 2시간 동안 열처리를 지속한 경우에 전도도가 가장 좋으며 그보다 더 많은 시간동안 열처리를 지속할 경우에는 전도도가 감소함을 알 수 있다.

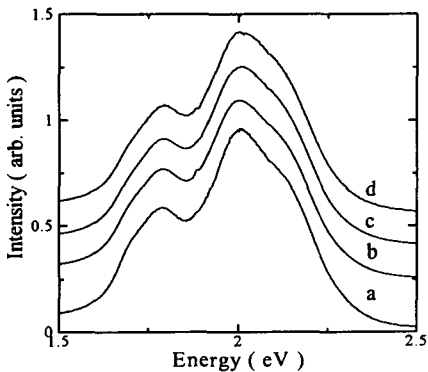


그림 3. 기판 열처리 시간에 따른 UV 흡수도 특성; (a) 20 °C (b) 150 °C annealing 2시간 (c) 150 °C annealing 3시간 (d) 150 °C annealing 4시간.

Fig. 3. UV-absorption spectra of CuPc thin films due to annealing time; (a) 20 °C, (b) 150 °C annealing for 2 hours (c) 150 °C annealing for 3 hours (d) 150 °C annealing for 4 hours.

반사계수 S_{11} 을 통한 결과는 UV 흡수도에서의 밴드갭의 이동 현상과도 일치함을 알 수 있다. 그림 3에서는 CuPc 박막에 대한 열처리 시간에 따른 에너지 밴드의 구조 변화를 나타내고 있다. 흡수도에서 첫 번째 peak의 위치는 photon energy를 나타내며 유기물에서의 HOMO 준위와 LUMO 준위간의 밴드갭을 나타낸다. 4시간 이상으로 열처리를 지속할 경우에 밴드갭이 커지는 쪽으로 shift되고 있으며 그림 4에 열처리 지속시간에 따른 밴드갭의 변화 추이를 나타내었다. 열처리를 하지 않은 경우와 150 °C에서 3시간동의 열처리를 할 경우 까지 밴드갭은 동일하게 1.7897eV로 유지되었다. 그러나 반사계수가 작아지는 4시간 열처리 박막의 경우는 에너지 밴드갭이 1.79484로 증가하였다. 반도체의 경우 에너지 밴드갭은 전자가 물질의 전기전도에 참여하지 않는 원자가띠(valence band)에서 전도에 참여하는 전도띠(conduction band)로 전이하기 위해서 필요한 에너지의 크기를 의미하며 따라서 밴드갭의 변화는 박막의 전도도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.[13] 따라서 HOMO 준위와 LUMO 준위 간의 밴드갭의 증가는 전기전도도가 감소하는 경향과도 일치함을 알 수 있다.

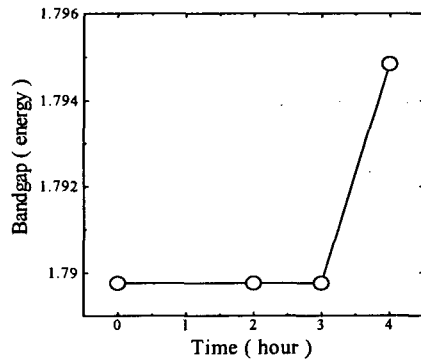


그림 4. 기판 열처리 시간에 따른 밴드갭 에너지의 변화.

Fig 4. Changes of energy bandgap due to heat treatment time.

마이크로파 반사 계수 측정을 통한 전도도 특성 변화 및 UV 흡수도에서의 energy gap의 변화는 기판 열처리 지속 시간에 따른 박막의 표면 Image 와도 관련이 있을 것이다. 그림 5 에 기판의 열처리 시간을 달리한 각각의 박막에 대해 배율이 12,000 배인 SEM Image를 제시하였다. 상온에서 정확한 경우에 grain은 한가지 방향으로만 성장하지 않고 대체로 기판위에서 임의의 방향으로 성장하였다. 이에 비해 박막 형성시 150 °C로 후열처리를 할 경우 grain은 기판에 수직인 방향으로 성장하기 시작하며 열처리

시간이 오래 지속될수록 박막 표면에 수직으로 성장한 grain은 증가하는 경향을 보인다. grain의 성장 방향이 마이크로파의 반사계수 측정시 tip의 방향과 일치할 경우에 샘플의 전도도가 증가함을 이미 보고하였다.[14] 그러나 sem 사진을 통해 볼때 CuPc 박막의 전기전도도가 기판에 수직으로 성장하는 grain의 양과 정확히 비례하지는 않음을 알 수 있다. 2시간 열처리를 한 경우에 가장 증가하였으며 그 이후에는 오히려 감소함을 알 수 있었다. 이러한 경향을 통해 반사계수 측정을 통한 전기 전도도는 grain의 성장 방향뿐만 아니라 UV 흡수도를 통해 제시한 HOMO 준위와 LUMO 준위에 대한 에너지 밴드의 변화와도 밀접한 관계가 있음을 보여준다.

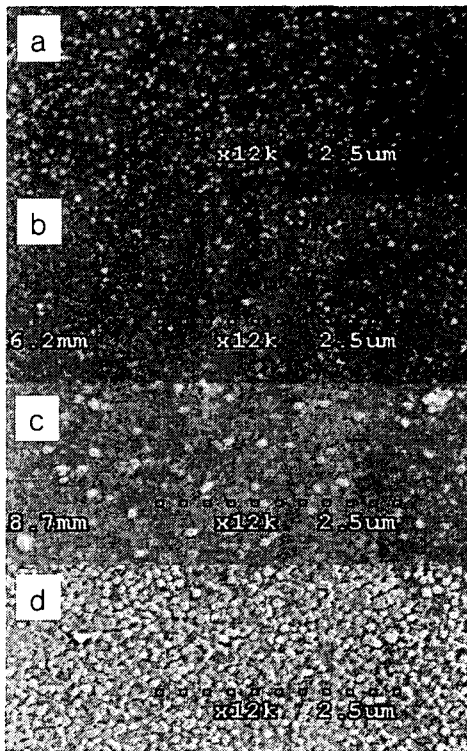


그림 5. 150 °C에서 기판 열처리 시간에 따른 CuPc 박막의 SEM Image; (a) 상온 증착 (b) 2시간 (c) 3시간 (d) 4시간.

Fig. 5. SEM Images of CuPc thin films due to different annealing hour at temperature 150°C; (a) ,(b) 2 hour, (c) 3 hour (d) 4 hour.

4. 결론

CuPc 박막의 증착시 150°C의 온도에서 열처리 시간을 각각 2, 3, 4 시간으로 달리한 경우와 열처리

않은 경우로 나누어 박막을 제작하고 근접장 하에서 박막과의 거리를 유지하면서 마이크로파의 반사계수 측정을 통해 박막의 전기전도도를 평가하였다. 마이크로파 반사계수를 통한 전기전도도의 특성에 대한 평가는 박막의 표면 특성이나 에너지 밴드구조의 변화와 관련지어 연구하였다.

마이크로파 반사계수를 통한 전도도 측정에서 2시간 동안 열처리 한 경우에 대해 가장 좋은 전도도 특성을 나타내었다. UV 흡수도를 통해 측정한 밴드갭 에너지가 증가하면 CuPc 박막의 전도도가 감소하였다. sem 사진을 통해서 150°C에서 후열처리할 경우 박막 표면에서 grain이 기판에 원통형으로 수직하게 성장하는 것을 관측하였다. 그러나 기판에 원통형으로 수직하게 성장하는 grain의 양과 전도도 증가가 비례 관계에 있지 않음을 알 수 있었다.

5. 감사의 글

이 논문은 2002년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-015-CS0018)

참고 문헌

- [1] Q. Huang, J. Cui, J. G. C. Veinot, H. Yan and Tobin J. Marks, "Realization of high-efficiency/high-luminance small-molecule organic light-emitting diodes: synergistic effects of siloxane anode function functionalization/hole-injection layers, and hole/exciton-blocking/electron-transport layers", *Appl. Phys. Lett.* Vol 82, 331, (2003)
- [2] W. J. Leem Y. K. Fang, H. C. Chiang, S.F. Ting, and J-J.Ho, "Dramatic improving luminous efficiency of organic light emitting diodes under low driving current using nitrogen doped hole transporter", *Solid-State Electronics*, Vol 47, 1127,(2003)
- [3] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, "White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 75, No 7, p.888, (1999)
- [4] 박구범, 조기선 이덕출, "프탈로시아닌계 광전도성 유기박막의 제조에 관한 연구", *한국전기전자재료학회논문지*, 7 권, 5 호, p 409, 1994.
- [5] 임은주, 이기진, 한우미, "정공 주입층 Copper(II)-phthalocyanine의 결정 변화에 따른 유기발광소자의 발광특성연구", *한국전기전자재료학회논문지*, 16 권, 2 호, p. 113, February 2003.
- [6] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell". *Appl. Phys. Lett.* Vol 48, 183, (1986)

- [7] Yuh-Lang Lee, Wen-Ching Tsai, Jer-Ru Maa, "Effect of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films", Appl. Surf. Sci. 173 (2001) 352-361
- [8] J. E, S. Kim, E. Lim, K. Lee, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", Appl. Surf. Sci. 205, 274 (2003).
- [9] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine", Appl. Phys. Lett. 69, 3066 (1996)
- [10] M. Kim, S. Kim, . Kim, and K. Lee, "Tip-sample distance control for near-field scanning microwave microscope", Rev. Sci. Instrum. Vol. 74, No. 8, p. 3675 (2003).
- [11] J. Kim, and K .Lee, "Near-field scanning microwave microscope using a dielectric resonator", Appl, Phys. Lett. 83, 1026 (2003).
- [12] J. Kim, M. Kim, and K. Lee, "Improving images from a near-field scanning microwave microscope using a hybrid probe", Appl. Phys. Lett. 83, No 4, p. 28 (2003)
- [13] BEN G. STREETMAN, Solid State Electronic Devices, (Prentice Hall International Editions, 1995)
- [14] 박미화, 유현준, 이기진, "결정 성장 조건에 따른 copper(II)-phthalocyanine 박막의 전기전도도 특성", 2004 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 p. 132, 2004