

# 열진공증착기술에 의해 형성된 copper(II) phthalocyanine(Cu-Pc) 박막의 열처리 조건에 따른 결정성장 방향특성 연구

김 미정<sup>1</sup>, 강 상백, 채 영안, 오 동훈, 윤 창선, 이 기진<sup>2</sup>, 김 진태<sup>3</sup>, 홍 승수<sup>4</sup>, 임 인태<sup>5</sup>, 이 규찬<sup>6</sup>, 홍 기성<sup>7</sup>, 차 덕준  
군산대학교 물리학과, <sup>1</sup>서강대학교 물리학과, <sup>2</sup>표준과학연구원 진공센터,

## Directional copper(II) phthalocyanine(Cu-Pc) thin films with thermal conditions by thermal evaporation deposition technique

Mijung Kim<sup>1</sup>, Sangbaek Kang, Youngan Chae, Donghoon Oh, Chang-Sun Yoon, Kiejin Lee<sup>2</sup>, Jin-Tae Kim<sup>3</sup>, Seung-Soo Hong<sup>4</sup>, In-Tea Lim<sup>5</sup>, K.C. Lee<sup>6</sup>, K.S. Hong<sup>7</sup>, Deokjoon Cha  
Physics Dept. Kunsan National Univ., Physics Dept. <sup>1</sup>Sogang Univ., Vacuum Center <sup>2</sup>Korea Research Institute of Standard and Science

**Abstract** : Cu-Pc유기물 반도체를 열 진공증착기술로 유리기판위에 40 nm 두께로 적층하였다. 상온에서 적층한 박막과 상온에서 적층한 후 250℃ 이상의 온도로 후열 처리한 박막과 박막 적층 시 기판의 온도를 250℃로 고정하여 적층한 박막들을 상호 비교 분석 하였다. 적층된 Cu-Pc의 박막의 온도조건에 따라 X-ray diffraction(XRD)의 결정 특성이  $\alpha$ -phase와  $\beta$ -phase로 뚜렷이 구분되었으며, 자외선-가시광선 영역의 광 흡수도(UV-visible absorption spectra)와 field emission scanning electron microscopy(FE SEM)를 이용하여 결정성장 방향 및 표면 특성 변화를 비교 조사하였다.

**Key Words** : Cu-Pc (copper-phthalocyanine), thermal evaporation deposition

### 1. 서 론

유기물들(Organic materials)은 미래의 광학적, 전기적인 장치 및 정보처리 system에 응용될 수 있는 매우 유망한 물질중의 하나이다. 이러한 유기물들(Organic materials)의 반도체적인 특성은 1948년에 처음 발견되어 유기물 다이오드 및 유기물 트랜지스터 등 최근 유기물을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 유기물 중 하나인 Cu-Pc (Copper- Phthalocyanine)는 일반적으로 P-type 반도체적 특성을 가지고 있으며 화학적으로나 열적으로 매우 안정되어 사용가치가 뛰어난 것으로 보고 있다.

그러나 아직까지 Cu-Pc 박막의 결정성장 구조 및 흡수 특성과 전기적특성에 대해 확실한 규명이 되어 있지 않아 이에 대한 자세한 연구가 필요 하다.

본 연구에서는 Cu-Pc 박막을 thermal evaporation deposition 기술을 이용하여 유리기판 위에 성장시키고, 유리 기판 가열 조건의 변화에 따른 Cu-Pc 박막의 특성을 연구하였다. XRD(X-ray diffraction)를 통하여 박막에 대한 결정 구조를 조사하였고, 자외선-가시광선 영역의 광 흡수도(UV-visible absorption spectra) 측정 및 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 통해 표면 상태와 결정성장 방향등의 형성 구조에 대해 알아보았다.

### 2. 실험

#### 2-1 제작과정

[교신저자1] djcha@kunsan.ac.kr  
[교신저자2] kimjt@kriss.re.kr

Cu-Pc 박막 성장에 사용된 시약은 Copper(II) Phthalocyanine ( $\beta$ -phase) 분말 이다. 열 진공 증착 (Thermal evaporation deposition)기술을 이용하여 Cu-Pc 박막을 성장 시켰다.

본 실험에서는 Cu-Pc 박막을 형성하기 위해 유리 기판을 아세톤과 알코올, 증류수 순으로 초음파 세척을 각각 30분간 행한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시켜 사용하였다. 건조된 1×1 cm<sup>2</sup> 면적의 기판을 thickness monitor (TM 400-Maxtek)로 두께를 조절하면서 40 nm로 적층 하였다. 이와 같이 유리 기판 가열 조건의 변화에 따라 제작된 박막의 결정화방향 및 grain size를 비교하도록 했다.

#### 2-2 측정

열 진공 증착에 의해 형성된 Cu-Pc 박막에 대한 결정 구조를 조사하기 위해서 X-ray diffractometer (PANalytical, X'pert Pro MPD)로 2 $\theta$  가 5-55° 범위에서 조사되었으며 표면 상태를 조사하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (Hitachi, S-4800)으로 관찰하였다. 자외선-가시광선 영역에서 광 흡수도(UV-visible absorption spectra)를 300 nm~850 nm 범위의 파장을 측정 하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1 Cu-Pc/Glass 박막의 표면 XRD사진

그림 1은 기판을 가열하는 방식에 따라 증착한 경우의 패턴들을 비교한 것이다.

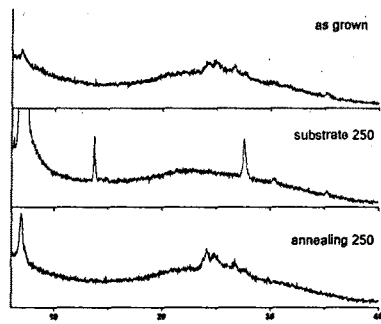


그림 1. Cu-Pc/Glass 박막의 XRD 패턴

그림 1에서 알 수 있듯이 상온에서의 박막은  $\alpha$ -phase 과  $\beta$ -phase monoclinic 구조가 혼재하고 있는 것을 알 수 있으며, (200), (111), (112), (312), (313) 면이 나타나는 것을 알 수 있다. 기판의 온도를 250 °C 이상으로 고정하여 적층한 박막에 대해서는  $\beta$ -phase 의 피크가 나타나지만 상온에서 적층한 후 250 °C 이상의 온도로 후열 처리한 박막은  $\alpha$ -phase 만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리 방식에 따라 결정 성장이 다르다는 것을 알 수 있다.

### 3-2 Cu-Pc/Glass 박막 표면의 FE-SEM사진

그림 2는 FE-SEM을 이용하여 7만 배 확대한 Cu-Pc/Glass 표면으로 상온에서 적층한 후 250 °C 이상의 온도로 후열 처리한 박막과 기판의 온도를 250 °C 이상으로 고정하여 적층한 박막에 대해 박막의 표면 상태를 상온에서 적층한 박막과 비교하여 보여주고 있다.



(a) as grown  
(b) substrate heating 250°C  
(c) annealing 250°C

그림 2. Cu-Pc/Glass 박막의 표면 FE-SEM사진

그림 2에서 보는 바와 같이 상온상태의 박막(as grown)에서 기판의 열처리 방식에 따라  $\beta$ -phase 의 구조적 특성을 가지는 substrate 250 °C와  $\alpha$ -phase 의 구조적 특성을 가지는 annealing 250 °C의 모습을 볼 수 있다. 기판의 열처리 방식에 따라 구조적 특성은 다르지만, 열처리 하는 방식에 따라 표면 grain의 균질도가 크게 증가함을 확인할 수 있었고, 상온상태보다 열처리한 Cu-Pc/Glass 박막의 grain들이 비교적 일정한 크기와 모양을 가지고 균일하게 증착되었음을 보였다.

### 3-3 Cu-Pc/Glass 박막의 광 흡수도

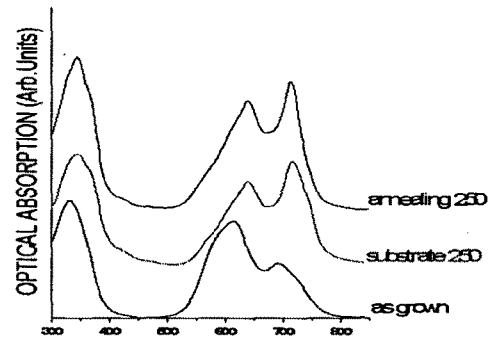


그림 3. Cu-Pc/Glass 박막의 광 흡수도

그림 3은 기판을 가열하는 방식에 따라 자외선-가시광선 영역의 광 흡수도를 측정된 것이다. 장파장 쪽의 peak가 as grown 상태에 비하여 열처리한 상태에서 흡수가 증가함을 알 수 있었다. 500 nm ~ 650 nm 의 peak는 열처리한 경우 장파장 쪽으로 shift함을 알 수 있어 as grown 상태에서 전후 열처리를 가하면 상전이 형상이 일어남을 알 수 있다.

## 4. 결론

균일한 표면과 면적의 박막을 제조하기 위해 Cu-Pc 박막을 유리 위에 Thermal evaporation deposition 방법으로 성장시켰다. annealing 및 substrate의 온도조건에 관하여 XRD, FE-SEM, UV-VIS의 측정을 통해 표면의 거칠기, grain 형태, 결정성을 조사하였다. 본 연구에서는 상온에서 적층한 Cu-Pc 박막을 250 °C에서 후열 처리한 박막과 유리 기판의 온도를 250 °C에 고정하여 성장한 박막을 비교하였다. 상온에서 적층한 후 250 °C에서 후열 처리하여 증착한 박막은 5-7 nm 크기의 직각 기둥형태로  $\alpha$ -phase의 구조로 기판의 면과 수직 방향으로 성장하였으며, 유리 기판의 온도를 250 °C로 고정하여 증착한 Cu-Pc 박막은  $\beta$ -phase 로 기판의 면에 수평 방향으로 성장함을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] J. M. Assour, J. Phys. Chem. 69, 2295, 1965.
- [2] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Woll, and S. Chiang, Phys. Rev. Letts., 62, 171 (1989).
- [3] M. T. Robinson and G. E. Klein, J. Am. Chem. Soc., 74, 6294 (1952).
- [4] O. Berger, W. J. Fischer, J. Mat. Sci. 11 p.331 (2000).
- [5] A. W. Snow and W. R. Barger, in "Phthalocyanine. Properties and Applications"(VCH, New York) p.362 (1989).
- [6] Jungyoon E, Summi Kim, Eunju Lim, Deokjoon Cha, Barry Friedman, Appl. Surf. Sci. 254(2008) 2458
- [7] S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 74, 670-672 (1999).