

논문 97-6-5-09

## Si 기판위에 열증착법으로 제조한 copper phthalocyanine(CuPc) 박막의 구조 및 광전특성

이 혜 연\*, 정 중 현\*\*, 이 종 규\*\*

### Structural and photoelectrical properties of copper phthalocyanine(CuPc) thin film on Si substrate by thermal evaporation

Hea-yeon Lee\*, Jung-hyun Jeong\*\* and Jong-Kyu Lee\*\*

#### 요 약

기판온도 300 °C에서 열증착법에 의해 p형 <100> Si 기판위에 CuPc(Copper Phthalocyanine) 결정 박막을 증착하였다. X선 회절분석으로부터 CuPc 박막은 a-축 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. CuPc분자들이 기판면위에 수직인 CuPc/Si박막의 광전특성을 조사하기 위하여 수직방향의 전류-전압 (I-V) 특성을 기판 Si의 특성과 비교 관찰하였다. 저항성 접촉을 위해 기판인 p형 Si위에 전극으로 Au를 증착시켰다. Au/Si 접합에 빛을 조사한 결과 전류는 증가하지만 광기전력효과는 관찰되지 않았다. p형 반도체인 CuPc 박막과 기판 p-Si의 접합은 장벽을 형성하지 않기 때문에 빛을 조사하지 않았을 때의 I-V 특성은 저항성을 나타낸다. 빛을 조사하였을 때 CuPc/Si 접합의 증가된 광전류는 Si 웨이퍼보다 현저하게 큰 것을 알 수 있다. 따라서 CuPc층이 600 nm파장에서의 붉은 빛을 현저하게 흡수하여 광전류에 기여하는 다량의 광캐리어를 형성함을 알 수 있다. CuPc/Si 박막은  $J_{sc}$  (short-circuit photocurrent) 4.29 mA/cm<sup>2</sup>와  $V_{oc}$  (open circuit photovoltage) 12 mV의 광기전력 특성을 보여준다.

#### abstract

The crystallized CuPc(copper phthalocyanine) film on a p-type <100> Si substrate is prepared at the substrate temperature of 300 °C by thermal evaporation. X-ray diffraction analysis showed the CuPc film to have a-axis oriented structure.

For the measurement of photovoltaic characteristics of the CuPc/Si film and the Si substrate, a transverse current-voltage (I-V) curve is observed. In the dark, the Au/Si junction is shown to be ohmic contact. However, under illumination, a photovoltaic effect is not observed. The I-V curve in the dark indicates that the CuPc film on Si may form an ohmic contact. Since the CuPc film is a p-type semiconductor, the CuPc/p-Si junction has no barrier at the interface. Under illumination, the CuPc/Si junction shows a large photocurrent comparing with that of the wafer. The result indicates that the CuPc layer plays an important role in the photocarrier generation under red illumination (600 nm). The CuPc/Si film shows the photovoltaic characteristics with a short-circuit photocurrent ( $J_{sc}$ ) of 4.29 mA/cm<sup>2</sup> and an open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 12 mV.

\* 부경대학교 자연과학대학 화학과 (Pukyong Nat'l Univ., College of Natural Sciences, Department of Chemistry)

\*\* 부경대학교 자연과학대학 물리학과 (Pukyong Nat'l Univ., College of Natural Sciences, Department of Physics)  
<접수일자 : 1997년 5월 29일>

#### I. 서 론

무기물질은 일반적으로 원자나 이온의 주기적인 배열로부터 형성된 결정격자를 보유하여 이에 의해 고유한 물성을 나타낸다. 유기물질은 주로 Van der Waals

힘에 의해 결정을 형성하기 때문에 분자적 개성이 강한 특성을 가진다. 유기물질을 이용한 분자소자는 합성 그리고 설계에 있어서 자유도가 높고 무기물질에서는 얻어지지 않는 기능을 보유하고 있지만, 일반적으로 유기반도체는 분자간의 궤도 중첩이 작아 전기전도도가 낮다. 여기서 높은 캐리어 이동도를 가진 안정한 무기물질과 고유의 흡수 스펙트럼을 가진 유기분자와의 적층에 의해, 개개의 물질 특성뿐만 아니라 물질간의 계면 특성을 이용한 새로운 광전변환소자의 개발을 기대할 수 있다. 이러한 관점에서부터 최근, 신소재 연구로서 유기/무기 인공 초격자(적층박막)의 연구가 주목받고 있다.[1-10] 그러나 무기막은 보통 높은 결정화 온도가 필요하여 적층성장을 할 때 유기물의 열적 안정성이 문제로 대두된다. 또한 유기/무기 적층박막의 광전변환특성을 생각하기 위해서는 먼저 단일막의 구조 및 전자구조의 이해가 중요하다. 따라서 본 연구에서는 유기/무기 초격자연구의 첫단계로, 무기물질과의 적층 구성에 적당한 copper phthalocyanine (CuPc) 박막을 제작하고, CuPc가 분해되지 않고 결정성의 박막으로 성장할 수 있는 가장 높은 온도에서 결정화된 CuPc 박막의 광전특성을 관찰하고자 한다. CuPc는 유기반도체로 단결정상태의 경우 가시영역에서 광전특성이 연구되어져 있고,[12,13] 비교적 높은 온도까지도 안정한 것 [11]으로 알려져 있다. 한편, CuPc의 전자구조 이해를 위해 에너지 밴드 다이어그램을 만들어 접촉계면에서의 밴드의 굴곡을 기초로 한 전자구조의 변화를 토의하고, 실험적으로 전류-전압특성을 측정하여 광기전력 효과를 규명하고자 한다.

## II. 실험

그림 1은 CuPc 분자의 구조를 나타낸다. CuPc 박막은 그림 2에 나타낸 열증착법으로 진공도  $1 \times 10^{-6}$  Torr에서 성장시켰다. 기판은 p형 <100> Si를 사용하였다. CuPc 박막을 증착시키기 전에 Si 웨이퍼 표면의 자연산화막을 제거하기 위하여 묽은 HF 용액으로 에칭하였다. CuPc 분말은 유리 진공시스템 ( $1 \times 10^{-4}$  Torr)에서 400 °C의 온도로 정제하였다. 증착시 기판온도는 300 °C였다. 제조된 박막의 두께는 약 100 nm였으며, 이 때 박막의 성장속도는 약 0.1 nm/sec였다. 성장시킨 박막의 결정구조는  $\text{CuK}\alpha$  (1.5418Å) 파장의 XRD (x-ray diffraction)분석에 의해 조사하였다.

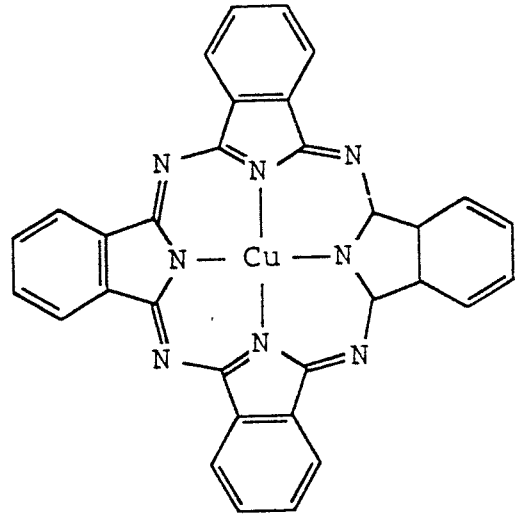


그림 1. copper phthalocyanine 분자의 구조도  
Fig. 1. Molecular structure of copper phthalocyanine

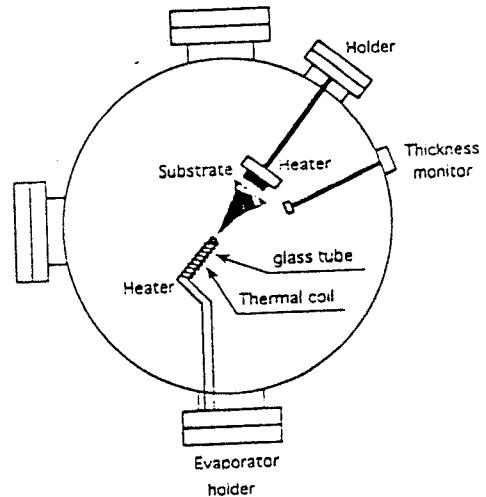


그림 2. 열증착 실험장치  
Fig. 2. Experimental apparatus of thermal vacuum evaporation

CuPc/Si 박막의 광전특성을 관찰하기 위하여 그림 3(a), 3(b)와 같이 Au/Si, Au/CuPc/Si 접합을 형성하였다. 저항성 접촉을 형성하기 위하여 Au 전극을 Si 기판과 CuPc 박막 표면 위에 증착시켰다. 이러한 CuPc/Si 접합에 대한 전류-전압 (I-V) 특성은 빛을 조사하지 않았을 때와 빛을 조사하였을 때를 측정하였다. 측정방

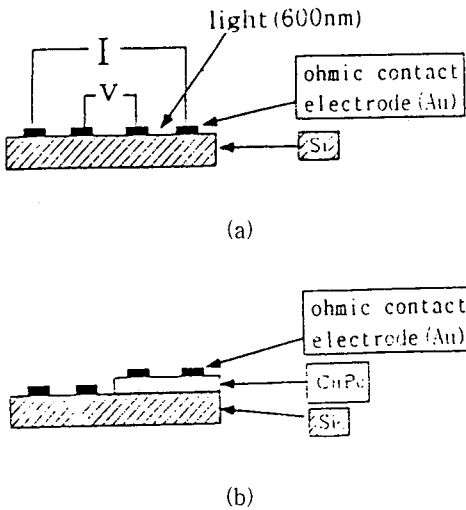


그림 3. 수직방향의 광전특성 관찰을 위한 다이오드 구조 : (a) Au/Si 접합, (b) CuPc/Si 접합  
 Fig. 3. Schematic diode structures for photoelectric properties in the transverse direction : (a) Au/Si ohmic junction, (b) CuPc/Si junction

법은 4단자법으로 행하였다. 광전특성은 Xe 램프를 사용하여 600 nm cutoff 필터와 함께 빛의 최대 강도가 160 mW/cm<sup>2</sup>로 되도록 하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Si 기판위에 증착한 CuPc 박막의 구조

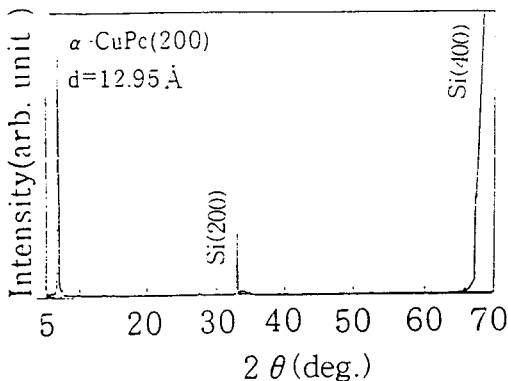


그림 4. 기판온도 300℃에서 기판 <100> Si 위에 성장시킨 CuPc 박막의 XRD 패턴  
 Fig. 4. XRD pattern of CuPc thin film on <100> Si at substrate temperature of 300℃

그림 4는 기판 온도 300℃에서 <100> Si 기판 위에 성장시킨 CuPc 박막의 XRD 패턴이다. XRD 결과, 면간 거리 12.93 Å에 대응하는  $2\theta = 6.8^\circ$  에서 하나만의 피크가 관찰된다. 이 피크는  $\alpha$ -CuPc(200)면을 지향함으로써 CuPc 박막은 a 축 방향으로 성장하였음을 알 수 있다. 이것은 그림 5에서 보여주는 것 처럼 CuPc 분자들이 기판면위에 수직으로 배향하고 있음을 가르킨다. 즉, CuPc 박막은 300℃에서도 분해되지 않고  $\alpha$ 형 구조로 결정화되어 있는 것을 알 수 있다. 기판온도 300℃ 이상에서는 CuPc 박막이 분해되어 결정성 박막을 얻을 수 없었다.

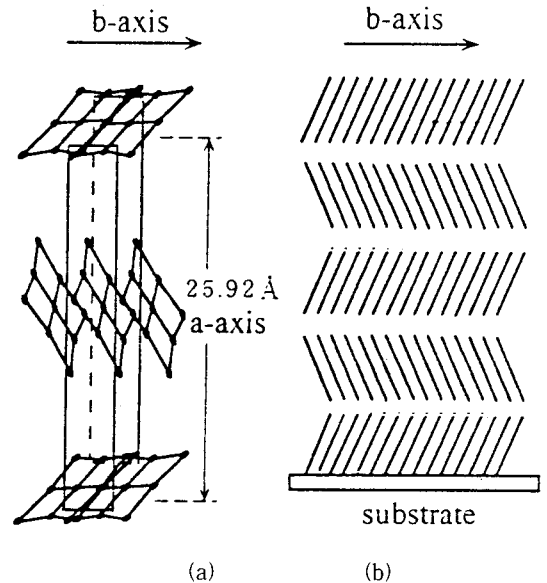


그림 5. Si 기판위의 CuPc 분자의 성장 구조 모식도 : (a) ab 관측에서 격자정수 a=25.92Å, b=3.79Å, c=23.92Å인 평면분자  $\alpha$ -CuPc의 격자 모형, (b) 기판 표면위의 CuPc 박막의 분자 배열

Fig. 5. Schematic growth mode of CuPc molecules on Si substrate : (a) Lattice projection model for a square molecules as  $\alpha$ -CuPc with lattice constants of a=25.92Å, b=3.79Å, and c=23.92Å in the ab projection, (b) Molecular arrangements in CuPc film on surface

2. CuPc 박막의 광전특성

기판온도 300℃에서 p형 Si 기판위에 증착된 CuPc 박막 계면에서의 광전특성을 조사하기 위하여 수직방향의 전류-전압(I-V) 특성을 Si 기판의 광전특성과 비교 관찰하였다. 그림 6(a), 6(b)는 기판 p-Si과 전극

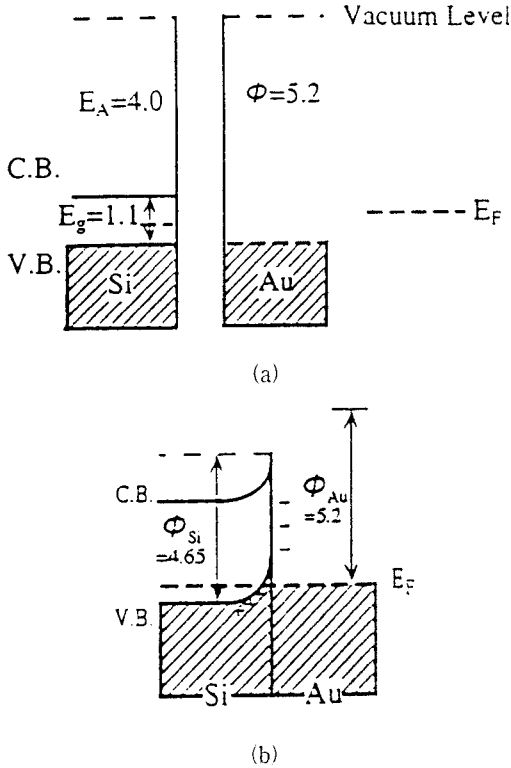


그림 6. p형 반도체인 Si(일함수 4.65 eV)과 전극 Au(일함수 5.2 eV)와의 에너지 밴드 다이어그램. Si와 Au의 일함수는 Au/Si 접합에서 저항성 접합을 제공한다: (a) 접합전 (b) 접합 후

Fig. 6. The energy band diagram between p-type Si(work function: 4.65eV) as a substrate and Au(work function : 5.2 eV) as an electrode. The work functions of Si and Au provided an ohmic contact : (a) before contact, (b) after contact

Au의 접합 전후의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다. p-Si은 에너지 밴드갭이 1.1 eV, 일함수가 4.65 eV이고, Au는 일함수가 5.2 eV이다. Au/Si 접합의 경우 전류는 순전압, 역전압의 두 방향으로 갈 것으로 예측된다. 왜냐하면 이 접합은 저항성 접촉으로 그림 6(b)에서 보여 주듯이 전류의 흐름은 계면의 특성에 의존하는 것이 아니라 단지 조성물질의 저항에만 의존하기 때문이다. 사용된 Si의 저항은 Hall 계수 측정에 의해 10 Ω-cm로 측정되었다. 그림 7은 Au/Si 접합에서 빛을 조사하지 않았을 때(a)와 빛을 조사하였을 때

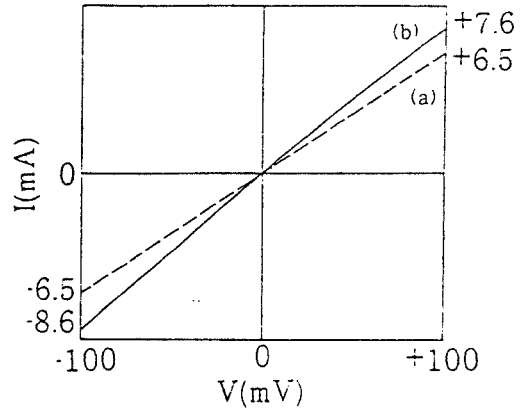


그림 7. 수직방향에서의 Au/Si 접합의 전류-전압 특성 : (a) 빛을 조사하지 않았을 때(-----), (b) 빛을 조사하였을 때(———)

Fig. 7. Current-voltage(I-V) characteristics in the transverse direction of the Au/Si junction : (a) in the dark(-----) and (b) under red light illumination(———)

(b)의 수직방향의 I-V 특성이다. I-V 측정에서 순전압, 역전압은 Si의 전압을 기준으로 하였다. 빛을 조사하지 않았을 때의 I-V 특성은 Au 전극과 p-Si과의 접합이 저항성 접촉임을 보여준다. 반면, 빛을 조사한 경우 전류는 증가하였지만 광기전력 효과는 관찰되지 않았다. 증가된 전류는 단지 장벽이 없는 저항성 접촉에 기인한 것이라 생각된다. 즉, 밴드 갭이 1.1 eV인 Si에 2 eV의 빛을 조사하면 반도체의 에너지 갭에 생성된 포톤이 광캐리어를 생성하여 이로 인해 광전류는 증가하게 되지만 광기전력 효과는 보이지 않는다. 따라서 Au/Si 접합은 전극으로서만 사용되었음을 알 수 있다.

CuPc 박막과 p-Si 접합의 에너지 밴드 다이어그램을 그림 8(a), (b)에서 보여주고 있다. CuPc는 에너지 밴드갭이 2.0 eV, 일함수가 4.7 eV[14,15]이다. CuPc 박막의 I-V 측정은 대기중에서 행하였다. 대기중에서는 O<sub>2</sub> 불순물들이 CuPc내에 전자수용체로서의 역할을 하기 때문에 CuPc는 p형 반도체를 형성한다.[13] 따라서 p-CuPc/p-Si 접합은 그림 8(a)의 에너지 밴드 다이어그램에서 보여 주듯이 계면에 장벽을 형성하지 않는다. 그림 9는 Au/CuPc/Si 접합의 빛을 조사하지 않았을 때 (a)와 빛을 조사하였을 때(b)의 수직방향의 I-V 특성이다. 빛을 조사하지 않았을 때의 CuPc/Si 박막의 I-V 특성은 저항성 접촉을 나타낸다. CuPc 박막의 전류는

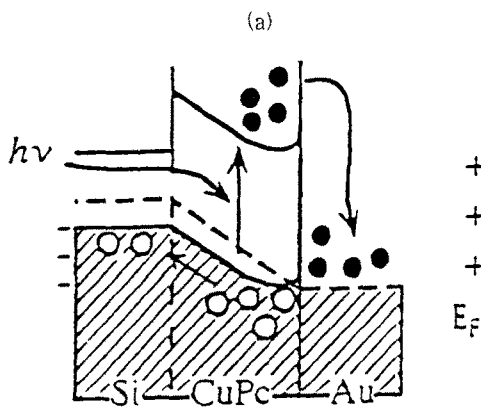
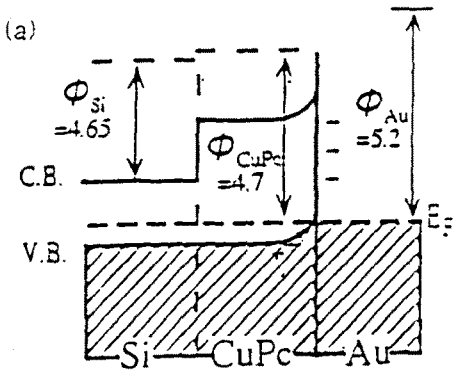


그림 8. CuPc/Si 접합(p형 반도체인 CuPc의 일함수는 4.7 eV): (a) 접합 후, (b) 빛을 조사하였을 때와 전압을 가하였을 때

Fig. 8. The energy-level diagram for the CuPc/Si junction(work function of p-type CuPc is 4.7 eV) : (a) after contact and (b) under illumination and applied voltage

Si 경우의 값보다 적은 것을 볼 수 있다. 이것은 CuPc 박막의 높은 저항에서 비롯됨을 가르킨다. 반면 빛을 조사하였을 때의 CuPc/Si 접합의 광전류는 동일 조건(전극 크기, 빛의 강도) 아래에서의 Si 웨이퍼보다 현저하게 큰 것을 알 수 있다. 이것은 그림 8(b)에서 보여 주듯이 CuPc 층이 600 nm 파장 (2 eV)에서의 붉은 빛을 현저하게 흡수하여 광전류에 기여하는 다량의 광캐리어를 형성하기 때문이다. CuPc/Si 접합은  $J_{sc}$ (short-circuit photocurrent)  $4.29 \text{ mA/cm}^2$ 와  $V_{oc}$ (open circuit photovoltage) 12 mV의 광기전력 특성을 보여준다.

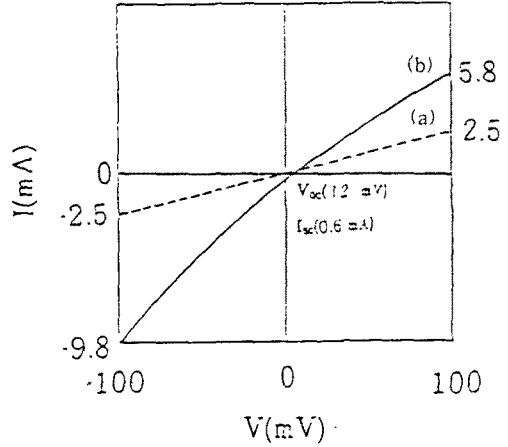


그림 9. 수직방향에서의 CuPc/Si 접합의 전류-전압 특성: (a) 빛을 조사하지 않았을 때 (-----), (b) 빛을 조사하였을 때(——)

Fig. 9. I-V characteristics in the transverse direction of the CuPc/Si junction : (a) in the dark(-----) and (b) under red light illumination(——)

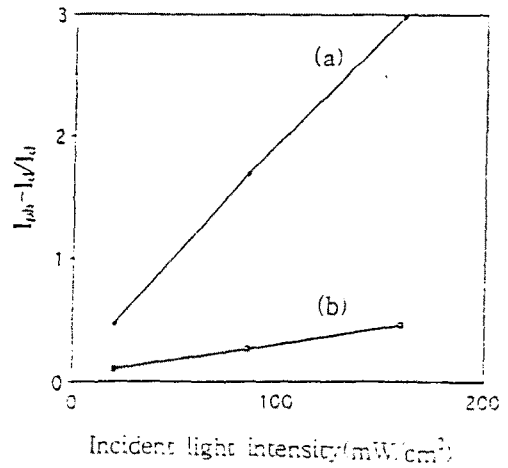


그림 10. CuPc/Si 박막과 Si 기판의 광전류 증가도 : (a) CuPc/Si 박막, (b) Si 기판

Fig. 10. The variation of  $I_{ph} - I_d / I_d$  ( $I_{ph}$ : photocurrent,  $I_d$ : dark current) of (a) CuPc/Si thin film and (b) Si substrate

그림 10에서 보여주듯이 광전류의 크기는 단위 시간당 입사광의 수에 따라 비례한다는 것을 알 수 있다. 또한 빛을 조사하지 않았을 때의 전류에 대한 증가된

광전류의 크기는 Si 기판보다 CuPc/Si 박막에서 훨씬 큰 값을 보여준다. 따라서 CuPc 층이 광캐리어 형성에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

열증착법에 의해 기판온도 300°C에서 p형 <100> Si 웨이퍼상 무기물질과의 적층을 고려한 결정성의 CuPc 박막을 제작하였다. XRD 분석으로부터  $\alpha$ -CuPc(200) 구조가 확인되어 CuPc/Si 박막은 기판면에 수직인 a축 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다.

기판 온도 300°C에서 제작된 CuPc/Si 단일막의 광전특성 관찰을 위한 전류-전압(I-V) 특성실험 결과, CuPc/Si 박막의  $J_{sc}$  및  $V_{oc}$ 은 각각 4.29 mA/cm<sup>2</sup> 및 12 mV였다. 저항성 접촉인 Au 전극과 p-Si과의 접촉의 경우, 빛을 조사하였을 때 전류는 증가하였지만 광기전력효과는 관찰되지 않았는데, 여기서 증가된 전류는 단지 저항성 접촉에서 기인된 것이라 사료된다. 따라서 Au/Si 접합은 전극으로서만 사용되었음을 알 수 있다. p형 반도체인 CuPc와 p-Si과의 I-V 특성은 저항성 특성을 나타낸다. CuPc/Si의 광전류가 Si 기판의 값보다 현저하게 큰 것은 에너지 밴드 다이어그램에서 보여주듯이 CuPc층의 600 nm 파장에서의 특이한 광흡수로 인한 다량의 광캐리어 형성으로부터 기인된 것이라 생각된다.

#### V. 참고 문헌

- [1] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima and W.A.Nevin: Appl. Phys. Lett., vol. 61, pp 2184, 1992
- [2] S. Tokito, J. Sakata and Y. Taga: Appl. Phys. Lett., vol. 64, pp 1353, 1994
- [3] Y. Ohimori, A. Fujii, M. Uchida and K. Yoshino: Appl. Phys. Lett., vol. 62, pp 3250, 1993
- [4] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima, W. A. Nevin, Imanishi and N.Fukada: Proc. The 3rd IUMRS International conf. on Advanced Materials, Tokyo, 15A, pp 667, 1994
- [5] F. F. So, S. R. Forrest, Y. Q. Shi and W. H. Steier: Appl.Phys.Lett., vol. 56, pp 674, 1990
- [6] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, W. A. Nevin, M.Imanishi and N.Fukada: J. Appl. Phys., vol. 75, pp 4055, 1994.
- [7] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta and S. Numat: Phys. Rev. Lett., vol. 71, pp 2098, 1993
- [8] J. Takada: Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, pp 158, 1995
- [9] V. L. Ginzburg and P. N. Levedev: Contemp. Phys., vol. 9, pp 355, 1968.
- [10] B. F. Gruzinov, I. A. Drabkin, Yu. Ya. Eliseeva, E. YaLev and I. V. Nelson: Sov. Phys. Semicond., vol. 13(7), pp 767, 1979
- [11] F. M. Moser and A. L. Thomas: The Phthalocyanine 9CRC, Boca Raton, FL, vol. 1, pp 67, 1983
- [12] A. K. Hassan and R. D. Gould: Int. J. Electronics, vol. 69, pp 11, 1990
- [13] Michel Martin, Jean-Jacques Ansres and Jacques Simon: J. Appl. Phys., vol. 54, pp 2792, 1983
- [14] G. A. Cox and P. C. Knight: J. Phys., vol. C7, pp 146, 1974
- [15] N. N. Usov and V. A. Benderskii: Phys. Status Solid, vol. B37, pp 535, 1970

---

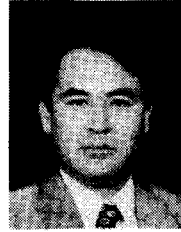
 著 者 紹 介
 

---

**이 혜 연**

1964년 10월 19일 출생. 1987년 부산수산대학교 응용화학과 졸업(이학사), 1990년 부산수산대학교 대학원 응용화학과 졸업(이학석사), 1995년 일본 오오사카대학 이학연구과 무기 및 물리화학전공 졸업

(이학박사), 현재 부경대학교 시간강사. 주관심분야 : 박막 제조 및 공정, 광센서, 광전자소자, 태양전지

**이 종 규**

1957년 10월 10일 출생. 1980년 부산대학교 물리학과 졸업(이학사), 1982년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 1988년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 1986년 10월 - 현재 부경대학교

물리학과 부교수. 주관심분야 : 압전 sensor

**정 중 현**

『센서학회지 제 3권 제 2호』 논문 94-11 참조  
현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 교수