

유기물 Pentacene 박막과 금속 계면에서의 Space Charge 연구

A Study on Space Charge of Organic Pentacene/metal Interface

윤영운¹, Arsen Babajayan¹, 이후능¹, 김승희¹, 이기진^{1,a}
(Youngwoon Yoon¹, Arsen Babajayan¹, Hooneung Lee¹, Songhui Kim¹, and Kiejin Lee^{1,a})

Abstract

Surface potential properties at the interface of pentacene thin films on gold (Au) and aluminum (Al) surfaces were investigated by using a near-field scanning microwave microprobe (NSMM). The surface potential formed across the pentacene film was observed by measuring the microwave reflection coefficient S_{11} and compared with the result of a Kelvin-probe method. The obtained reflection coefficient ΔS_{11} of the pentacene thin films on Al was decreased as the pentacene film thickness increased due to the increased accumulation of negative space charges, while for Au ΔS_{11} was essentially constant.

Key Words : Organic pentacene, Near-field microwave microscope, Kelvin-probe method, Reflection coefficient S_{11} , Surface potential

1. 서 론

최근 유기 박막 트랜지스터 (Organic Thin-Film Transistor : OTFTs) 와 유기 발광 소자 (Organic Light Emitting Devices : OLEDs) 등의 유기물을 이용한 반도체 소자에 대한 관심이 증가하고 있다[1]. Pentacene은 높은 전하 이동도와 전도성을 가지고 있어서 OTFTs, OLEDs 와 photovoltaic cells 등에 응용 가능한 물질이다 [2-4]. Pentacene field effect transistor는 전형적인 p-type semiconductor로서 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와 10^6 이상의 on-off ratio 의 특성을 나타낸다. 현재 박막의 특성을 파악하고 소자의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 연구가 진행되고 있고, 그 중에서도 금속/유기물 계면에서의 반응을 이해하는 것이 매우 중요하게 생각되고 있다.

금속과 유기물간의 계면에서 전기적 특성에 대한 연구가 다양한 방법으로 진행되고 있다[5-8]. 계면에서 전기적인 특성에 대한 연구는 켈빈 프로브(Kelvin probe), 자외선 광전자 분광법 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy : UPS) 등을 이용하여 시료 표면에서의 공간 전하 (space charge) 와 표면 전위 (surface potential) 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 시료를 손상시키거나 진공 상태에서 측정을 해야 하기 때문에 공간 전하를 측정하는데 어려움이 많다. 본 연구에서는 비접촉 비파괴 측정 방법인 근접장 마이크로파 현미경(Near-field Scanning Microwave Microscope; NSMM)을 이용하여 pentacene 박막에 Al 및 Au 전극 계면에서의 표면 전위를 측정하였고 기존의 Kelvin probe 방법에 의한 측정된 결과와 비교 분석 하였다. 현재 OTFTs에 사용되고 있는 두 종류의 금속 기판을 이용하여 pentacene 박막을 제작하였고, 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 마이크로파 반사율 S_{11} 을 측정함으로써 금속 박막과 pentacene 박막의 경계면에 유도되는 공간 전하를 측정하여 박막의 두께 및 금속의 특성과 연계된 연구를 나타내었다.

금속과 유기물 경계면에서 생성되는 공간 전하 특성에 대한 연구는 유기물과 금속 계면간의 접합

1. 서강대학교 물리학과 바이오융합협동과정
(서울시 마포구 신수동 1)

a. Corresponding Author : klee@sogang.ac.kr

접수일자 : 2006. 9. 14

1차 심사 : 2006. 10. 11

심사완료 : 2006. 12. 22

2. 이 론

금속과 유기물 경계면에서 생성되는 공간 전하 특성에 대한 연구는 유기물과 금속 계면간의 접합

에서 에너지 차이에 따른다. 금속과 유기물 또는 금속과 반도체가 접합을 형성하게 되면 페르미 준위가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 전하의 이동이 일어나며 주로 금속과 유기물간의 접합 영역에서 수 나노미터 근처에 전하가 축적되어 표면에 전위를 형성한다. 이렇게 형성된 전위를 표면 전위(surface potential)이라 하고 접합 영역에 축적된 전하를 공간 전하(space charge)라 한다[9]. 계면에 유도되는 전위와 공간 전위에 대한 연구는 고전적인 surface potential method 및 Kelvin probe method가 이용되어 왔다[1-3]. 이러한 측정 방법을 이용하여 기판 금속과 유기물 표면에 대한 전위 차이를 측정함으로써 계면에 유도되는 공간 전하 분포와 유기물 표면에 유도되는 전위에 대해 연구되어져 왔다. 지금까지의 연구 결과에 따르면 표면 전위는 기판의 금속 종류와 계면으로부터의 거리, 즉 기저(base) 금속으로부터의 유기물 층의 위치에 의존하는 것으로 보고되고 있으며 같은 종류의 유기물인 경우 기저에 사용된 금속의 일함수의 크기에 따라서 유도되는 전하의 극성과 전위의 크기가 결정된다고 보고하고 있다[9,10].

금속을 기판으로 하여 유기물 표면에 형성되는 전위를 V_s 로 나타내며 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$V_s = (1 / \epsilon_0 \epsilon_s) \int_0^t \rho(x) dx \quad (1)$$

ϵ_0 는 진공의 유전율(permittivity)이며 ϵ_s 는 진공에 대한 유기물 박막의 상대적인 유전 상수이다. t 는 유기물 박막의 두께, $\rho(x)$ 는 계면으로부터 x 만큼 떨어진 곳에 유도된 전하의 밀도를 나타낸다[10].

식(1)을 t 에 대해 미분하면 유기물에서의 전하 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 금속으로부터의 위치에 따른 전하 분포는 다음과 같이 표현된다[11].

$$\rho(t) = (\epsilon_0 \epsilon_s / t) (d V_s / dt) \quad (2)$$

위 식은 유기물 박막에서의 공간전하 분포를 나타낸다. 금속과 유기물의 계면에 형성되는 표면 전위의 근원은 금속으로부터 유기물로 이동하는 전하와 이로 인해 계면에 형성되는 쌍극자(dipole)이다. 실험적으로 밝혀진 바로는 대부분의 전하는 금속으로부터 수 나노미터 영역에 존재하며 이는 이동한 전하의 침투 깊이(depth of penetration)를 나타내고 있다[9].

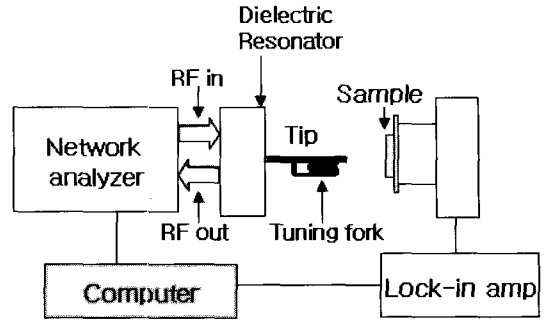


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.

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

3. 실험 장치

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. NSMM의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기(dielectric resonator)를 사용하였고, 또한 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork와 lock-in amplifier를 이용한 feed back system을 사용하였다[12]. 공진기의 공진주파수는 4.4~4.5 GHz 영역의 마이크로파를 사용하였다. NSMM의 반응성을 높이기 위해 50 μ m 직경의 gold tip을 사용하였다[13].

Network analyzer에서 발생한 마이크로파가 유전체 공진기를 지나 팁을 통해 나와 샘플과 상호작용을 하고 이로 인해 유전체 내부의 필드가 변화한다. 이 변화된 값을 Network analyzer가 분석하여 반사계수인 S_{11} 값을 측정하게 된다.

위와 같은 방법으로 마이크로파 반사계수인 S_{11} 값의 변화를 측정하여 공간 전하 발생에 의한 pentacene 박막의 전기적 특성 변화를 조사하였고, 이 결과를 Kelvin probe method로 측정한 결과 값과 비교 분석하였다. 마이크로파 반사계수는 샘플의 임피던스에 의존하므로 이것을 토대로 계면에서 축적된 공간 전하의 증가에 의한 pentacene/Al(or Au) 박막의 impedance 변화를 분석하였다.

Au와 Al 박막을 65 nm의 두께로 슬라이드 글라스 기판 위에 열 증착 방법(Thermal Evaporation Methode)으로 증착하였다. Au와 Al 박막 증착 후 pentacene 박막을 금속의 경우와 마찬가지로

열 증착법으로 증착하여, glass/metal(Au or Al)/pentacene 구조의 소자를 제작하였다. Pentacene은 Tokyo Kasei Kogyo사에서 구입하였고, 금속 박막 위에 증착된 유기물 두께에 따른 변화를 알아보기 위하여 금속 기판 위에 pentacene 박막을 10, 50, 100 nm의 두께로 달리하였다. 진공도는 10^{-4} Pa, 증착 속도는 $0.4 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 일정하게 유지시켰다. pentacene 박막에 형성된 표면 전위를 측정하기 위하여 Kelvin probe (Trek Model 320B) 를 사용하였고 plate detector는 소자와 평행하게 위치시켰다. 측정하는 동안 detector 소자와 수직하게 120 Hz의 주파수로 진동했다. 표면 전위의 측정은 진공에서 진행되었다.

4. 결과 및 고찰

그림 2에 Au 와 Al 전극위에 쌓은 pentacene 박막의 표면 전위 모델을 나타내었다. 그림에서 보듯이 금속 전극의 Fermi level과 pentacene 박막의 surface energy level 때문에 초과된 전하가 금속 전극에서 pentacene 쪽으로 옮겨간다[14].

Pentacene 박막의 두께에 따른 마이크로웨이브 반사계수 S_{11} 의 변화를 그림 3에 나타내었다. 각각 (a) glass substrate, (b) Al/glass 와 (c) 10 nm, (d) 50 nm, (e) 100 nm 두께로 Al 전극 위에 pentacene을 올린 것을 나타내고 있다. 내부에 삽입한 그림은 pentacene/Au 소자의 반사계수 변화를 나타낸다. pentacene의 두께가 증가함에 따라 샘플의 임피던스가 변화하고, 반사계수 S_{11} 의 크기 또한 Al과 Au의 경우 모두 pentacene 박막 두께의 증가에 따라 커짐을 확인할 수 있다. 가장 낮은 경우는 기준점인 glass의 -58.15 dB 이고, 가장 큰 값을 가지는 경우는 100 nm의 pentacene을 올렸을 때였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 명확하게 pentacene 박막의 임피던스의 변화가 마이크로파 반사계수 S_{11} 에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다.

NSMM의 resonance curve의 변화는 두 가지의 메커니즘의 결과로 나타난다. 첫 번째는 probe 와 샘플 간의 전기적 커플링에서 기인한 공진 주파수의 변화이고, 또 다른 하나는 샘플로 인한 전자기적 에너지 손실에 따른 공진기의 반사계수 변화이다. 이 두 가지 메커니즘은 공진기의 섭동에서 기인한다. 공진기의 팁 앞에 샘플을 위치시키게 되면 섭동에 의해서 공진기 내부의 필드 패턴이 흐트러지고, 이것이 공진 주파수와 반사계수의 변화로 나타나는 것이다.

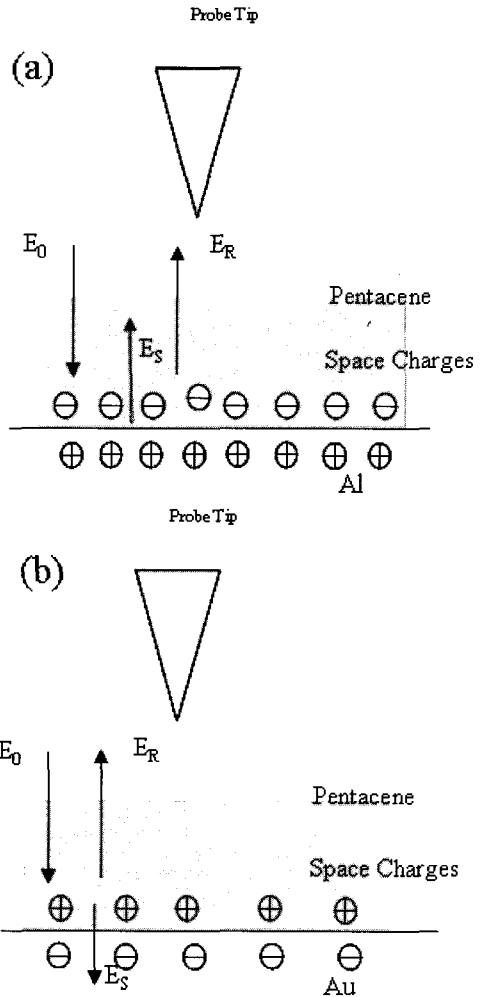


그림 2. Al과 Au 기저 금속으로부터 잉여 전하의 이동을 나타낸 (a) pentacene/Al 과 (b) pentacene/Au 소자의 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of the pentacene/Al and pentacene/Au structures. Excess charges displaced from the base Al and Au electrodes.

두께에 따른 pentacene 박막의 반사계수 S_{11} 의 표현은 standard transmission line 이론을 사용하여 팁과 마이크로파 source 사이에 임피던스 매칭을 생각하면 다음 식으로 유도될 수 있다[15].

$$S_{11} = 20 \log \left| \frac{Z^R - Z_0}{Z^R + Z_0} \right| \quad (3)$$

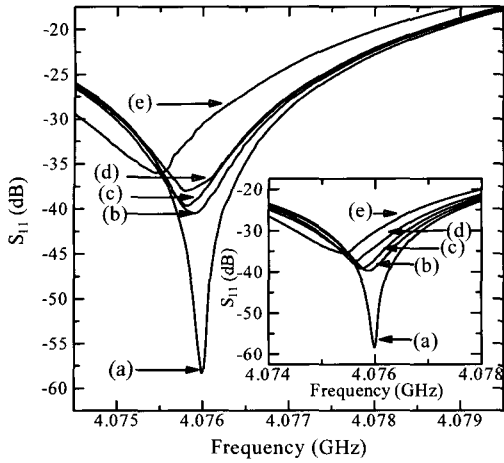


그림 3. pentacene/Al 과 pentacene/Au(삽입한 그림) 소자의 마이크로웨이브 반사계수 S_{11} : (a) glass (b) Al(or Au) 전극 (c) 10 nm pentacene (d) 50 nm (e) 100 nm.

Fig. 3. Microwave reflection coefficients S_{11} of pentacene/Al and pentacene/Au (inset fig.) samples : (a) glass substrate, (b) bare Al electrode, and different pentacene thicknesses of (c) 10 nm, (d) 50 nm, (e) 100 nm.

여기서, Z_0 probe tip의 effective impedance를 나타내며 실험에서는 50 Ω 으로 매칭한다. Z^R 은 glass 기판 위에 증착한 pentacene/metal 소자의 complex impedance의 실수 부분으로 다음과 같다.

$$Z^R = \frac{1 + k_p^2 t_p^2}{Z_g \sigma_m^2 t_m^2} - \frac{k_p t_p}{Z_g Z_p \sigma_m^3 t_m^3} \quad (4)$$

- Z_g : glass 기판의 impedance ($Z_g=169 \Omega$)
- σ_m : 금속의 전도도 ($\sigma_m(\text{Au}) = 4.1 \times 10^7 \text{ S/m}$, $\sigma_m(\text{Al}) = 3.8 \times 10^7 \text{ S/m}$)
- t_m : 금속 층의 두께 (65 nm)
- k_p : pentacene의 wave vector ($k_p=171 \text{ m}^{-1}$ at 4.1 GHz)
- t_p : pentacene 박막의 두께 ($t_p=10, 50, 100 \text{ nm}$)
- Z_p : pentacene의 impedance ($Z_p=190 \Omega$)

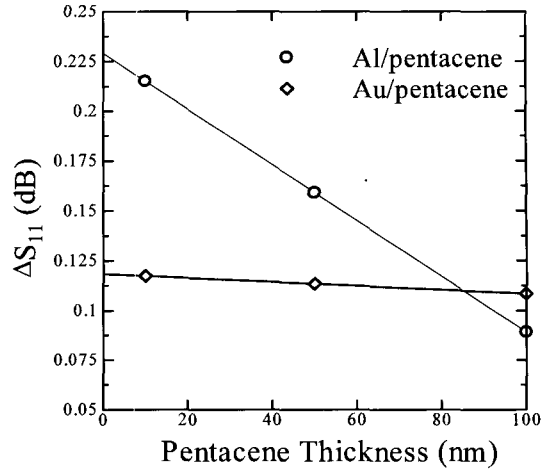


그림 4. 두께에 따른 (a) pentacene/Al 과 (b) pentacene/Au 소자의 반사계수 변화 ΔS_{11} .

Fig. 4. The reflection coefficient changes ΔS_{11} of (a) pentacene/Al and (b) pentacene/Au interfaces depended on the pentacene thickness.

그림 4에 pentacene 두께에 따른 반사계수 S_{11} 의 변화량 ΔS_{11} 을 나타내었다. Pentacene 박막에서 순수한 전하의 효과를 알아보기 위하여 transmission line 이론에 의해 기판 금속의 임피던스를 변화시켜준 것이다[16]. 그림 4에서 보듯이 pentacene/Al 구조의 소자에서는 pentacene 층의 두께가 증가함에 따라 반사계수는 감소하였다. 그러나 pentacene/Au 구조에서는 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 마이크로파 반사 계수 S_{11} 은 입사파와 반사파의 비율로 결정되는데, pentacene 층에서의 표면 전위는 기저 금속 전극에서 pentacene 층으로 들어온 전하에서 기인되는 것으로 사료되며, 반사 계수의 변화는 표면 전위의 변화와 관계가 있다고 가정을 했을 때, 이 현상을 확인하기 위하여 Kelvin-probe 방법으로 표면 전위를 측정해 NSMM의 결과와 비교 검토한 결과를 나타낸 것이다.

그림 5에 Kelvin probe 방법으로 측정된 pentacene 두께에 따른 표면 전위를 나타내었다. pentacene의 두께가 증가함에 따라 pentacene/Al 구조의 소자에서는 negative surface potential이 발견되었지만, pentacene/Au 구조에서는 두께에

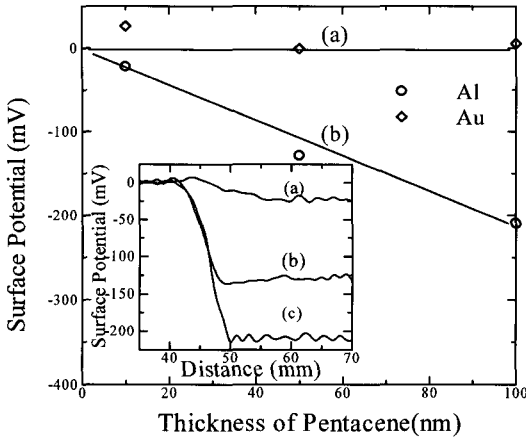


그림 5. Kelvin-probe 방법으로 측정한 (a) pentacene/Au 와 (b) pentacene/Al 소자의 pentacene 두께에 따른 surface potential 변화. 삽입한 그림은 pentacene/Al 소자의 실제 surface potential 값이다. (a) 10 nm, (b) 50 nm, (c) 100 nm.

Fig. 5. The observed surface potential depended on the pentacene thickness for (a) pentacene/Au and (b) pentacene/Al interface measured by Kelvin-probe method. The inset shows the measured surface potential at pentacene/Al interfaces depended the pentacene thicknesses of (1) 10 nm, (b) 50 nm, (c) 100 nm.

따른 변화가 거의 없었다. 이것은 그림 2에 나타낸 바와 같이 잉여 전하가 Al 전극에서 pentacene 박막 쪽으로 이동한 것으로 볼 수가 있다. 표면 전위는 기저 금속 전극의 일함수에 크게 의존하는데, pentacene의 이온화 potential이 Al의 일함수보다 크기 때문에 pentacene/Al 계면에 negative surface potential이 생기게 되는 것이다. pentacene의 이온화 에너지 potential은 4.85 eV이고 Al 과 Au의 일함수는 각각 4.28 eV와 5.10 eV의 값을 가진다 [16]. 전극으로부터 pentacene 층으로 이동한 잉여 전하가 마이크로파 반사계수의 변화에 영향을 주는 것이다.

앞의 식(1)에서 밝힌 것처럼 마이크로파 반사계수 S_{11} 는 입사한 전기장에 대한 반사된 전기장의 크기의 비 ($S_{11} = E_R/E_0$, E_R : 반사파의 전기장 E_0 : 입사파의 전기장)로 나타난다. 기저 금속의 일

함수의 차이로 인해 전자(Al)와 정공(Au)이 금속에서 pentacene 쪽으로 이동하게 되고, Al 과 Au 두 금속에서 각각 -0.57 eV과 0.25 eV의 일함수 편이가 일어난다.

소자의 계면에서 형성된 공간 전하로 인해 변형된 반사계수 S_{11} 은 다음과 같이 주어진다.

$$S_{11}(\text{pentacene}/\text{Al}) = (E_R + E_s^{Al})/E_0$$

$$S_{11}(\text{pentacene}/\text{Au}) = (E_R + E_s^{Au})/E_0$$

여기서 E_s^{Al} 과 E_s^{Au} 는 Al과 Au 전극에서 형성된 공간 전하에 의해 생성된 전기장을 나타낸다. Al의 일함수와 pentacene의 이온화 potential의 차이가 Au의 경우보다 크기 때문에 pentacene/Al 소자에서의 공간 전하가 Au의 경우보다 더 큰 값을 가지게 되고, 그래서 Al 전극의 경우에 반사계수 S_{11} 의 값이 더 큰 것이다. 또한 Al 과 Au 위에 50 nm의 pentacene을 올렸을 경우에는 이온화 상태 밀도가 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} 정도를 가지는데 반해 순수한 pentacene 분자의 밀도는 10^{21} cm^{-3} 이다. 그래서 두 경우 밀도의 비가 10^{-3} - 10^{-2} 정도이고 반사계수는 다음과 같이 다시 쓸 수 있게 된다[18].

$$S_{11}(\text{pentacene}/\text{Al}) = S_{11}^{Al} + S_{space}^{pentacene(Al)}$$

$$S_{11}(\text{pentacene}/\text{Au}) = S_{11}^{Au} - S_{space}^{pentacene(Au)}$$

여기서 S_{11}^{Al} 과 S_{11}^{Au} 는 space charge에 의한 효과가 없을 경우의 마이크로파 반사계수이고,

$S_{space}^{pentacene(Al)}$ 과 $S_{space}^{pentacene(Au)}$ 은 space charge에 의해 변화된 마이크로파 반사계수이다. 결국 pentacene/Al의 이온화 밀도가 Au의 경우보다 크기 때문에 반사계수 S_{11} 의 변화 또한 Al의 경우가 Au의 경우보다 크게 되는 것이다.

5. 결론

본 연구에서는 NSMM을 이용하여 Au와 Al 위에 쌓은 pentacene 박막에서의 표면 전위 특성을 연구하였다. Al 전극 위에 pentacene 박막을 올린 경우에는 전자가 pentacene 층에서 Al 층으로 이동하게 되고 이 결과로 계면에서 negative charge가 축적된다. NSMM으로 측정한 pentacene/Al 소자에서의 마이크로파 반사계수는 S_{11} 값의 증가에 pentacene/Al 계면에서 형성된 공간 전하로 인한 전기장 변화를 나타낸다. 위의 결과들을 토대로 NSMM을 이용하여 진공을 만들 필요 없이 시료를 손상시키지 않으면서 metal/organic 계면에서의 공간 전하를 편리하고 정밀하게 측정할 수 있음을 보였다.

감사의 글

이 논문은 서강대학교, 학술진흥재단(KRF-2005-042-C00058)과 한국 과학 재단(F01-2004-000-108 2-0; R01-2006-000-11227-0)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. Ziemelis, "Putting it on plastic", *Nature*, Vol. 393, p. 619, 1998.
- [2] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 18, p. 606, 1997.
- [3] W.-Y. Chou, C.-W. Kuo, H.-L. Cheng, Y.-R. Chen, and F.-C. Tang, "Effect of surface free energy in gate dielectric in pentacene thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p. 112, 2006.
- [4] D. E. King, "Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25 °C", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13, p. 1247, 1995.
- [5] T. Manaka and M. Iwamoto, "Electrical properties of unsubstituted/fluorinesubstituted phthalocyanine interface investigated by Kelvin probe method", *Thin Solid Films.*, Vol. 438, p. 157, 2004.
- [6] H. Ishii and K. Seki, "Energy level alignment at organic/metal interfaces studied by UV photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface", *IEEE Trans on Electr. Dev.*, Vol. 44, No. 8, p. 1295, 1997.
- [7] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, and K. Seki, "Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. (a) 201, No. 6, p. 1075, 2004.
- [8] Y. Noguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Photoinduced gate modulation and temperature dependence in the coulomb staircae of organic single electron tunneling junctions", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 4B, p. 2357, 2004.
- [9] M. Iwamoto, Y. Yonede, and A. Fukuda, "Surface potential of heat-treated PI langmuir-blodgett films deposited on metal electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 31, No. 11, p. 3671, 1992.
- [10] M. Iwamoto, A. Fukuda, and E. Itoh, "Spatial distribution of charges in ultrathin polyimide Langmuir-Blodgett films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 3, p. 1607, 1994.
- [11] H. Yanagi, S. Douko, Y. Ueda, and M. Ashida, "Improvement of photoelectrochemical properties of chloroaluminum phthalocyanine thin films by controlled crystallization and molecular orientation", *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, p. 1366, 1992.
- [12] M. S. Kim, S. Kim, and K. Lee, "Tip-sample distance control for near-field scanning microwave microscopes", *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 74, No. 8, p. 3675, 2003.
- [13] B. Friedman, M. a. Gaspar, S. Kalachikov, K. Lee, R. Revicky, G. Shen, and H. Yoo, "Sensitive, label-free DNA diagnostics based on near-field microwave imaging", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, p. 9666, 2005.
- [14] Y. Suzue, T. manaka, and M. Iwamoto, "Current-voltage characteristics of pentacene films: Effect of UV/Ozone treatment on Au electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, 2005.
- [15] David M. Pozer: *Microwave Engineering*, Anderson-Wesley, New York. 1990.
- [16] P. G. Schroeder, C. B. France, J. E. Park, and B. A. Parkinson, "Orbital alignment and morphology of pentacene deposited on Au(111) and SnS₂ studied using photoemission spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 2253, 2003.
- [17] M. Iwamoto and A. Fukuda, "Surface potential of polyimide langmuir-blodgett films deposited on metal electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 29, p. L635, 1990.