

금속/copper(II)-phthalocyanine interface에서의 space charge 연구

Study of space charge of metal/copper(II)-phthalocyanine interface

박미화*, 임은주*, 유현준*, 이기진*, 차덕준**, 이용산***

(Miehwa Park*, Eun Ju Lim*, Hyunjun Yoo*, Kiejin Lee*, Deok Joon Cha**, Young San Lee***)

Abstract

We report the space charge and the surface potential of the interface between metal and CuPc according to isotropic property and different metal by measuring the microwave reflection coefficients S_{11} of copper(II)-phthalocyanine(CuPc) thin films by using a near-field microwave microscope(NSMM) in order to understand. CuPc thin films were prepared on gold and aluminium substrates using a thermal evaporation method. Two kinds of CuPc thin films were prepared. One was deposited on preheated substrate at 150°C and the other was annealed after deposition by using thermal evaporation methods. The microwave reflection coefficients S_{11} of CuPc thin films were changed by the dependence on the heat treatment conditions. By comparing reflection coefficient S_{11} we measured electrical conductivity of CuPc thin films and studied this results with respect to the surface potential and space charge of the interface between metal and CuPc thin films.

Key Words : Interface between metal and organic material, Interfacial electronic structure, Near-field scanning microwave microscope (NSMM), reflection coefficient S_{11} , copper(II) phthalocyanine thin film, space charge, surface potential.

1. 서론

금속과 유기물간의 계면(interface)에서의 전기적인 특성에 대한 연구가 다양한 방법으로 진행되고

있다.[1,2,3,4] 계면에서의 전기적인 특성에 대한 연구 및 시료 표면에서의 space charge 와 surface potential 에 대한 연구는 Kelvin probe, UPS등을 이용하여 활발히 진행되고 있다. 그러나 근접장에서의 마이크로파 현미경을 이용한 연구가 아직 진행되고 있지 않다.

근접장 마이크로파 현미경(near-field scanning microwave microscope; NSMM)은 마이크로파에서 밀리미터와 영역까지 비접촉, 비파괴적 방법으로 물질의 전자기적 구조를 분석 할 수 있다. 공진

* : 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동1
Tel: 02-715-8429
Fax: 02-715-8429
E-mail: klee@ccs.sogang.ac.kr)
** : 군산대학교 물리학과
*** : 대전대학교 물리학과

주파수와 NSMM에 사용된 공진기의 Q 인자는 시료의 특성인 유전율, 투자율, 전도도에 따라 변하기 때문에 시료의 전자기적 특성을 비접촉 방법으로 얻을 수 있다.[5]

copper(II)-phthalocyanine(CuPc)은 p형 유기물 반도체로써 많은 연구가 진행되어 왔으며 유기물 발광소자(organic light emitting diode) 및 태양전지, 가스센서 분야에 이용되고 있다.[6,7,8] 본 연구에서는 기관의 종류와 열처리 조건을 달리하여 CuPc 박막을 제작하고 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사율 S_{11} 을 측정함으로써 CuPc 박막의 전기적 특성 및 금속 박막과 CuPc 박막의 계면에 유도되는 space charge를 측정하고 박막 특성과 관련지어 연구하였다.

2. 이론적 배경

-계면에 대한 연구

금속과 유기물 계면 특성에 대한 연구는 유기물과 금속 계면간 접합을 이용하는 반도체나 전자소자에의 이용이 활발하고 최근들어 유기물과 유기물 계면간의 접합 구조간의 에너지 차이를 이용하는 유기물 발광 소자(OLED)나 유기물 태양전지의 등장으로 인해 계면간의 특성을 이해하는 것은 그 중요성이 더욱 부각되고 있다.

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 축적되어 전위를 형성한다. 이렇게 형성된 전위를 표면 전위 즉, surface potential 이라 하고 접합 영역에 축적된 전하를 space charge 라 한다. surface potential과 space charge 에 대한 연구는 이미 오래전부터 진행되어 왔으며 연구 방법으로는 고전적인 surface potential method 및 Kelvin probe method 가 이용되어 왔다. 이러한 측정방법을 이용하여 기관 금속과 유기물 표면에 대한 전위 차이를 측정함으로써 계면에 유도되는 공간 전하 분포와 유기물 표면에 유도되는 potential 에 대해 연구하였다. 지금까지의 연구 결과에 따르면 surface potential은 기관의 금속의 종류와 계면으로부터의 거리, 즉 기저(base) 금속으로부터의 유기물층의 위치에 의존하는 것으로 보고된 바 있다.[9,10] 즉 같은 유기물일 경우 기저에 사용된 금속의 일함수의 크기에 따라서 유도되는 전하의 polarity 와

potential 의 크기가 결정된다.[10]

금속을 기관으로 하여 유기물 표면에 형성되는 surface potential를 V_s 로 나타내며 식으로 표현하면 다음과 같다.

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

ϵ_0 는 진공의 투자율(permittivity)이며 ϵ_s 는 진공에 대한 유기물 박막의 상대적인 유전 상수이다. t 는 유기물 박막의 두께, $\rho(x)$ 는 위치 x 에 유도된 excess charge의 밀도를 나타낸다.[10]

식 (1)을 t 에 대해 미분하면 유기물에서의 전하 분포에 대한 정보를 얻을 수 있으며 따라서 금속으로부터의 위치에 따른 전하분포는 다음과 같이 표현된다.[14]

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

위 식은 유기물 박막에서의 공간적인 전하 분포를 나타낸다.

금속과 유기물간의 계면에 형성되는 surface potential 의 근원은 금속으로부터 유기물로 이동하는 excess charge와 이로 인해 계면에 형성되는 쌍극자(dipole)이다. 실험적으로 밝혀진 바로는 대부분의 excess charge 는 금속으로부터 수 나노미터 영역에 존재하며 이는 excess charge 의 침투 깊이(depth of penetration)를 나타낸다.

3. 실험방법

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. 근접장 마이크로파 현미경의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였고 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork과 lock-in amplifier를 이용한 feed back system을 사용하였다.[11]

gold 와 aluminium 박막을 40nm의 두께로 각각 증착하였고 그 위에 CuPc 박막을 30nm의 두께로 열증착하였다. 증착 과정에서 열처리 조건에 따라 방향을 달리하여 성장한 박막의 결정구조 특성에 따른 영향을 알아보기 위해 기관 온도를 150℃로 유지하면서 CuPc 박막을 증착한 경우와 박막 증착 후에 150℃로 3시간 동안 열처리를 가한 경우로 나누어 각각 제작하였다. CuPc 박막의 증착 과정에서의 열처리 방법에 따라 박막의 성장 방향에 현저하게 차이가 생긴은 이미 발표한 바 있다.[12] 제작된 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 근

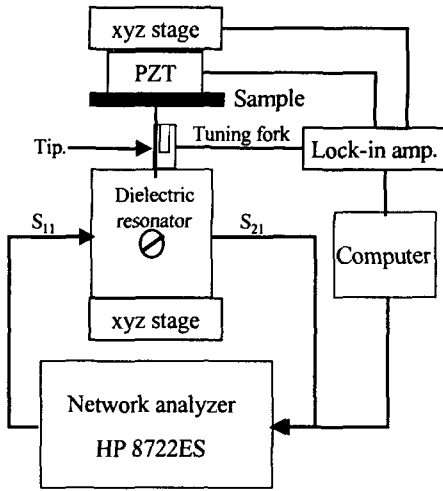


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.

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

접장 하에서 마이크로파의 반사계수 S_{11} 을 측정하였고 laser에 의해 조사된 상태에서 박막의 표면의 전기적 특성에 미치는 영향을 측정하기 위해 파장이 632.8nm인 He-Ne 레이저를 조사하면서 반사계수의 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

샘플과 팁간의 거리를 일정하게 유지하면서 기판의 종류와 열처리 방식이 각각 다른 CuPc 박막의 반사계수를 측정한 결과는 그림 2 와 같다. 반사계수의 증가는 CuPc 박막의 전기 전도도의 증가와 밀접한 관계가 있다.[1] 연구에서 사용한 금속과 CuPc의 두께는 각각 40nm, 30nm 이다. 박막의 두께가 일정할 경우 샘플의 전기전도도는 반사율의 증가와 일치하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다.[5] 그림 2의 실선은 박막이 증착된 기판의 종류와 열처리 방식에 따른 박막 표면의 반사 계수의 변화를 보여준다. 기판으로 일함수가 5.2 eV인 gold를 사용하였을 경우와 일함수가 4.3 eV인 aluminium을 사용한 경우에 대한 반사계수의 차이를 보여주고 있다. 즉, gold의 일함수가 aluminium

보다 크고 이러한 성질로 기판위에 CuPc를 동일한 두께로 증착하였을 경우에 일함수가 더 작은 금속을 기판으로 한 경우에 금속과 유기물 계면에 축적되는 excess charge가 더 증가한다. 따라서 박막에 더 큰 space charge가 유도된다.

CuPc 박막의 페르미 준위는 금속의 경우에 있어서 일함수(work function)와 같은 역할을 하며 따라서 금속의 경우는 페르미 준위에 따라서 CuPc의 이온화 에너지가 결정된다. 기판 금속의 일함수와 CuPc 박막의 이온화 에너지의 차이에 의하여 각각의 기판에 대하여 열처리 방식에 따라서 CuPc 박막에 나타나는 이방성에 대한 영향은 두가지 종류의 금속에 대해 모두 동일한 양상을 보여주고 있다. 즉 기판이 150°C로 가열된 상태보다는 동일한 온도에서 후열처리한 박막의 경우에 대해 전도도가 증가함을 보여주고 있다. 기판에 대한 열처리 방식에 따른 이러한 변화는 이미 앞서 발표한 glass를 기판으로 사용한 경우에서 보이는 전류전압 특성파도 일치한다.[12] 박막 형성시에 열처리 조건에 따른 이방성이 박막의 space charge 에 주는 영향은 그림 3을 통해서 분명히 알 수 있다. 그림3은 파장이 632.8nm인 He-Ne laser를 조사한 경우에 대해 공진점에서의 반사계수의 변화를 나타내고 있다. 비어있는 경우는 레이저를 조사하지 않은 상태에서의 공진점에서의 반사계수이며 차이는 원의 경우는 레이저를 조사한 경우의 반사계수이다. 두가지 금속의 경우 모두 박막을 후열처리한 경우, 즉 grain이 기판에 수직인 방향으로 성장한 경우에 대해서 레이저 조사시에 반사계수의 변화가 더 증가하는 것을 알 수 있다. laser의 조사에 의한 박막 표면의 photon energy의 증가가 박막 표면의 반사계수 증가에 영향을 미치고 있음을 보여준다. 또한 박막의 성장 방향이 기판에 수직인 경우에 대해서 photon energy 에 대한 유기물의 반응이 더욱 큼을 의미한다. 이는 박막의 성장 방향에 따른 이방성에 따라 박막 표면에서의 space charge에 변화가 존재함을 의미한다. 박막 표면에서의 photon energy를 증가시키면 CuPc 박막에서 전도에 참여하는 전자가 증가하거나 전도에 참여하고 있는 전자의 mobility가 증가하게 된다. 마이크로파 반사계수의 증가를 통한 박막 표면의 전도도 증가는 샘플과 근접장 시스템 간의 상호 작용의 증가를 의미한다. 또한 금속 기판의 종류에 따

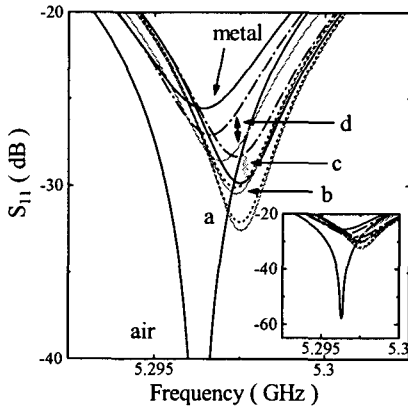


그림 2. He-Ne laser 조사에 따른 마이크로파 반사계수(실선: 샘플의 마이크로파 반사계수, 점선: laser 조사시의 마이크로파 반사계수) ; (a) 150°C 예열처리/gold기판 (b) 150°C 후열처리/gold기판 (c) 150°C 후열처리/aluminium기판 (d) 150°C 예열처리/aluminium기판, 삽입그림 : 레이저 조사 전후의 공진점에서의 반사계수 변화

Figure 2. Changes of microwave reflection coefficient S_{11} due to the irradiation of He-Ne laser with the wavelength $\lambda = 632.8$ nm (solid line : without irradiation , dot line : with irradiation laser); (a) in situ heating at 150°C/gold substrate (b) annealing at 150°C/gold substrate (c) annealing at 150°C /aluminium substrate (d) in situ heating at 150°C/aluminium substrates. Inset shows the changes of S_{11} at resonance point after irradiation of He-Ne laser.

른 이러한 변화는 gold를 기판으로 사용한 경우보다는 일함수가 작은 aluminium을 기판으로 사용한 경우에 상대적으로 크게 나타난다. 즉 gold 보다는 일함수가 작은 aluminium 기판의 경우에 CuPc 박막과의 계면에 존재하는 space charge가 더 크며 레이저를 조사할 경우 space charge가 마이크로파 반사계수에 미치는 영향은 더욱 크게 나타난다. 따라서 이러한 S_{11} 의 변화는 기판 종류에 따른 박막에서의 space charge 변화를 보여준다.

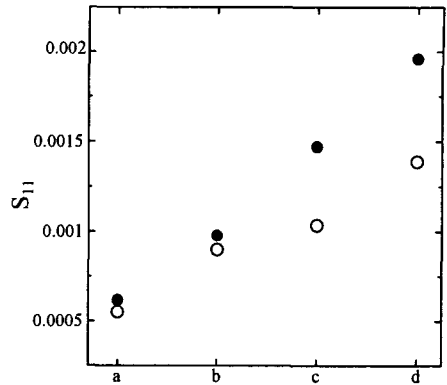


그림 3. He-Ne laser 조사시의 공진점에서의 power 변화 ; (a)gold 기판, 150°C에서 증착 (b) gold 기판, 150°C에서 후열 처리 (c) aluminium 기판, 150°C에서 증착 (d) aluminium 기판, 150°C에서 후열처리 (속이 빈 원; 레이저 조사하지 않은 경우의 S_{11} , 속이 찬 원; 레이저 조사한 경우의 S_{11})

Figure 3. changes of power at resonance point ; (a) gold substrate , deposition at 150°C (b) gold, 150°C annealing (c) aluminium , deposition at 150°C (d) aluminium, 150°C annealing (open circle : without irradiation, closed circle ; with irradiation)

마이크로파 반사 계수 측정 결과에서 보이는 변화는 기판으로 사용한 금속의 일함수 차이와 박막 증착 과정에서의 열처리 방식에 따른 CuPc 박막의 성장 방향의 차이에 기인한 이방성으로 설명할 수 있다. 150°C의 온도로 기판을 가열한 상태에서 박막을 증착할 경우에는 CuPc grain의 성장 방향은 기판에 평행한 방향으로의 성장이 많아지고 이는 grain의 성장 방향에 수직인 c축 방향이 근접장 하에서의 팁의 방향과 일치하게 된다. 반면 박막을 증착한 후에 150°C로 후열처리 할 경우 대해서는 기판에 수직인 b축 방향으로 성장하는 grain이 많아지며 이 방향은 팁의 방향과 일치한다.[12] 기판 위에서의 grain의 성장 방향에 따라서 CuPc 박막에서의 분자의 stacking 방향이 달라지며 stacking 구조에 따라서 전도에 참여할 수 있는 전하의 이

동방향과 이동도(mobility)에 차이가 생기고 이는 마이크로파 반사계수 S_{11} 의 변화로 나타난다.

5. 결론

기판 금속의 종류와 열처리 조건을 달리하여 CuPc 박막을 제작하였다. 금속과 CuPc의 페르미 준위의 차이에 따라 박막에 형성되는 space charge의 크기가 결정된다. 열처 조건에 따른 박막의 형성 방향에 따라 전자 이동 방향이 결정되고 이는 박막의 space charge 형성에도 영향을 준다. 박막에 photon energy를 조사할 경우 표면에 형성되는 space charge 효과로 인해 팁과 샘플간의 상호 작용이 증가함을 확인하였다.

6. 감사의 글

이 논문은 한국 학술 진흥 재단 (KRF-2002-005-C0003)의 지원으로 수행되었습니다.

7. 참고 문헌

- [1] Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, "Electrical properties of unsubstituted/fluorine-substituted phthalocyanine interface investigated by Kelvin probe method", Thin Solid Films., Vol. 438, p. 157, 2004
- [2] Hisao Ishii and Kazuhiko 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 TRANSACTION ON ELECTRON DEVICES, Vol.44, No.8, p. 1295(1997)
- [3] 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. (a) 201, No.6, p. 1075 (2004)
- [4] Yukata Noguchi, Takaaki Manaka and Mitsumasa Iwamoto, "Photoinduced Gate Modulation and Temperature Dependence in the Coulomb Staircase of Organic Single Electron Tunneling Junctions", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.43, No. 4B, s03059
- [5] Jooyoung Kim and Kiejun Lee, "Near-field scanning microwave microscope using a dielectric resonator", Applied Physics Letters, Vol.83, No.5, p.
- [6] S.M. Tadayyon, H.M. Grandin and Z.D. Popovic, "CuPc buffer layer role in OLED performance : a study of the interfacial band energies", Organic Electronics,
- [7] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", Appl. Phys. Lett. Vol. 48, No. 2, p. 183 (1985)
- [8] Yuh-Lang Lee, Chuan-Yi SHEUM Rung-Hwa Hsiao, "Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature", Sensors and Actuators B. (2004)
- [9] Mitsumasa Iwamoto, Yoshihiro Yoneda and Atsushi 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] Mitsumasa Iwamoto, Atsushi Fukuda, and Eiji Itoh, "Spatial distribution of charges in ultrathin polyimide Langmuir-Blodgett films", Appl. Phys. Lett. Vol. 75, No. 3, p. 1607 (1994)
- [11] Myung Sik Kim, Songhui Kim And Kiejun Lee, "Tip-Sample distance control for near-field scanning microwave microscopes", Reviews of scientific instruments, Vol 74, No. 8, p. (2003)
- [12] Jungyoon E, Sunmi Kim, Eunju Lim and Kiejun Lee, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", Applied Surface Science p.9506 (2002)