

OTS처리 전후 실리콘산화막 위에서 펜타신의 성장과 에너지준위의 정렬

김정원^{a*}, 이영미^b, 박용섭^b

^a한국표준과학연구원 전략기술연구본부, 대전 305-340

^b경희대학교 물리학과, 서울 130-701

(2008년 8월 15일 받음, 2008년 9월 17일 확정)

산화규소막에 Octadecyltrichlorosilane (OTS)로 자기조립층을 형성하기 전후에 펜타신을 흡착하여 광전자분광기술 및 광전 현미경을 이용하여 전자구조 및 분자성장을 비교 관찰하였다. OTS처리한 경우 펜타신과 기판사이의 상호작용이 비교적 약하여 펜타신의 표면 확산이 활발하고 펜타신끼리 서로 뭉쳐서 성장함으로써, 시료와 펜타신의 에너지준위 정렬을 나타내는 HOMO 오프셋 값이 계속적으로 변하는 결과를 가져온다. 이에 반해 산화규소막 위에서는 펜타신이 기판과 비교적 강하게 결합하여 초기부터 에너지준위 정렬값에 크게 기여를 하고 두께가 증가해도 그 변화는 미미하다.

주제어 : 펜타신, octadecyltrichlorosilane (OTS), 자외선광전자분광, 광전현미경

I. 서 론

벤젠링 다섯 개가 일렬로 늘어선 펜타신 [pentacene: Pn, Fig. 1(a)] 분자는 가장 유망한 유기반도체 물질로서 지난 10 여년간 많은 연구가 되어 왔는데, 아래 기판과의 상호작용에 따라 계면에서 형성되는 전기적/화학적 성질이 소자성능에 많은 영향을 주는 것으로 알려지고 있다[1,2]. 이러한 특징 때문에 그동안 유전체/펜타신 계면에서의 전하이동도를 높이기 위해 다양한 전처리 과정 및 펜타신 박막 증착방법들이 제시되었다. 산화규소막을 오존처리한다든가, 중간에 기능성 분자들로 자기조립층을 형성하든가, 여러 가지로 중합된 고분자로 처리하는 방법 등이 그것이다. 예를 들어, 산화규소막을 자외선/오존처리하면 박막트랜지스터의 문턱전압을 낮추고 전하이동도를 높일 수 있다는 결과를 보여주었다[3,4]. 산화막 위에 특정 분자로 자기조립층을 형성한 경우도 동작전압을 낮추고 전하이동도를 향상시키는 결과를 보여준 예가 있다[5,6]. 더 나아가 다양한 고분자 유전막을 이용하여 표면에너지를 변화시켜서 펜타신 박막트랜지스터의 성질을 향상시킨 보고들도 나오고 있다[7]. 그러나, 이러한 보고들에서는 무슨 이유들이 펜타신 박막의 구조에 영향을 주며, 계면에서 어떻게 전기적 힘

이 작용하는지 구체적으로 설명하는 예가 흔치 않다. 박막의 구조 및 결정성을 알기 위해 완성된 기판에 대해 엑스레이 회절을 이용하여 전체적인 정보를 얻어 비교하거나, 형성된 박막을 공기 중에 꺼내어 원자힘 현미경 (AFM)으로 관찰하는 등이 보통 기준에 사용하는 방법들이다. 전기적 성질의 경우도 소자적 특성과 계면에서의 에너지준위 배열에 대해 제각각 연구되고 있는 실정이었다. 그러나, 최근에는 펜타신 박막의 성장이나 분자배열에 따라 전자구조가 변하고, 이것은 전자밴드 형성에 영향을 주며, 계면의 쌍극자 형성에 의해 최고 점유 분자 궤도함수 (highest occupied molecular orbital: HOMO)의 위치를 변화시킨다고 알려졌다[8,9].

본고에서는 깨끗한 산화규소막에 octadecyltrichlorosilane[OTS: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$]으로 자기조립층을 형성하여 다양한 두께의 펜타신을 올린후, 시료를 공기 중에 꺼내지 않고 자외선광전자분광법 (ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)과 광전현미경 (photoelectron emission microscopy: PEEM)을 이용하여 전자구조 및 박막 성장모습을 동시에 측정한 결과를 서술한다. OTS는 산화막 위에 비교적 뽁뽁한 자기조립층을 형성하여 표면의 성질을 크게 변화시키는 것으로 알려져 있다 [10,11]. 이러한 OTS

* [전자우편] jeongwonk@kriss.re.kr

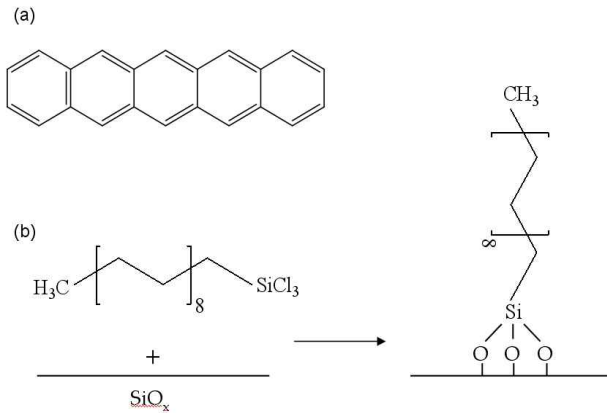


Figure 1. (a) Structure of pentacene molecule and (b) formation of OTS self-assembled monolayer on silicon oxide wafer.

조립층을 올리기 전후에 대한 실험적인 결과를 비교함으로써 초기 기판의 조건이 펜타신 성장에 어떤 영향을 미치는가 고찰해보고자 한다.

II. 실험방법

규소웨이퍼는 산화막 에칭액으로 잘 알려진 Piranha 용액 ($H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3$, 10 min.)에 의해 표면의 오염을 제거하여 비교적 순수하고 얇은 자연산화규소막을 표면에 남겨두었다. 그후 톨루엔 용액에 1 mM의 OTS를 첨가하여 2시간 정도 담가서 자기조립층을 형성한 후 질소분위기에서 톨루엔용매를 이용하여 씻어냈다. Fig. 1(b)는 이러한 자기조립층을 형성하는 과정을 간단히 나타낸다. 산화규소막과 그 위에 OTS 처리한 웨이퍼는 각각 진공챔버로 옮겨져 진공중에서 펜타신을 열증착하였다. 펜타신은 두 번 정제한 분말 (Polysis, 순도 > 99%)을 사용하였고 증착속도는 $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$ 이다. 시료는 상온에서 유지하였다. 펜타신의 증착량은 수정미량저울을 이용하여 보정하였다. 펜타신 두께에 따른 원자가전자상태는 VG ESCALAB 220i 시스템에 있는 UPS의 HeI 방전램프를 이용하여 측정하였다. 이때 전체적인 에너지분해능은 약 0.1 eV 이다. 펜타신막에 대한 형상은 Hg 아크등이 장착된 Omicron PEEM으로 관찰하였다. 여기서 사용된 PEEM에는 지연선검출기 (delay line detector)로 광전자방출의 위치를 파악하는 검출기를 사용하였다[11,12].

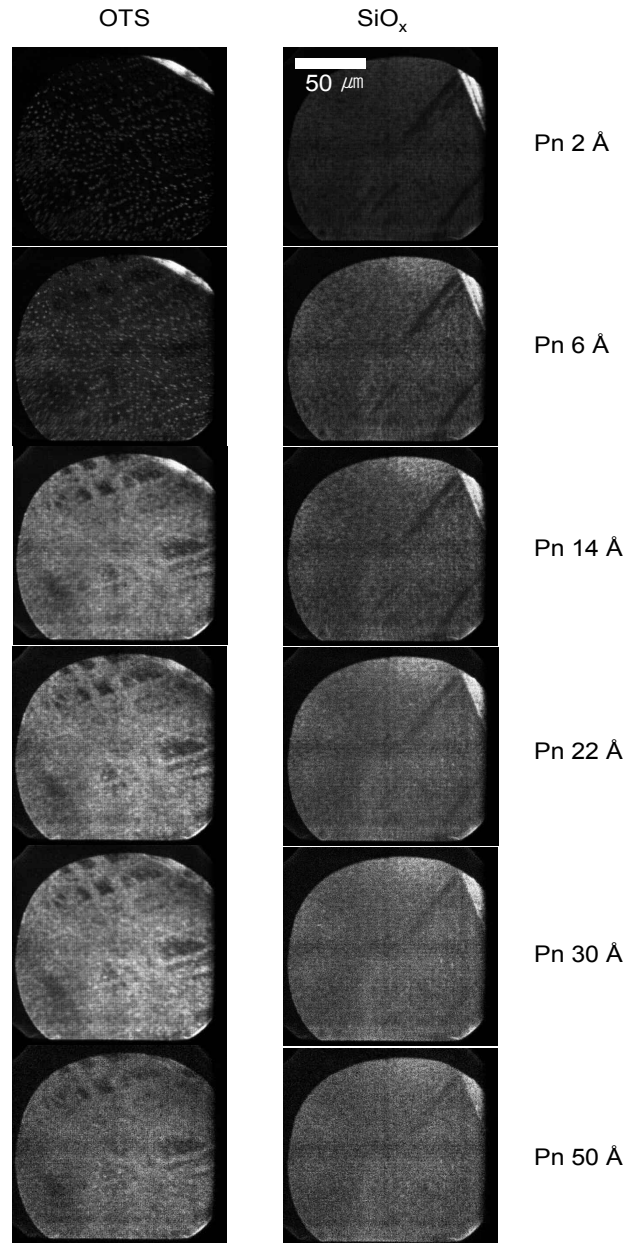


Figure 2. PEEM images for pentacene adsorption on OTS treated (left) and SiO_2 (right) surfaces as various coverages indicated on the right side. The field of view of all images is identically $120 \mu\text{m}$.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2은 위에서 준비한 두 가지 시료 (왼쪽 OTS 처리한 것, 오른쪽 산화규소막)에 대해 펜타신을 2 \AA 에서 50 \AA 까지 증착하면서 같은 곳을 찍은 PEEM의 영상이다. OTS 처리한 시료의 경우 초기 2 \AA 증착시에 보이던 밝은

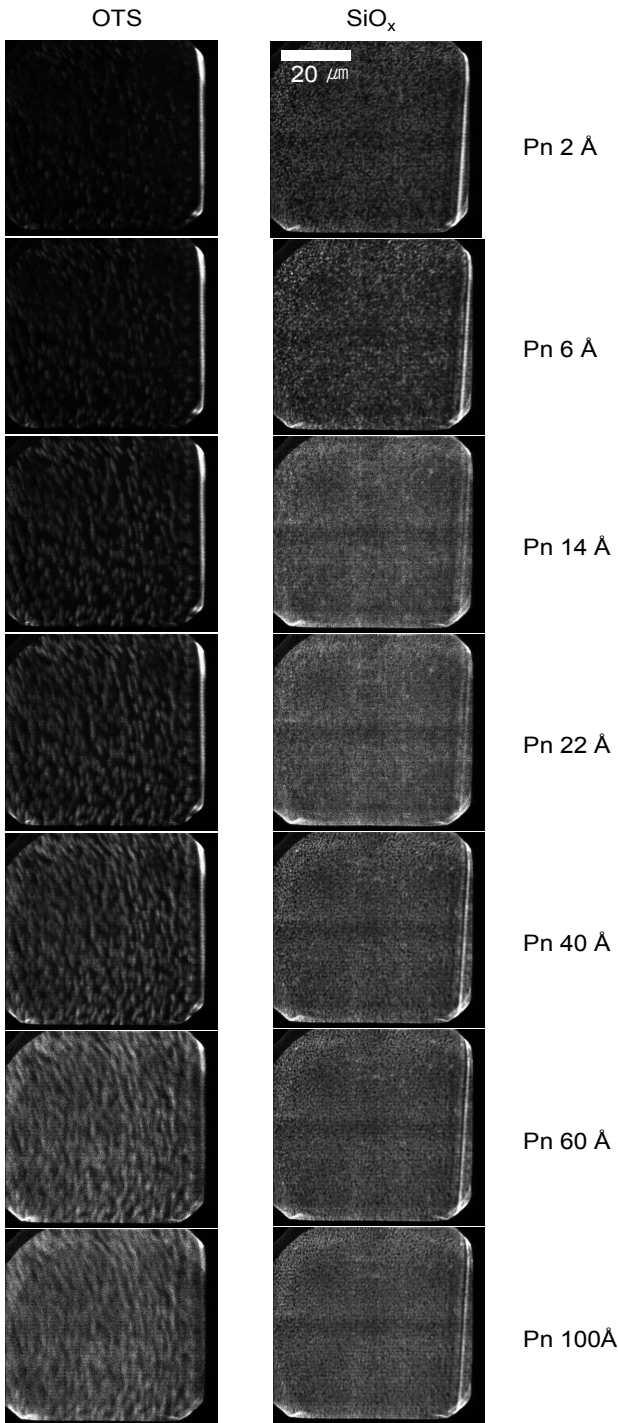


Figure 3. PEEM images for pentacene adsorption on OTS treated (left) and SiO₂ (right) surfaces as various coverages indicated on the right side. The field of view of all images is identically 50μm.

점들이 점점 커지면서 뚜렷해지고 전체로 퍼져나가는 것처럼 보인다. 그러나, 산화규소막에 증착한 경우는 초기에 밝은 점들이 더 환해지긴 하지만, 더 커지지는 않고 그대

로 전체적으로 환해지고 있다. 상대적으로 이를 해석하면, OTS 처리한 기판위에서는 펜타신이 서로 모여서 점점 큰 덩어리를 형성하는 반면, 산화규소막 위에서는 작은 덩어리들이 크기는 변화하지 않고 그 숫자만 점점 많아지는 것으로 생각된다.

Fig. 3는 위치는 다르지만, 위에서 살펴본 Fig. 2의 영상을 더 확대하여 살펴본 그림이다. 역시 증착량에 따라 동일한 위치에서 영상을 얻었다. OTS 위에 증착되어진 펜타신의 경우 Fig. 2과 마찬가지로 초기에 형성된 흰 덩어리의 크기가 점점 커지는 걸 알 수 있고, 산화규소막 위에서는 구별되지 않는 작은 점들이 점점 많아짐을 보여주고 있다. 이것은 OTS의 경우 펜타신과의 인력에 의한 힘이 상대적으로 약하여 증착시 표면위의 확산이 빠르게 이루어지는 반면, 산화규소막의 경우 펜타신과 비교적 강하게 결합하여 증착된 펜타신의 이후 확산을 저지하는 것으로 해석할 수 있다. 두 가지 다른 기판에 대해 물접촉각 (water contact angle) 측정값에 의하면 산화규소막은 22°, OTS처리한 경우는 111°로 급격한 증가를 보이고 있다. 산화규소막 표면의 경우 비교적 강한 전기쌍극자가 형성되어 있어 펜타신의 파이 궤도함수와 강한 상호작용을 할 수 있고, 펜타신분자의 표면 확산을 막는 역할을 할 것이다. OTS를 처리한 후에는 탄화수소로 이루어진 유기물로 표면이 마감되어, 외부 물질과의 상호작용이 약한 반데르발스힘에 의해서만 영향을 받는다. 이와 비슷한 예로, 산화규소막과 수소원자로 마감시킨 실리콘 두 가지 시료에서 펜타신을 흡착시킨 결과 산화규소막에서의 핵심생성밀도 (nucleation density)가 훨씬 작고 낱알(grain) 크기가 큰 것을 보고한 바 있다[13].

여기서 또한가지 특이할 점은, OTS 위에서는 펜타신 증착덩어리들이 아래위로 길게 늘어지는 것을 확인할 수 있는데, 시료의 다른 위치로 가면 좌우로도 길게 그 모양을 형성함을 관찰하였다. 이렇게 펜타신 낱알이 성장하는 방향성이 초기 OTS의 배열에 영향을 받는 것으로 추측된다. 이러한 특징들은 펜타신분자가 OTS 자기조립층 위에서 비교적 자유롭게 확산할 수 있다는 걸 뒷받침한다.

Fig. 4(a) 와 (b)는 위의 두 가지 시료에 펜타신을 증착하고 얻은 UPS 스펙트럼들이다. 여기서는 제일 에너지가 높은 HOMO 근방의 영역만 보여주고 있다. 그리고, 이 HOMO 피크들의 페르미준위에 대한 오프셋을 모아 Fig. 4(c)에 나타내었다. 두 시료 모두 약 10 Å 증착시부터 펜타

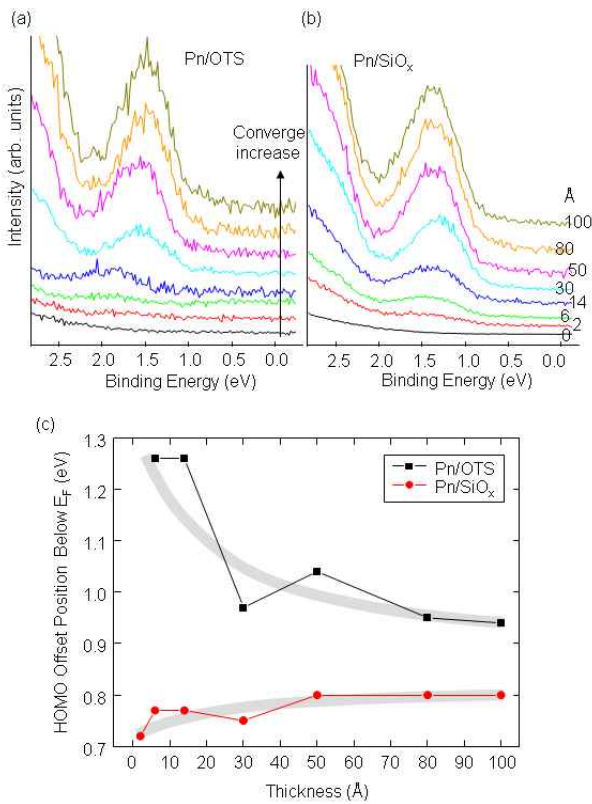


Figure 4. UPS spectra upon pentacene adsorption on the OTS treatment surface (a) and SiO₂ (b). (c) The changes in the HOMO offset positions on the two surfaces.

신 분자궤도의 전자밀도에 의한 피크들을 뚜렷이 보여준다. 증착 초기에는 두 가지 다른 시료에서의 HOMO 오프셋 값이 큰 차이 (대략 1.3 과 0.7 eV)를 보여주는 반면 증착량이 증가함에 따라 그 차이가 점점 감소한다. 마지막 100 Å의 두께에서는 0.15 eV의 작은 차이를 보여주고 있다. 이것은 펜타신 고유의 분자궤도함수의 값으로 수렴하는 것으로 여겨진다. 이것은 초기에 에너지준위 정렬이 계면에서의 상호작용에 의해 좌우되고, 펜타신의 덮임율이 증가함에 따라 점점 펜타신박막 고유의 성질로 수렴하기 때문이다. 또한, OTS 처리한 시료의 경우 HOMO 오프셋이 급격히 감소하는 반면, 산화규소의 경우는 완만하게 증가하는 추세를 보인다. 즉, 산화규소 기판 위에서는 펜타신 한 두 층에 의해 HOMO의 위치가 거의 결정되는 반면, OTS 처리한 기판에서는 꾸준한 변화를 보여주고 있는 것이다. 펜타신 증착 초기부터 기판과 강한 상호작용을 하는 산화규소 기판에서는 위의 PEEM 결과처럼 표면 확산이 적어

비교적 표면에 고르게 펜타신이 분포하면서 에너지 준위를 빨리 확정짓는 경우에 해당한다. OTS를 처리한 쪽은 펜타신이 빠른 확산에 의해 서로 뭉치면서 전체적인 기판 덮임율이 떨어지고 에너지준위 정렬도 그만큼 느리게 변화하는 것으로 여겨진다.

위에서 보여준 PEEM의 결과와 UPS 스펙트럼의 비교를 종합해 보면, OTS처리한 시료에서는 펜타신과 기판사이의 상호작용이 비교적 약하여 펜타신의 표면확산이 활발하고 펜타신끼리 서로 뭉쳐서 성장함으로써, 시료와 펜타신의 에너지준위 정렬을 나타내는 HOMO 오프셋값이 천천히 계속적으로 변하는 결과를 가져온다. 이에 반해 산화규소막 위에서는 펜타신이 강하게 결합하여 초기부터 에너지준위 정렬값에 크게 기여를 하고 두께가 증가해도 그 변화는 미미하다고 추론할 수 있다.

IV. 결 론

산화규소막에 Octadecyltrichlorosilane (OTS)로 자기 조립층을 형성하기 전후에 펜타신을 흡착하여 자외선 광전자분광기 및 광전현미경을 이용하여 전자구조 및 분자성장을 비교/관찰하였다. 산화규소막을 OTS처리한 경우 펜타신과 기판사이의 상호작용이 비교적 약하여 펜타신의 표면 확산이 활발하고 펜타신끼리 서로 뭉쳐서 성장함으로써, 시료와 펜타신의 에너지준위 정렬을 나타내는 HOMO 오프셋값이 펜타신 두께증가에 따라 천천히 지속적으로 변하는 결과를 가져온다. 이에 반해 산화규소막 위에서는 펜타신이 강하게 결합하여 초기부터 에너지준위 정렬값에 크게 기여를 하고 두께가 증가해도 그 변화는 미미하다.

감사의 글

시료를 만들어 제공해주신 민혜근박사와 이태결박사께 감사드립니다. 이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2006-000-10920-0). 이영미박사는 경희대 연구박사 지원프로그램(Grant No. 20080276)에 의해 지원받았음.

참고문헌

- [1] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J. Bréas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
- [2] C. Reese, M. Roberts, M. Ling, and Z. Bao, *Mater. Today* **7**, 20 (2004).
- [3] D. Guo, S. Entani, S. Ikeda, and K. Saiki, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 124 (2006).
- [4] S. J. Han, J.-H. Kim, J. W. Kim, C.-K. Min, S.-H. Hong, D.-H. Kim, K.-H. Baek, G.-H. Kim, L.-M. Do, and Y. Park, *J. Appl. Phys.* **104**, 013715 (2008).
- [5] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, and J. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073505 (2006).
- [6] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, and F. Stellacci, *Nature* **431**, 963 (2004).
- [7] S. Pyo, J. Choi, Y. Oh, H. Son, and M. H. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173501(2006).
- [8] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601(2007).
- [9] H. Fukagawa, H. Yamane, T. Kataoka, S. Kera, M. Nakamura, K. Kudo, and N. Ueno, *Phys. Rev. B* **73**, 245310(2006).
- [10] S. B. Son, H. Lee, I. C. Jeon, and J. R. Hahn, *J. Kor. Vac. Soc.* **15**, 145 (2006).
- [11] B.-K. Choo, J.-S. Choi, G. J. Kim, S.-H. Lee, K.-C. Park, and J. Jang, *J. Kor. Vac. Soc.* **15**, 354 (2006).
- [12] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3968 (2001).
- [13] C.-K. Min, J. W. Kim, Y. Park, *Surf. Sci.* **601**, 4722 (2007).
- [14] R. Ruiz, B. Nickel, N. Koch, L. C. Feldman, R. F. Haglund, A. Kahn, and G. Scoles, *Phys. Rev. B* **67**, 125406 (2003).

Growth and Energy Level Alignment of Pentacene on SiO₂ Surfaces before and after OTS Treatment

J. W. Kim^a, Y. M. Lee^b, and Y. Park^b

^a*Division of Advanced Technology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340*

^b*Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 130-731*

(Received August 15, 2008, Accepted September 17, 2008)

Growth and electronic structure of pentacene film on silicon oxide before and after octadecyltrichlorosilane (OTS) treatment have been studied by photoelectron spectroscopy and photoelectron emission microscopy. On the OTS-treated surface, due to the weak interaction between the substrate and pentacene, the diffusion of pentacene is enhanced and domain size gradually grows, leading to a gradual change of the HOMO offset position. On the bare silicon oxide, the change of the HOMO position is marginal because of relatively strong interaction between the substrate and pentacene from the beginning.

Keywords : Pentacene, Octadecyltrichlorosilane (OTS), UPS, PEEM

* [E-mail] jeongwonk@kriss.re.kr