

표면분석 장비를 활용한 차세대 나노소자 물성분석

이주한

Latest analysis methods for the next generation of nano devices using multi-disciplinary *in situ* Nano-Surface Analytical System

Jouhahn Lee

The new materials such as graphene and other nano scale structured materials are attracting great attention due to its expandability for the future electronic devices. In this presentation, a variety of analysis techniques will be introduced for the latest new material applications such as graphene and organic materials with number of metals. The basic properties of next generation device should be carefully analyzed without being exposed to ambient surrounding since the physical and chemical properties of new material or interface states are easily and

drastically changed by ambient condition. With the combination of the fabrication process and precise analysis instruments, it is expected to set the facilities supporting the nanotechnology industry and other research groups. This system will give strong support nanotechnology and other complex science with qualified data and information on basic knowledge on the new-forthcoming materials for the future.

서론

고도로 발달하는 정보통신기술과 정보화 사회로의 빠른 변환에 의해서 정보 디스플레이의 중요성과 개발속도는 급격히 가속화되고 있으며 OLED 및 유기나노소자는 차세대 전자소자로 각광을 받고 있다[1]. 또 한편 너무나 잘 알려진 그래핀은 특유의 빠른 전자이동속도 및 내구성 등으로 가장 주목받는 차세대 정보소재로 연구의 중심이 되어있다. 정보화 사회에서 소자는 속도, 수



〈저자 약력〉

2000년 영국 런던대학교 킹스칼리지에서 물리학 박사학위를 받았으며, 한국표준과학연구원에서 박사후 연구원을 하였고 2003년 삼성종합기술원 책임연구원을 거쳐서 2004년부터 한국기초과학지원연구원에서 책임연구원 및 KAIST 물리학과 겸임교수로 재직 중이다. (jouhahn@kbsi.re.kr)

명, 안정성 그리고 초고집적에 의한 장비의 소형화를 추진하고 있다. 기존의 Si 기반의 전자소자의 발전엔 이미 한계에 다다르고 있으며 이를 극복하기 위해서 기능성 나노소자의 필요성이 제시된 지 이미 20년에 이르고 있다. 대표적인 유기나노소자인 OLED 는 이미 차세대 디스플레이 소자로서 인정을 받고 있으며, 기존의 LCD 와 차별되는 월등한 성능과 응답속도 그리고 flexible display 의 강점으로 산업 쪽에서 이미 양산이 시작되었다. 그래핀의 응용범위는 차세대 반도체 및 디스플레이 뿐 아니라 환경 및 에너지 분야에 이르기까지 다양한 영역에서 두각을 드러내면서 선진국의 연구 투자 및 경쟁은 날이 갈수록 치열해 지고 있다.

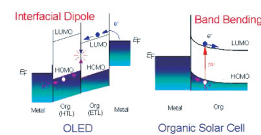
그러나 차세대 나노소자가 지니고 있는 근본적인 문제점은 수명 및 효율 그리고 경제적인 대량생산에서 어려움을 해결하지 못하고 있다. 기존 무기소자에 비해서 수명이 현저하게 떨어지고 효율 역시 비교가 안될 정도로 낮으며 대면적 생산이 어려워서 경제적인 생산이 불가능한 상황이다. 아직까지 유기나노소자 및 저차원 그래핀 물질에 대한 기본적인 물리적 화학적인 이해가 부족한 상태이며, 지금까지 세계의 첨단연구그룹에서 다양한 분석을 통한 근본적인 문제 해결 경쟁을 하고 있는 실정이다.

현재 국내에서 차세대 나노소자분석을 수행할 수 있는 장비 및 인력 인프라를 종합적으로 갖추고 있는 연구센터는 매우 부족한 현실이다. 다행히 2010년부터 한국 기초과학지원연구원은 국제적으로 경쟁력이 있는 우수한 시설을 종합적으로 갖추려고 총 사업비 180억 원의 예산을 들여서 차세대 융복합 나노물성분석시스템 구축 사업을 진행하고 있다. 기존의 훌륭한 분석장비 인프라와 인력, 그리고 연구에 대한 지속적인 지원이 따라준다면 국제적인 분석기술센터로서 위상을 확립하고 원천기술 및 핵심기술을 선점할 수 있는 좋은 기회라고 강력하게 믿고 있다. 이 글에서 필자는 본 연구원에서 수행하고 있는 연구 및 분석 지원 인프라 및 미래연구 방향에

대해서 소개하고자 한다.

유기소자 분석연구의 중요성

유기전자소자 실용화를 위한 key issue는 전극과 유기막 계면에서 형성되는 energy level alignment다. 대부분의 소자에서 그런 interface를 거쳐서 charge transport가 이뤄지기 때문에 결국 interface에 형성되는 Schottky-Mott limit 의 charge injection barrier 와 소자효율 간의 상관관계가 형성된다. 그러므로 energy level alignment를 지배하는 interface 에서의 물리화학적 메커니즘에 대한 포괄적이고 종합적인 이해가 필수적이다. 유기나노소자 박막 분석 및 interface 연구를 수행하려면 in situ 초진공 (Ultrahigh vacuum : UHV) 환경의 유/무기 박막 증착 챔버와 정밀 첨단 분석 장비가 연동되어 있는 것이 이상적이다.



[Fig. 1] Schematic of charge transfer mechanism of organic electronics devices: In case of OLED, OSC, electron injection process by dipole and band bending at the interface.

유기물은 외부환경에 노출 시에 고유한 물리화학적 특성이 변하게 된다. 특히 나노전자소자에 사용되는 재료의 경우 물질에 흡착되는 막에 의해서 work function의 변이가 1~3 eV 까지 변하게 된다. 이 경우에 유기전자소자를 설계하고 개발하는 데 있어서 물질과 물질 사이의 전하이동 메커니즘을 명확하게 알 수 없게 되며, 소자의 효율 및 수명 예측의 신뢰도가 저하되게 된다. 또한 물질의 선택에 있어서도 정확한 screening 이 어려우며 실제로 산업계에서 이 문제는 해결해야 될 난제로 남아있는 상태이다. 제한된 분석 수행만 가능한 현재

상황을 타개하고 국제경쟁에서 우위를 선점하기 위해선 첨단소자개발을 위한 필수적인 기초과학 정보를 제공할 수 있는 차세대 나노소자 및 소재 종합물성분석시스템의 개발이 반드시 선행되어야 하며 기초과학지원연구원을 중심으로 제작과 분석이 융합된 종합 시스템을 개발-운용함으로써 산업계 및 학계의 기술개발 및 연구지원을 수행하고 차세대 반도체 시장에서 국가적 우위를 선점하려는 노력을 현재 기울이고 있다. 현재 우리 연구원에서 수행하고 있는 유기/무기 계면 Interface 연구를 위한 기본 분석 연구는 다음과 같다.

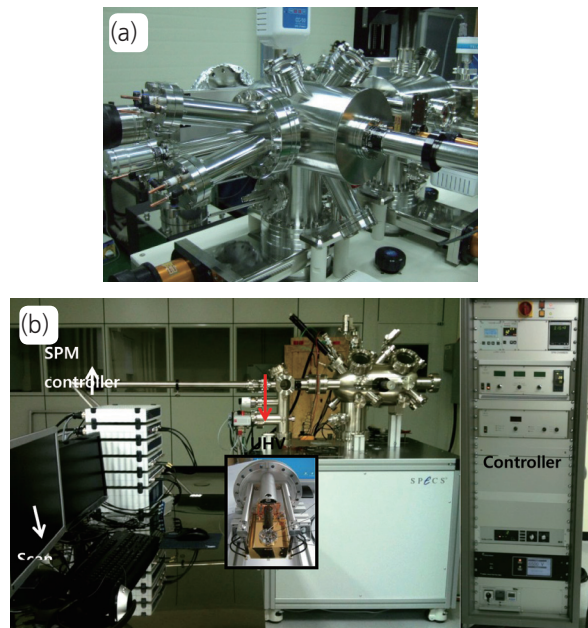
- UHV (극초진공) in situ XPS/UPS 연구 : 계면에서의 전자구조 관찰
- 박막 증착 (sub monolayer ~ few layers) 에 따른 전자구조 변화 관찰
- Kelvin Probe Microscopy 를 이용한 Buried Interface 분석.

위의 연구를 수행하기 위해서 필자는 최첨단 차세대 마이크로 XPS/UPS 를 2005년 12월부터 설치를 완료하고 실험 및 분석지원을 수행하고 있다. 특히 Kelvin Probe Microscopy (이하 KPM 호칭) 의 경우는 국내 최초로 개발 수행 중이며 현재 장비최적화 실험을 수행중에 있다.

The development of UHV in situ Kelvin Probe Microscopy system

Kelvin Probe method 는 surface potential 또는 contact potential difference : CPD 에 의해서 도출되는 work function을 측정할 수 있는 방법이다. 1898년 영국의 Lord Kelvin에 의해서 창안된 고전적인 전기 측정방식으로 1990년대 중반 반도체전자소자와 유기나노소자의 효율을 결정하는 가장 중요한 요인이 재료의

work function임을 알게 되면서 소자분석의 새로운 강력한 분석도구로 떠오르고 있다. 기존의 Atomic Force microscopy (AFM) 에 켈빈모드를 부가 장착해서 ambient 환경에서 Kelvin Probe force microscopy (KPFM) 를 운용하는 방식은 90년대 중반부터 꾸준히 연구가 진행되고 있다. 현재 KBSI 유기나노소자연구팀에선 고전적인 Kelvin Probe method 를 적용, 기존의 탐침현미경 (SPM)의 cantilever tip 을 Kelvin Probe tip 으로 사용해서 나노물질의 work function 및 local work function 을 종합한 surface potential mapping을 관찰하는 초고분해능 surface potential 측정장비와 이와 더불어서 초진공 in situ 상태에서 유기박막 및 계면을 조성할 수 있는 초박막증착장비를 하나의 시스템으로 통합한 차세대 초고진공 켈빈 마이크로스코피 시스템 (in situ UHV KPM)을 개발하고 있다. 외부환경에 유기나노계면 및 표면을 노출시키지 않고, 초고진공 챔버에서 조성해서 직접적으로 Kelvin Probe Microscopic data 를 통해서 얻을 수 있는 정보는 다음과 같다.



[Fig. 2] (a) Organic deposition chamber connected to STM (b) UHV in situ STM/KPM system.

- 유기, 무기물, 반도체 또는 금속의 work function
- 유기물/유기물 또는 유기/무기물 interface에 의한 surface potential 변화
- 각 계면에서의 energy alignment level 변화 (band bending)

그 외에도 외부 조립된 시료의 work function 측정도 가능하며, 해당표면 surface potential mapping을 통해서 박막과 dopant, 박막과 박막 등의 상호관계 및 결합상태를 측정할 수 있는 매우 강력한 분석 장비이다. 유기재료의 work function 자료는 부분적으로 기존의 X/UV 광전자 분광기 (X-ray/UV Photoelectron Spectroscopy : XPS/UPS)를 통해서 일부 재료에 한해서 구해졌으며 다수의 polymer 및 유기물의 work function 자료는 매우 부족하다. 아울러서 유기/유기 또는 유/무기, 유기/금속 간의 계면 형성 시의 work function 변화에 대한 데이터는 더욱 제한적이다.

SPM tip 과 샘플 사이의 관계를 보면, 두 물질 사이의 Contact potential difference (CPD) 는 다음과 같이 정의된다.

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{tip} - \phi_{sample}}{-q} \quad (1)$$

여기서 ϕ_{tip} 과 ϕ_{sample} 은 tip 과 샘플의 work function 이고 q 는 기본전하이다. 그래서 두 개의 물질이 매우 근접하게 접근을 하게 되면 VCPD 에 기인하는 force 가 발전하게 되면서 Fermi level 이 align 되기 시작한다. 두 물질이 charge가 되고 vacuum level 의 차이가 생기게 된다. 이 Force 는 외부적인 바이어스 전압을 두 전극간에 걸어주게 됨으로써 null 포인트로 돌아가게 되는데, 이 바이어스의 크기가 contact potential difference 가 되는 것이다. Kelvin probe microscopy 측정을 위해서 tip 과 샘플 사이에 ω 주파

수를 가진 AC bias 를 걸어주게 되면 이 주파수에서의 force component 가 CPD 에 비례하게 된다. 그래서 tip 과 샘플이 간단한 two-plates capacitor 가 되는데 이를 이용해서 tip 과 샘플 사이에 걸리는 특정주파수 ω 에서의 force 를 구할 수 있고, 이를 이용해서 surface potential 에 따른 표면의 force microscopic imaging 을 수행할 수 있다.

$$F = -\left. \frac{\partial U}{\partial z} \right|_Q = -\frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (2)$$

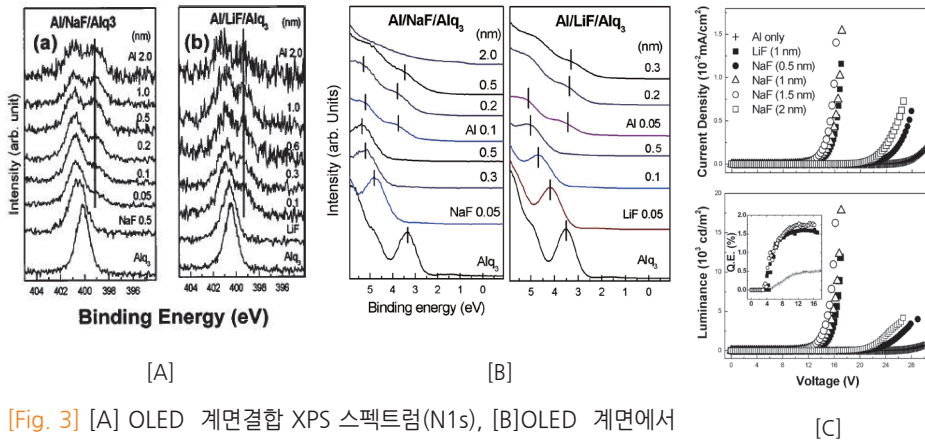
여기서 electrostatic energy $U = 1/2 CV^2$ 이며, C 는 tip-sample capacitance, V 는 두 capacitor plates 사이의 potential difference 가 된다.

$V = V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega t)$ 를 적용하게 되면 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F_{\omega} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{CPD} - V_{DC}) V_{ac} \sin(\omega \tau). \quad (3)$$

여기서 Z는 두 plates 즉 tip 과 sample 사이의 거리이다.

이러한 원리를 이용해서 reference 물질인 tip 과 unknown sample 사이의 contact potential difference 를 이용해서 시료 표면의 work function 을 계산할 수 있게 되면 이 tip 에 X-Y-Z piezo stage 를 적용시켜서, Kelvin Probe force Microscopy 이미지를 수행하게 된다. 여전히 유기EL 소자 내부의 유기다층박막사이의 계면에서의 현상과 성능간의 관계에 따른 명확한 메커니즘 규명이 밝혀지지 않은 상태이다. 그러나 소자의 성능향상, 즉 양자효율의 향상 및 성능향상과 제조공정 개선에 따른 수명연장에 대한 문제의 key information 은 유기다층박막 분석기술을 반드시 필요로 하고 있다. 특히 켈빈 프로브 분석기술은 최첨단 기



[Fig. 3] [A] OLED 계면결합 XPS 스펙트럼(N1s), [B]OLED 계면에서의 UPS valence band 스펙트럼, [C]OLED 소자 Device 효율 측정

술이며 최근엔 전 세계적으로 유기소자 분석분야에서 주목을 받고 있다.

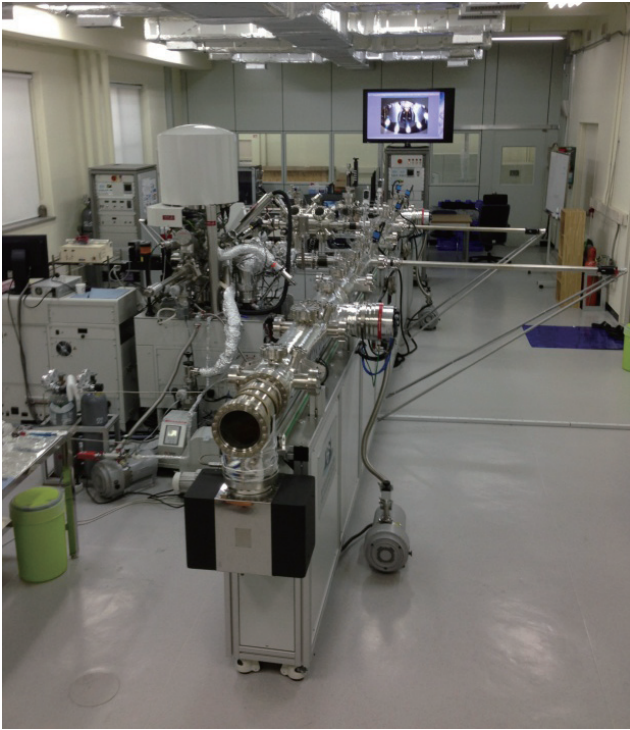
광전자분광분석기술을 이용한 유기소자의 전자구조 관찰 및 분석

표면 및 계면 분석에서 대표적으로 사용되는 XPS/UPS 를 이용해서 유기소자에 사용되는 대표적인 물질인 Alq3 의 전자구조를 관찰하고 Alq3 의 HOMO 레벨을 결정하고 Alq3 의 optical gap 을 측정하고 이를 통해서 LUMO 레벨을 유추하는 연구이다. OLED의 기본적인 구조는 음극과 양극에서 이동하는 전자, 즉 electron (cathode) 과 hole (anode) 의 injection 에 의한 발광층 내부에서의 exciton 형성에 달려있다. exciton 형성을 증가하기 위해서 양극에서의 전자 injection efficiency 를 향상시켜야 하는데, 이를 위해서 HOMO level 과 LUMO level 을 결정하고 이를 design 하는 과정은 필수적인 연구이다. 우리 연구는 XPS/UPS 를 통해서 다양한 유기물질의 HOMO level 및 박막에서의 charge transfer 현상을 확인하고 이 분석결과를 실제 소자 디자인에 적용하는 방법을 지속적으로 연구하고 있다. 유기나노소자 분석을 포함한 나노 특성 연구는 nm 수준 이하의 크기를 가지는 미소형상에

대한 여러 가지 물성측정을 위주로 하고 있다. 그러므로 수 nm 의 depth 분해능을 가진 XPS 와 이보다 더 표면에 민감한 UPS 를 이용, 나노계면 사이의 전자구조 및 물성분석을 할 수 있다.

차세대 광전자 분광분석기 (micro X/UV photoelectron spectroscopy) 는 고체 시료의 core level과 valence

level 측정을 통한 표면의 화학적인 결합 상태 및 분포의 변화, 성분의 조성비를 정확히 알 수 있다. 차세대 광전자 분광분석기는 기존의 광전자 분광기에 이미징 기능을 부가 결합시켜서 분석샘플 표면의 미세구조 chemical state mapping 기능이 가능하다. 이를 통해서 첨단전자소자 개발 시 발생하는 박막 및 소자표면의 defect 및 fault 에 대한 분석 및 원인규명이 가능하고 SEM의 기능도 함께 있어 분석하고 있는 시료의 종합분석이 가능하다. 또한 Depth Profile 을 통해서 etching 시간에 따른 적층박막의 조성변화와 상태를 관찰할 수 있다. 반도체와 절연체에서 실험 시 발생하는 partial charging 현상을 세계적으로 검증된 Ion Flood Gun 을 구비함으로써 해결, 절연체와 반도체, 폴리머 나아가서 관계된 바이오 샘플의 전자구조까지 관찰할 수 있다. micro-XPS/UPS 는 기존의 XPS/UPS 의 기능과 아울러서, 서브마이크론 분해능의 X-ray photoemission imaging 기능을 통한 표면의 chemical mapping이 가능하다. 그러므로 표면의 chemical mapping image 와 Kelvin Probe Microscopy 에 의한 surface potential image 를 비교하게 되면 표면/계면에서의 에너지 레벨 변화와 관계된 물리적, 화학적 특성 평가를 할 수 있고, 이러한 결과들은 차세대 유기나노소자를 개발하는 데 기초적이면서도 필수적인 정보를 제공할 수 있다[3].



[Fig. 4] Current status of Multi-disciplinary in situ Nano Surface Analysis system built at Korea Basic Science Institute.

맺음말

그림 4는 2010년부터 한국기초과학지원연구원에서 개발 구축하고 있는 “차세대 융복합 in situ 나노물질 종합 분석시스템”의 현재 구축 모습이다. 다양한 종류의 표면 및 계면 분석장비와 박막증착장비를 in situ 상

으로 연결해서, 외부환경에 영향을 받지 않는 차세대 나노소자 및 소재의 정확한 물성분석 측정을 목표로 한다. 나노박막 샘플의 준비과정부터 분석과정에 이르기까지 외부에 노출되지 않고 초고진공 상태에서 증착부터 분석까지 수행함으로써, 외부환경에 민감한 나노물질의 물성을 최대한 정밀하게 측정함으로써, 향후 미래소자 개발에 필요한 기본물성데이터를 제공할 수 있다. 아울러 습식공정을 통해서 생산되고 있는 유기소자는 기존의 초고진공을 기본으로 하는 표면분석 장비로는 분석이 어렵다. 이를 해결하고, 또한 습식공정 및 기타 액체상태의 물질의 전자구조 분석을 위해서 상압 또는 상압근처에서 광전자 분광법을 수행할 수 있는 Ambient Pressure XPS, 또는 Near Ambient Pressure XPS가 개발이 되어있는 상황이며, 국내에선 2014년 5월에 국내 최초로 대전 본원에 도입한 후 본 시스템에 연결해서 설치할 예정이다.

표면분석 장비는 반도체 및 디스플레이 개발에서 핵심적인 부분을 차지하고 있으며 그 중요성 및 필요성은 하루가 다르게 증가하고 있다. 산업체에서의 표면분석 전문인력 수요가 증가하고 있지만 현재 공급이 심각하게 부족한 상황이다. 표면분석을 통해서 차세대 반도체를 포함한 미래 나노소자 분야의 전문인력 양성이 국가경쟁력을 강화시킬 수 있기 때문에 이 분야의 미래전망은 경쟁은 치열하지만 매우 밝기 때문에, 많은 젊은이들이 도전하길 희망한다.

| References |

- [1] Stanford Resources and Display Search, Progress report (2003)
- [2] J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee and L. M. Do, Appl. Phys. Letts. 82, 173, (2003)
- [3] Jouhahn Lee, “Metal/Organic Surface and Interface analysis its application studies on the next generation electronic devices”, *Surface Properties and Engineering of Complex intermetallics, Book Series on Complex Metal Alloys* - vol. 3, ISBN 9789814304771, Feb., World Scientific and Nature Publishing Group (2010)