

UPS 기술과 유기전자재료의 에너지 준위

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and the Energy Levels of Organic Electronic Materials

박용섭 | Yongsup Park

Department of Physics, Kyung Hee University, 1 Hoegi-dong, Dongdaemun, Seoul 130-701

E-mail: parky@khu.ac.kr

1. 서론

일반적으로 물질이나 재료의 특성을 평가하는 방법은 그 물질로 이루어진 시료에 외부에서 자극을 가할 때 시료가 어떻게 반응하는가를 관찰하는 것으로 이루어진다. 가해주는 외부자극은 전압, 전류, 열, 압력, 빛, 전자빔, 이온빔 등이 될 수 있을 것이며, 여러 종류의 자극의 조합도 가능할 것이다. 가해진 자극에 대한 시료의 반응도 온도 변화, 부피 변화, 빛, 전자빔, 이온빔의 방출 등이 될 수 있다. 미세구조의 연구에 많이 사용되는 투과전자 현미경(TEM)은 고전압에 의해서 가속된 전자빔을 쏘아 보내 시료를 투과한 전자빔을 분석하여 시료의 미세 원자배열 구조를 알아내는 것이다. 또한 PL(photoluminescence) 기술은 시료에 단일 파장의 빛을 쏘여 주었을 때 방출되는 시료 고유의 빛을 측정하여 시료의 발광 특성을 알아내는 기술이다. 이들과 유사하게 여기서 다루는 광전자분광(photoemission spectroscopy, PES) 기술은 단일 파장의 빛을 시료에 쏘일 때 광전효과(photoelectric effect)에 의해서 튀어나오는 전자의 세기, 에너지 등의 특성을 조사하여 시료의 전자구조에 관련된 성질을 알아내는 기술이다.

이 글에서 소개하고자 하는 광전자분광 기술은 전통적으로 X-선 영역의 단일 파장 빛을 사용하는 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)와 UV 영역의 빛을 사용하는 UV 광전자 분광(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)로 나눌 수 있다. XPS는 1,000 ~ 1,500 eV 정도의 에너지를 가지는 X-선을 사용하여 주로 시료내부 원자의 core level에서 방출되는 전자를 분석하여, 시료에 있는 원소의 종류, 화학상태, 농도 등을 알아내는 기술로서, 다수의 상용 장비가 판매되고 있으며 분석 방법이나 사용법 등이 널리 알려져 있다. UPS는 10 ~ 20 eV 정도의 극자외선(extreme UV) 영역의 빛을 사용하여 시료의 가전자(valence electron) 영역의 전자를 방출도록 하여, 화학결합에 직접 참여하는 전자들이 고체 내에서 가질 수 있는 다양한 상태를 알 수 있도록 해 주는 기술이다. 특히 소위 각분해 UPS(angle-resolved UPS, ARUPS/ARPES)는 단결정 시료의

Author



박용섭

1986 서울대학교 물리교육과 학사
1988 서울대학교 물리학과 석사
1994 Northwestern University 박사
1994-1996 University of Rochester Post-doc.
1997-2006 한국표준과학연구원 선임연구원 책임연구원 그룹리더
2006-현재 경희대학교 이과대학 물리학과 교수

밴드구조를 직접 측정할 수 있기 때문에 고온초전도체나 거대 자기저항 물질 등에서도 같이 물질의 특이한 성질을 이해하는데 이러한 측정이 중요한 요인이 되는 경우 연구에 커다란 도움이 되고 있다.

대부분의 고분자나 유기 물질의 경우 정상적인 상태가 비결정질일 뿐만 아니라 많은 경우 전기적 부도체이기 때문에 전자구조적 성질을 아는 것이 그 물질의 특성을 파악하는데 크게 중요하지 않았고, 광전자 분광 실험 과정에서 전자가 방출됨으로 시료표면에 양전하가 축적되는 현상이 부도체 시료에서는 중화되기 힘들 뿐만 아니라 얻어진 스펙트럼의 해석이 간단하지 않아서 널리 사용되지 못하고 있었다. 하지만, 최근 들어서 전도성 고분자를 비롯하여, 유기 EL 소자에 사용되는 고분자 및 저분자 유기물질, 그리고 유기 반도체 소자나 유기 태양전지의 경우에는 사용되는 물질은 그 전기전도성이 크게 나쁘지 않을 뿐만 아니라, 전자구조와 관련된 각종 성질들이 소자의 특성에 결정적인 영향을 미치기 때문에 UPS를 이용한 전자구조 관련 측정의 중요성이 급격히 부각되고 있다. 특히, XPS 및 UPS는 시료의 표면에서 약 10 nm 이내의 깊이 영역만을 측정할 수 있는 표면 민감성으로 인해서 여러 가지 유기 소자에서 필연적으로 나타나는 유기/금속 혹은 유기/유기 등의 다양한 계면의 전자구조변화를 민감하게 측정할 수 있다는 점이 커다란 이점으로 작용하고 있다.

여기서는 먼저 다음 절에서 우리가 UPS등을 사용하여 측정하려고 하는 에너지 준위가 유기물질의 경우에 실리콘과 같은 고체 물질과 어떻게 다른지, 그리고 유기물/유기물 혹은 금속/유기물의 계면에서 어떤 요인들이 에너지 레벨의 정렬

에 영향을 주는지 알아본다. 그리고 광전자 분광기술의 원리에 대해서 설명하고, UPS의 측정 대상이 되는 여러 물질들 중에서 특히 유기EL 소자와 관련된 물질들의 경우 에너지 레벨 측정이 어떤 의미를 갖는지 간단히 소개한 후, UPS를 사용하여 유기물의 계면에서 에너지 레벨을 측정한 사례를 소개하고 결론을 맺도록 한다.

2. 에너지 준위

전자는 물질을 이루는 원자에 속박되어 있는데, 많은 원자들이 모여서 분자 혹은 고체를 형성하게 되면 전자들은 원래 독립된 원자에 속박되어 있을 때와는 다른 에너지 준위를 가지게 된다. 예를 들어서 그림 1에 보인 수소원자의 경우에는 모든 전자가 특정한 에너지 값을 가진 여러 개의 에너지 준위에 존재하게 되며 그 이외의 다른 값들은 허용되지 않는다. 반면에 일반적인 고체 시료는 화학결합을 하고 있는 한 종류 이상의 원자로 이루어져 있다. 이들 원자에는 화학결합에 직접 참여하며 결정상태의 고체인 경우 밴드를 이루면서 개별 원자에 속박되지 않고 고체 전체에 퍼져있는 가전자(valence electron)와, 화학결합에 직접 참여하지 않으면서 개별 원자에 속박되어 있는 코어전자(core electron)가 존재한다. 가전자들은 밴드를 이루면서 일정한 에너지 폭을 가지고 존재하게 되며, 코어전자들은 이산적(discrete)인 값을 가지는 특정한 에너지 상태에 존재한다. 독립된 원자도 아니고 고체도 아닌 분자의 경우에는 그림 2의 ethene에서 보인 것처럼 복잡한 에너지 준위를 가지게 되는데, 코어레벨에 있는 전자가 아닌

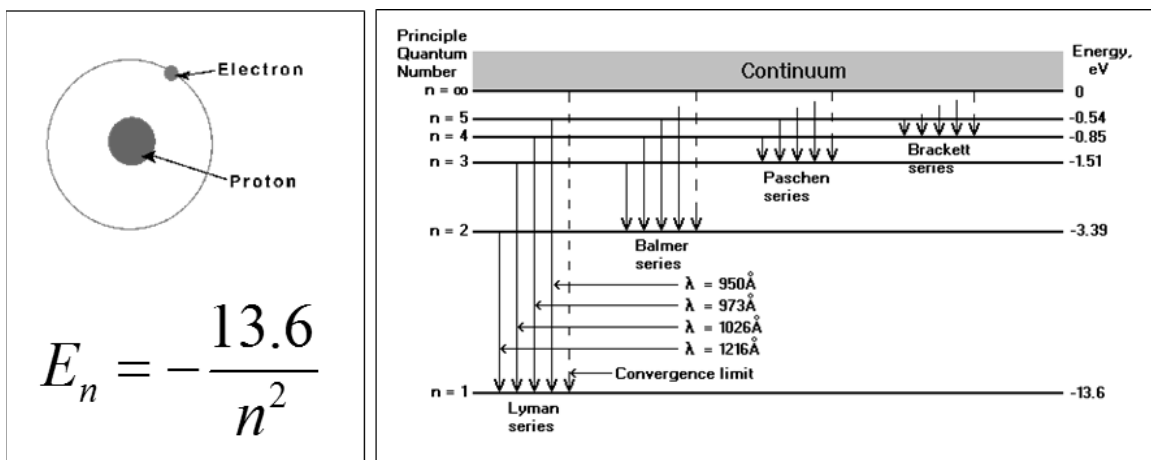


그림 1. 수소원자의 에너지 준위는 왼쪽 그림에 보인 것처럼 주양자수(n)에 따라서 특정한 고유의 값으로 정해진다. 오른쪽 그림은 수소원자가 들뜬상태에서 기저상태로 내려오면서 방출하는 빛의 스펙트럼의 원인을 예시하고 있다.

경우에는 원래 원자 상태에 있을 때와는 전혀 다른 값을 가지게 된다. 이러한 에너지 준위들을 분자궤도(molecular orbital)라 하고 HOMO(highest occupied molecular orbital)나 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 등이 그림에 서처럼 정의 된다. OLED의 일반적인 구조는 그림 3의 왼쪽에 보였는데, 전자와 정공이 각각의 전극에서 유기물질로 주입된 후 EML에서 엑시톤(exciton)을 형성하고 이들이 합쳐지면서 발광을 하게 된다. 그런데 전자와 정공이 유기물질로 주입되기 위해서는 전자가 돌아다닐 수 있는 분자의 LUMO 레벨과 정공이 돌아다닐 수 있는 HOMO 레벨이 적절하게 정렬되어 있어야 한다. 또한 이러한 에너지 준위의 정렬을 측정할 수 있어야 한다. 즉, 그림 3의 오른쪽에 보인 수직 기둥의 위쪽 끝의 LUMO, 아래쪽의 HOMO, 그리고 금속의 페르미 준위나 다른 유기물의 HOMO/LUMO와의 상대적 위치를 측정할 수 있어야 한다는 것이다.

그림 4는 분자의 에너지 레벨이 독립된 분자로 있을 경우와 분자고체(molecular solid)를 이루고 있을 때 어떻게 달라지는지 보여주고 있다.¹ 독립된 분자와 달리 분자고체에 있는 분자가 전자를 하나 얻거나 전자를 하나 잃어서 정공을 얻게 되면 주변의 전자들이 추가된 전하에 반응하여 안정화시키게

되는데 이를 분극화(polarization)라고 한다. 분자 혹은 고분자에서 분극은 추가적으로 원자 사이의 결합에도 변화를 주게 되어 분자구조를 변형(distort)시킨다. 이러한 변형은 전자나 정공이 서로 다른 분자 사이를 옮겨가며 전류를 흐르도록 할 때에도 따라서 다니므로 이를 폴라론(polaron)이라고 한다. 그런데 전극에서 전하가 주입되거나 빠져나가는 유기전자소자의 경우에 전하는 이들 폴라론 에너지 준위를 따라서 옮겨다니게 되므로 이 준위가 분자고체에서 전기전도(charge transport)를 다룰 때 가장 중요한 에너지 준위가 된다. 한편 폴라론은 전자 폴라론과 정공 폴라론이 있을 수 있는데, 이들이 하나의 분자에서 만나면 폴라론 엑시톤을 만들게 되고, 이로부터 빛을 내보내게 된다. 그런데 엑시톤은 양전하와 음전

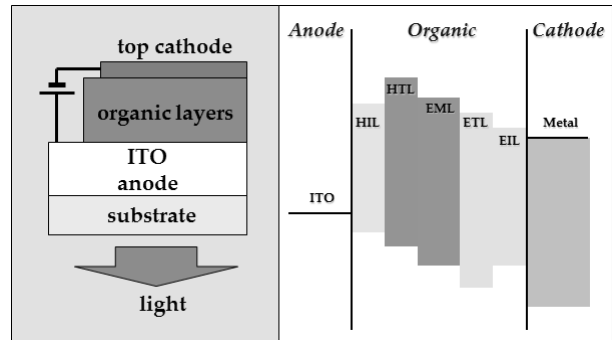


그림 3. 왼쪽 그림은 일반적인 OLED 소자의 구조를 나타내고 오른쪽 그림은 이러한 OLED의 에너지 준위 정렬을 보여주고 있다. 금속에서 전자가 ITO에서 정공이 주입되어 몇몇 유기 물질을 지나 EML에서 만나서 엑시톤이 만들어지고 이 엑시톤이 빛을 내면서 없어지는 것이 발광 원리이다. 각 유기물 층에서 색깔이 들어 있는 부분은 HOMO-LUMO 갭을 나타낸다.

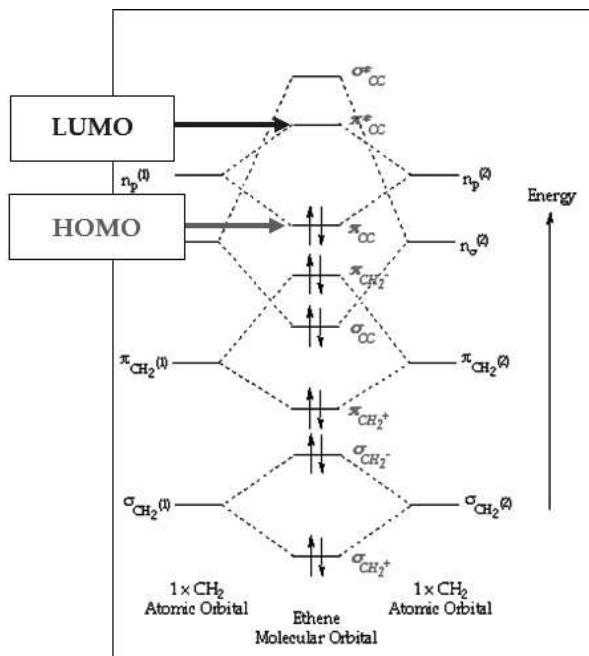


그림 2. 여러 개의 원자로 구성된 분자의 가전자들은 분자궤도함수(molecular orbital)를 형성하여 원래 원자가 가지고 있던 에너지 준위와는 전혀 다른 에너지 준위를 가지게 된다. HOMO와 LUMO의 정의를 보여주고 있다.

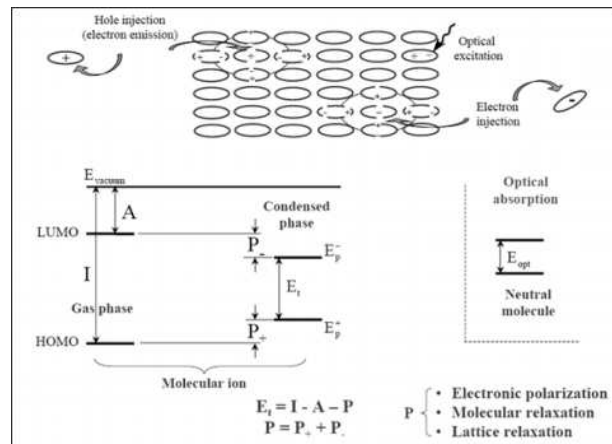


그림 4. 유기분자에서 에너지 준위가 폴라론 형성 및 폴라론엑시톤 형성에 의해서 어떻게 변화하는지 보여주는 그림이다. 분자고체 안에 외부에서 주입된 전하는 주변의 전자에 의해서 분극화 되고 더욱 안정된 에너지 상태로 간다.¹

하가 가까이 속박되어 있으므로 독립된 폴라론보다 더욱 안정된 에너지를 갖는다. 독립된 전자 및 정공 폴라론의 에너지와 폴라론 엑시톤의 에너지 차이를 엑시톤 속박 에너지(exciton binding energy)라고 하고, 고체의 경우에는 달리 분자의 경우가 에너지는 0.1~1.0 eV의 상당히 큰 값을 가지게 되어 무시할 수 없다. 이러한 사실은 광흡수 기술(UV/Vis absorption)로 측정된 광학 에너지 갭(optical gap)과 전자 및 정공 폴라론의 에너지 차이인 수송 갭(transport gap)사이의 상당한 차이가 있다는 뜻이며, 따라서 광학적 방법으로 측정된 에너지 갭 값으로부터 수송 갭을 추측하는 것에 대단히 큰 오차가 개입될 수 있다는 것을 의미한다.

광전자 분광 기술은 광자에 의해서 전자가 하나 제거된 것이 양자역학적 마지막 상태(final state)이므로 일차적으로 정공 폴라론의 에너지 준위를 독립적으로 측정하는 것이라고 볼 수 있다. 전자 폴라론의 에너지를 독립적으로 측정하는 방법으로는 역광전자 분광(inverse photoemission spectroscopy, IPES) 기술이 있는데, 시료에 전자를 쏘여 줄 때 시료 내부의 빈 전자상태에 주입된 전자가 기저상태라고 할 수 있는 LUMO 준위로 내려가면서 방출하는 광자를 검출하는 기술이다. 하지만 이 기술은 쏘여주는 전자 대비 방출되는 광자의 숫자가 적어서 측정이 어려울 뿐만 아니라 유기물질의 경우에는 전자빔에 의한 유기물의 파괴가 UV 영역의 광자에 의한 것보다 훨씬 잘 일어나기 때문에 사용하기 어렵다. 추가로 언급할 것은 PES/IPES로 폴라론 준위를 측정하는 경우 물질에서 전자가 광전효과에 의해서 튀어 나가거나 들어가는 현상은 수 펨토초(10^{-15} 초) 수준에서 매우 빠르게 일어나는데 이 시간 동안에 분자에 있는 전자들은 충분히 분극될 시간이 있지만 원자를 이루는 핵은 무거워서 분극될 시간이 충분하지 않다. 따라서 PES/IPES로 측정하는 폴라론 준위가 완전히 안정화된 후의 폴라론 준위라고 보기는 어렵다고 할 수 있다. 하지만 분극의 효과는 전자들에 의한 것이 가장 크게 기여한다고 볼 수 있으므로 타당한 근사라고 생각되며, 현재로서는 원자들의 움직임까지 고려한 완전히 안정화된 폴라론의 에너지를 측정하는 직접적인 방법은 없다.

3. 광전자 분광기술

3.1 원리

앞서 언급한 것처럼 광전자 분광기술은 단일 파장의 빛을 시료에 쏘여서 시료 표면 근처에서 광전효과에 의해서 튀어나

오는 전자의 세기를 운동에너지에 따라 분석하여 시료의 전자 상태를 알아내는 기술이다. 광전효과는 1887년 Hertz에 의해서 발견되었는데, 당시의 물리학 지식으로는 광전효과를 제대로 이해할 수 없었다. 이는 10년 후인 1897년이 되어서야 전하를 띠는 입자로서의 전자가 발견되었기 때문이기도 하고, 광전효과의 대표적인 특징인 일정한 파장보다 긴 파장의 빛을 쏘이면 전혀 효과가 나타나지 않는 현상은 빛의 양자역학적 이론이 확립되기 전에는 이해할 수 없는 현상이었기 때문이었다. 1900년에 Planck에 의해서 양자이론이 제창된 후 1905년에 이르러서야 Einstein에 의해서 광전효과를 양자역학적으로 제대로 이해할 수 있게 되었다.

그림 5에 보인 것은 XPS와 UPS 과정을 나타내는 개략도이다. 고체 시료에 $h\nu$ ($\hbar\omega$)의 에너지를 가지는 빛을 쏘이면, 에너지와 운동량 보존 법칙을 만족하면서 전자가 운동에너지를 얻게 된다. 이때 시료를 떠나서 튀어 나가는 전자의 운동 에너지의 값은 다음과 같이 주어진다.

$$E_{kin} = \hbar\omega - \phi - |E_b| \quad (1)$$

여기서 E_{kin} 은 튀어나오는 전자의 운동에너지, ϕ 는 시료

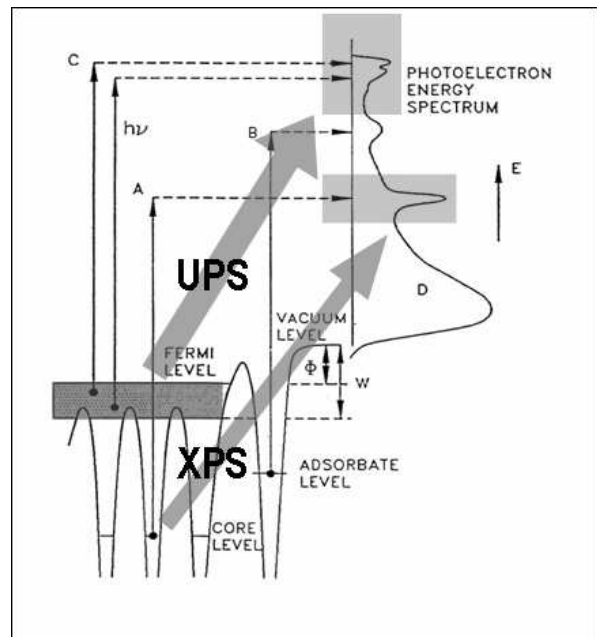


그림 5. XPS 및 UPS 스펙트럼 측정 과정에서 일어나는 광전자 방출을 보이는 개략도. 에너지 보존 법칙에 의해서 고체 속에 있는 전자의 속박에너지(binding energy)를 튀어나오는 전자의 운동에너지(kinetic energy)를 측정함으로써 알 수 있다.

의 일함수(work function), E_b 는 튀어나오는 전자가 시료에 속박되어 있을 때의 속박에너지(binding energy)이다. 외부에서 전자에너지 분석기(electron energy analyzer)를 이용하여 튀어나오는 전자의 운동에너지에 따른 세기를 측정하면 시료 내부에 있는 전자들의 속박에너지에 따른 상태 밀도(density of state)를 알 수 있다. 이러한 스펙트럼을 에너지 분포곡선(energy distribution curve, EDC)라고 한다. 그림 5에서 볼 수 있는 것처럼 이산적인 값을 가지는 코어준위에 존재하는 전자들은 EDC에서 피크로 나타나며, 일정한 폭을 가지고 있는 가전자대에 있는 전자들은 상태 밀도에 비례하는 세기의 스펙트럼이 나타나게 된다.

광전효과에 의해서 일정한 운동에너지를 가지게 되는 전자들은 사용된 빛이 시료 안으로 투과해 들어가는 수 micron 깊이 안에서는 어디서나 만들어지게 되지만 시료 내부를 거쳐서 표면까지 빠져 나오는 동안 다양한 과정을 통해서 운동에너지의 일부를 잃을 수 있다. 통상 10 - 1000 eV 범위의 운동에너지를 가지는 전자는 고체를 투과할 때 다른 전자들과 충돌하여 여기 시키거나 원자핵과 충돌하여 격자진동을 여기 시키면서 에너지를 잃는데, 이러한 과정을 비탄성 충돌(inelastic scattering)이라고 한다. 이 과정을 거친 전자는 광전자 분광 EDC에서는 유용한 정보를 가지고 있지 못하고 배경(background)으로 작용한다. 따라서 우리가 EDC에서 피크 등으로 의미를 가지는 전자들은 시료의 표면 근처에서 튀어나온 것에 국한된다. 이는 광전자 분광기술이 표면에만 민감하다는 의미이다. 그림 6에 보인 것이 이러한 과정이다. 일반적으로 I_0 의 세기의 전자가 에너지 E 를 가지고 어떤 물질을 x 만큼 투과하면 비탄성 충돌에 의해서 줄어드는 세기 I 는 다음과 같이 표시된다.

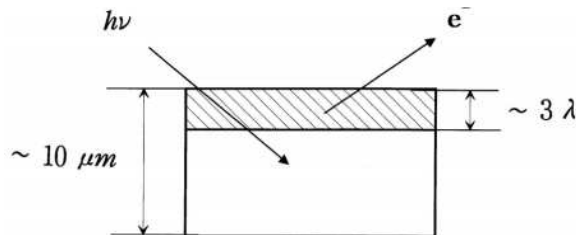


그림 6. 광전자 분광기술이 표면에 민감한 이유를 나타내는 그림. 빛은 시료 속 수 micron 까지 침투하여 광전자를 여기 시키지만 이 전자들이 시료표면에 도달하기 전에 비탄성 충돌에 의해서 에너지를 잃으면서 가지고 있던 정보를 잃어버리기 때문에 오직 표면 근처에서 튀어나온 전자만 유용한 정보를 전달한다.

$$I = I_0 e^{-x/\lambda} \quad (2)$$

여기서 $\lambda(E)$ 는 튀어나오는 전자의 운동에너지와 시료를 이루는 물질에 의존하는 양으로써 비탄성 평균 자유행로(inelastic mean free path, IMFP)라고 한다. 대부분의 고체 물질에서 IMFP는 수 nm에 불과하기 때문에 그림 6에 보인 것처럼 광전자 분광기술은 극히 표면에만 민감한 탐침(probe)이라고 할 수 있다.

3.2 장비

아래에서는 기본적인 광전자 분광기술을 이용하기 위한 장비로는 시료에 쏘여주는 단일 파장의 광원, 튀어나오는 전자의 에너지를 분석하여 EDC를 만들어주는 에너지 분석기, 그리고 이들을 담는 진공용기 등이 필요한데, 여기서는 UPS를 중심으로 XUV 영역의 파장을 가지는 광원, 전자에너지 분석기 및 전자 검출기에 대해서 각각 간단히 소개한다. 우선 약 10 - 20 eV 정도의 에너지를 가지는 빛을 발생하는 광원에 대해서 생각해보면, 이 에너지의 빛은 시료가 들어 있는 진공용기에서 모두 흡수되거나 반사되기 때문에 진공용기 외부에서 내부로 넣을 수 있는 방법이 존재하지 않는다. 따라서 진공 용기 안에서 빛을 발생시키는 것이 유일한 방법이다. 그림 7에 보인 것은 이러한 목적으로 널리 사용되는 UV 방전 램프

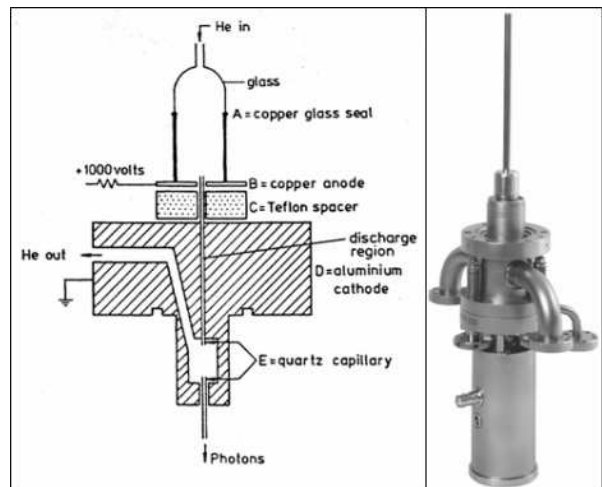


그림 7. 약 10 - 20 eV 정도의 단일 파장 빛을 발생시키기 위해서 사용되는 방전 램프. 방전램프 내부와 빛이 도달하는 진공용기 내부의 시료사이의 압력 차이를 유지하기 위해서 빛은 잘 통과하지만 방전 가스는 지나가기 힘들 모세관을 방전이 일어나는 구역과 시료 사이에 두고, 시료로 흘러 들어가는 가스를 펌프로 뽑아낸다.

의 단면도이다. 불활성 가스를 적당한 압력으로 램프 내부에 채워 넣고 2 kV 정도의 전압을 가하면 방전이 일어나면서 에너지가 잘 정의된 XUV 파장의 빛을 얻을 수 있다. 이때의 가스 압력은 시료가 존재하는 진공 용기의 압력에 비해서 훨씬 높기 때문에 방전 램프와 시료 사이에 압력 차이를 유지해 줄 필요가 있는데, 차동 펌핑(differential pumping) 방법을 사용하여 방전램프 내부는 수 mTorr, 시료가 있는 진공용기 내부는 10^{-9} Torr를 유지할 수 있다. 방전 램프 내부에 채워 넣는 가스의 종류에 따라서 발생하는 XUV 빛의 에너지가 결정되는데, 많은 경우에 높은 에너지의 빛을 발생시키는 He 가스를 사용하며, 최근에는 단순한 가스 방전이 아니고 고주파 플라스마를 발생시켜서 XUV 빛의 발생 효율을 비약적으로 향상시킨 램프도 선보이고 있다. 불활성 가스의 방전에 의해서 발생하는 빛은 그 선폴이 수 meV 에 불과해서 거의 이상적인 단색광이라고 할 수 있고, 비교적 손쉽게 실험실 내부에서 사용할 수 있기 때문에 널리 사용된다. 하지만, 빛의 에너지를 쉽게 바꿀 수 없다는 단점도 있기 때문에 방사광을 사용하여 UPS 실험을 수행하는 경우도 많다. 특히 포항 방사광이나 미국의 ALS처럼 undulator를 사용하는 제3세대 방사광 가속기에서 발생하는 빛은 지금까지 존재하는 그 어떤 장치로 만들어 내는 빛보다 강한 빛을 만들어 낸다.

광원에서 발생된 빛이 시료를 쏘일 때 튀어나오는 전자를 에너지에 따라서 분석해주는 장치가 전자에너지 분석기 인데, 광전자분광 장비의 핵심이라고 할 수 있다. 전자에너지 분석

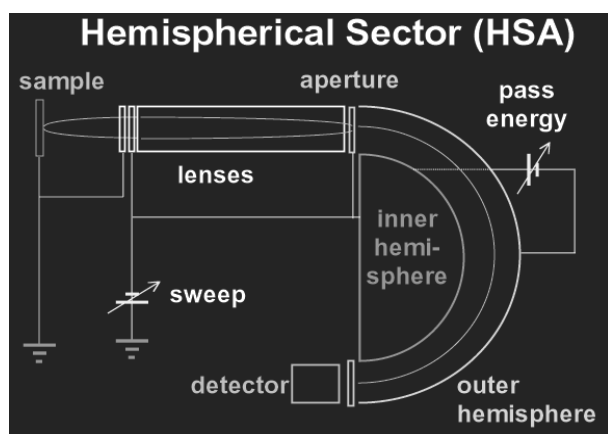


그림 8. 가장 널리 사용되는 HSA(혹은 CHA) 형태의 전자에너지 분석기의 개념도. 시료에서 방출된 전자는 렌즈 시스템으로 들어가서 적절히 집속된 후에 두 개의 반구 사이의 공간으로 입사한 후에 가해진 전압에 따라서 특정한 운동 에너지를 가진 전자만 검출기에 도달할 수 있다. 걸어주는 전압을 바꾸면 전자의 운동에너지에 따른 세기를 측정하여 EDC를 얻을 수 있다.

기는 다양한 종류가 존재하는데, 그림 8에 보인 것이 가장 널리 사용되는 hemispherical sector analyzer(HSA) 혹은 concentric hemispherical analyzer(CHA)라고 불리는 것이다. 이 분석기는 그림에서 볼 수 있듯이 같은 중심을 가지는 두 개의 반구를 겹쳐 놓은 형태로 되어 있는데, 두 반구 사이에 전압을 걸어주고 입구 렌즈 쪽으로 전자가 들어오면 걸어준 전압에 해당하는 에너지를 가지는 전자만 출구 검출기에 도달할 수 있고, 다른 전자들은 모두 안쪽 반구 혹은 바깥쪽 반구에 부딪혀 사라진다. 두 반구 사이에 걸어주는 전압을 바꿔주면서 검출기에 기록되는 전자의 개수를 측정하면 EDC를 얻을 수 있다. 전자의 운동에너지에 따른 투과(transmission)를 일정하게 유지기 위해서 일반적으로는 CHA를 constant pass energy 모드에서 사용하는데, 이를 위해서는 두 개의 반구와 입구 렌즈, 그리고 입구 렌즈와 반구 사이에 존재하는 그리드(grid) 사이에 좀 더 복잡한 전압 배분이 필요하지만, 기본적인 원리는 동일하다.

3.3 에너지 레벨 정렬 측정

단결정 시료가 아닌 경우, 특히 고분자나 비정질 분자고체 시료의 경우에는 물질의 에너지 레벨을 UPS를 이용하여 측정하는 것이 대단히 유용한 정보를 제공한다. 특히 유기물과 금속의 계면과 같이 서로 다른 물질이 접촉을 이루고 있을 때는 각각의 물질 에너지 레벨의 상대적 위치가 전하의 주입과

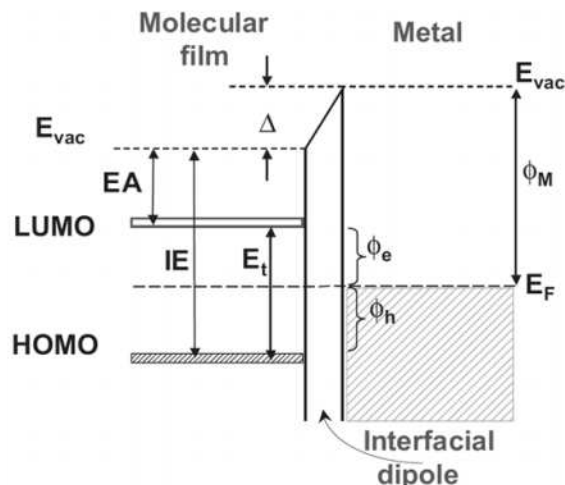


그림 9. 유기분자고체와 금속의 계면에서 에너지 준위가 어떻게 정렬되는지 보이는 그림이다. 여기서 LUMO/HOMO는 폴라론 에너지 준위이고 각각 금속의 페르미 준위로부터 전자/정공을 주입받게 되므로 에너지 장벽이 존재한다. 이 에너지 장벽의 크기는 금속과 유기분자고체 사이에 존재하는 쌍극자층에 의해서 크게 영향 받는다.¹

같은 성능에 큰 영향을 미치기 때문에 이들을 측정하는 것이 대단히 중요하다. 그림 9에 보인 것은 유기전자소자에서 나타날 수 있는 금속 전극과 유기물의 폴라론 레벨 사이의 에너지 정렬에 의한 전하 주입장벽의 형성을 보여주고 있다. 여기서 중요한 것은 계면에는 언제나 계면 쌍극자(interface dipole)이 존재하고 이 쌍극자의 크기에 따라서 전자주입 에너지 장벽의 크기가 상당히 달라질 수 있다는 것이다. 그런데 이 쌍극자의 크기를 미리 정확히 알 수 있는 방법은 거의 없기 때문에 직접 UPS를 이용하여 측정하는 것이 가장 신뢰할 수 있는 방법이다. 그림 10에 보인 것은 PPV 계열의 고분자 시료를 He I UPS를 이용하여 측정한 스펙트럼이다. 그림에서 x 축의 영(zero)은 시료의 페르미 준위(E_F)이고 3.06 eV로 표시한 부분이 이 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 혹은 VBM(valence band maximum)을 나타낸다. 따라서 이 스펙트럼으로부터 HOMO/VBM 상대적 위치를 알 수 있다. 또한 17.72 eV로 나타낸 부분은 진공준위(vacuum level)에 의해서 나타나는 E_{cutoff} 로서, 이로부터 다음 식에서 시료의 일함수(work function)를 알 수 있다.

$$\phi = h\nu - |E_{cutoff} - E_F| \quad (3)$$

따라서 UPS를 이용하면 가전자 준위 근처에 있는 중요한 에너지 준위들을 알 수 있다. 그림 9에 보였듯이 진공 준위 E_{vac} 과 LUMO의 에너지 차이를 electron affinity(EA)라고 하고, E_{vac} 과 HOMO의 차이를 ionization potential(IP)이라고 한다. 이러한 에너지 준위의 정렬 측정이 유기 EL 소자

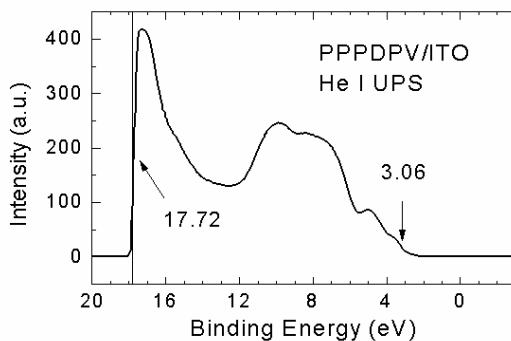


그림 10. PPV의 유도체인 고분자 물질에서 측정한 전형적인 UPS 스펙트럼을 보이고 있다. Binding energy 기준은 페르미 준위이며, 이를 중심으로 HOMO의 위치와 진공 에너지 준위의 상대적 위치를 측정할 수 있다.

계면에서 나타나는 전하주입에 어떤 영향을 주며, 계면의 화학상태 변화나 계면 쌍극자 층의 형성에 의해서 어떻게 변화하는지 다음 절에서 살펴보자.

4. 유기/금속, 유기/유기 계면의 에너지 정렬

여기서는 주로 유기 EL 소자에서 관찰할 수 있는 다양한 형태의 계면에서 에너지 정렬을 포함하여 나타나는 여러 가지 전기적 화학적 변화를 UPS 및 XPS를 사용하여 연구한 내용들 중 일부를 예로 들어서 설명기로 하겠다. 이미 잘 알려진 것처럼 통상의 유기 EL 소자는 그림 3에서 볼 수 있듯이 여러 층의 유기물질로 이루어져 있는데, 각각의 두께가 수십 nm 정도 되어서 총 두께는 수백 nm 이다. 양극(anode)과 음극(cathode)로 구성된 전극의 일함수와 각 유기물 층의 HOMO 및 LUMO 정렬 상태를 보이고 있다. 양극에서부터 HIL(hole injection layer), HTL(hole transport layer), EML(emission layer), ETL(electron transport layer), EIL(electron injection layer) 등으로 이루어져 있으며, 이들 중 일부는 뒤에서 볼 수 있듯이 유기물이 아닌 경우도 있다.

유기 EL 소자의 양극 접합에서 가장 중요한 요소는 양극에서 유기물 층으로 정공(hole)이 얼마나 잘 주입될 수 있는가 하는 것이고, 이것은 양극을 이루는 물질의 일함수가 클수록 유리하다. 양극물질은 보통 전기를 잘 통하면서 유기 EL 소자에서 나오는 가시광선 영역의 파장을 가진 빛을 투과할 수 있어야 하기 때문에 ITO(indium-tin oxide)가 널리 사용된

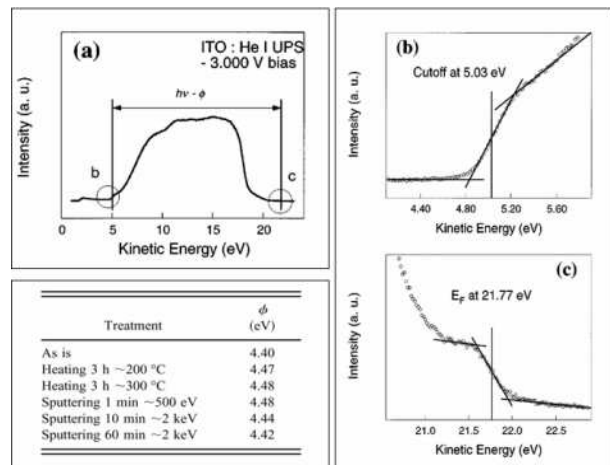


그림 11. 광전분광 기술을 이용하여 ITO의 일함수를 측정한 것. UPS를 사용하면 손쉽게 일함수를 측정할 수 있으며, 이 경우에는 약간의 스퍼터링이나 가열에 대해서 ITO의 일함수가 크게 변하지 않음을 알 수 있다.

다. 일반적으로 ITO 박막은 표면처리 방법에 따라서 일함수가 크게 달라질 수 있기 때문에 표면처리 방법에 따른 정확한 일함수 측정이 중요함은 말할 나위가 없다. 그림 11에서 ITO의 일함수를 간단한 가열 혹은 가벼운 Ar 이온빔 스퍼터링에 따라 변화하는 양상을 측정하는 예를 보이고 있다.² 여기서 사용한 방법에 의해서는 일함수에 큰 변화가 없는 것으로 나타나고 있으나, 산소 플라즈마 처리, 혹은 UV 오존 처리를 하는 경우 표면의 오염이 세정되고, 충분한 산화가 이루어지면서 일함수가 크게 변화되는 결과를 보이기도 한다. 사실 UPS를 사용한 표면의 일함수 측정은 다양한 시료에 대해서 적용이 가능하며 입사하는 He I XUV 빛의 에너지(21.22 eV)를 정확히 알고 있으면 손쉽게 계산할 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 일함수를 측정하는 다른 방법으로는 특정한 전극(e.g. Au)에 대해서 상대적인 일함수를 측정할 수 있는 Kelvin probe가 있으나 UPS에 비해서 측정상의 어려운 점이 있어서 널리 사용되지 못하고 있다.

저분자를 사용하는 유기 EL 소자는 통상 Alq₃와 음극을 이루는 금속 물질이 접합을 이루는 경우가 많다. 이때 사용되는 금속이 Ca, Mg, Li 같은 낮은 일함수를 가지는 물질이면 소자가 뛰어난 성능을 보인다는 사실은 낮은 일함수가 음극과 유기물 사이의 전자주입 장벽을 낮춰줄 수 있다는 점을 상기하면 비교적 쉽게 이해할 수 있는 일이다. 금속들 중에서 일

반 Si 소자에 많이 사용되고 나노 수준에서 패터닝이 쉽지만 일함수가 중간정도 밖에 되지 않는 Al을 음극으로 사용하는 경우에 유기 EL 소자의 효율이나 안정성이 크게 떨어진다는 사실도 알려져 있다. 그런데 Al 음극과 유기물 사이에 LiF나 MgO와 같은 무기물 층을 0.5 – 1.0 nm 정도의 두께로 얇게 삽입하면 소자의 성능과 안정성이 비약적으로 향상된다는 사실이 알려지게 되었다.³ 강력한 부도체로 알려진 이러한 물질들이 유기물과 음극 금속 사이에서 어떤 역할을 하는지 많은 논란이 있었지만 아직도 모든 경우에 명확하게 알려지지 않고 있다. 그림 12에 보이는 것은 Alq₃ 위에 LiF와 NaF를 각각 조금씩 증착하여 약 0.5 nm 두께가 되도록 하고, 그 위에 Al을 조금씩 증착하면서 HOMO 부근의 전자 에너지 준위들이 변화하는 양상을 측정한 것이다.⁴ 처음에 LiF/NaF를 증착하는 도중에는 HOMO 준위가 더 큰 결합에너지(binding energy, BE) 방향으로 움직이는 것을 뚜렷이 관찰할 수 있으며, LiF/NaF가 증착된 후에 Al을 추가로 증착하는 경우에는 HOMO 준위의 움직임을 더 이상 관찰되지 않고 새로운 에너지 레벨이 HOMO 준위와 페르미 준위 사이의 BE에서 새로이 발달되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 LiF/NaF의 역할이 계면 쌍극자의 형성이나 다른 화학적 작용에 의해서 HOMO의 에너지 준위를 전자가 주입되기 쉬운 방향으로 이동시키는 것이라는 사실을 극명하게 보여주고 있다. 또한 Al의 증착에 의

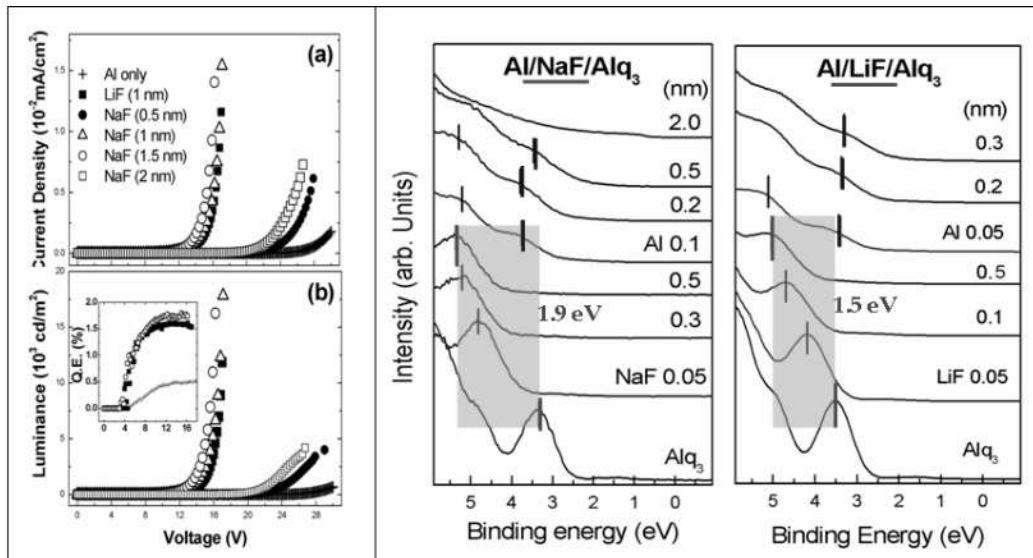


그림 12. 대표적 유기 EL 소자에서 음극 구조를 Al/LiF/Alq₃ 및 Al/NaF/Alq₃로 하였을 때 관찰되는 소자의 성능 향상 및 UPS 스펙트럼의 변화. LiF 혹은 NaF를 증착하면 HOMO 준위가 높은 binding energy 쪽을 움직여서 Al에서 유기물의 LUMO로 전자를 주입하는 장벽을 낮추어 주기 때문에 소자의 성능이 향상된다.

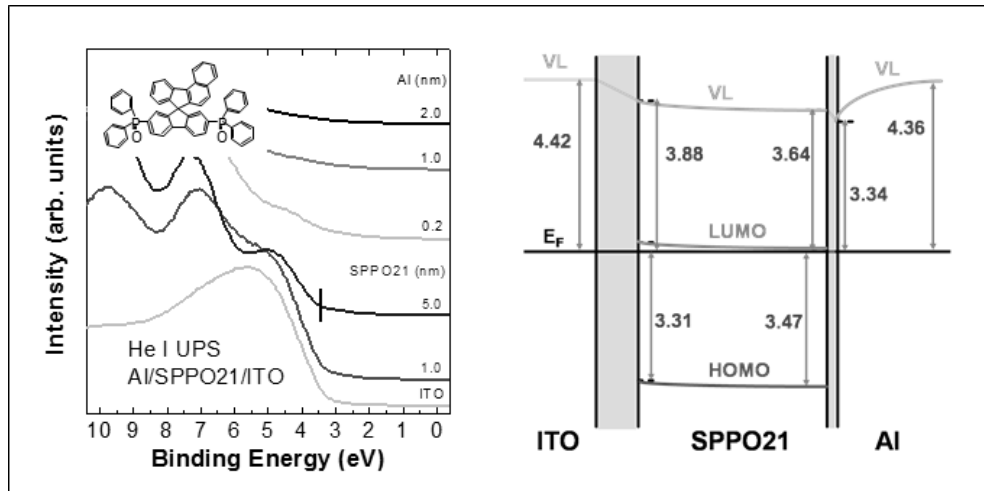


그림 13. OLED 음극으로 Al/SPPO21 층을 사용하면 전자주입 장벽이 매우 낮아져서 전자가 쉽게 주입된다는 것을 보여주는 UPS 데이터와 이로부터 추출된 에너지 준위 정렬도. 왼쪽 그림의 inset은 SPPO21의 분자구조를 보여준다.

해서 발달되는 gap state는 일단 LiF/NaF가 존재하는 경우에는 HOMO 준위의 움직임에 별다른 역할을 하지 못한다는 사실도 분명히 알 수 있다.

그림 13에 보인 것은 SPPO21이라는 분자를 OLED 소자의 음극에서 Al 전극과 발광층 사이에 삽입하였을 때 성능이 크게 향상되는 원인을 UPS를 통한 에너지 준위 정렬을 측정하여 밝힌 것이다.⁵ 통상 OLED 음극으로 Al을 사용하면 EIL 층으로 LiF를 사용하고 추가로 ETL로 Alq₃ 같은 물질을 사용한다. 하지만 SPPO21을 사용하면 LiF 층과 Alq₃ 층을 모두 제거해도 거의 같은 성능을 낼 수 있다는 것이 소자 연구 결과이다. 그림에서는 UPS를 이용하여 오른쪽과 같은 에너지 준위 정렬도를 그릴 수 있는데 SPPO21의 LUMO와 Al 사이에 전자 주입 장벽이 거의 없다는 것을 알 수 있다. 이로부터 낮은 전자 주입 장벽이 SPPO21을 음극에 사용한 소자의 뛰어난 성능의 원인이라는 것을 쉽게 추측할 수 있다. 이처럼 UPS를 사용하면 금속/유기물 혹은 유기물/금속 계면의 에너지 준위의 정렬을 비교적 손쉽게 측정할 수 있다. 그림 14에 보인 것은 금속/유기물 계면이 아니고 유기물/유기물 계면이 OLED 소자의 성능에 어떻게 결정적 영향을 줄 수 있는지 보여주는 사례이다. 그림의 inset에 보인 HAT-CN이라는 물질을 OLED의 양극 전극과 HTL 물질인 NPB 사이에 삽입하면 성능과 안정성이 크게 향상될 뿐만 아니라 통상적인 생각과는 달리 양극으로 사용하는 물질의 일함수에도 둔감하다는 소자 실험 결과가 보고되었다. 그림 14는 20 nm 두께의 HAT-CN 위에 NPB를 증착하면서 두 물질의 HOMO가 어떻게

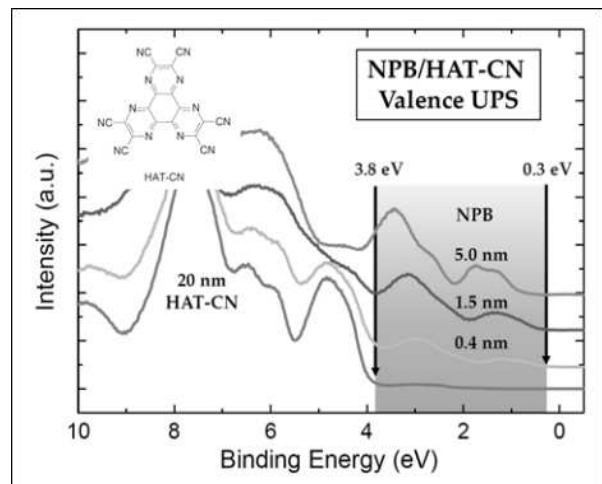


그림 14. Inset에 보이고 있는 HAT-CN 분자층 20 nm 위에 대표적 HTL 물질인 NPB를 조금씩 증착하면서 두 물질의 HOMO가 어떻게 정렬되는지 측정된 UPS 스펙트럼.

게 정렬되는지 측정한 것이다. 이로부터 NPB/HAT-CN 계면의 에너지 준위 정렬도를 추출한 것이 그림 15이다.⁶ 이 그림에서 HAT-CN의 LUMO 위치는 직접 측정할 수 없기 때문에 광학갭 값을 사용하여 추측하였다. 따라서 앞서 언급한 것과 같이 엑시톤 결합에너지 만큼의 오차를 포함하고 있다. 여기서 쉽게 알 수 있는 것은 HAT-CN의 LUMO와 NPB의 HOMO가 대단히 가깝다는 것인데 이로부터 NPB HOMO의 전자가 HAT-CN LUMO로 쉽게 옮겨 갈 수 있다는 것이다. 이는 HAT-CN이 전자가 아닌 정공을 NPB 층 쪽으로 이동시켜 주는데 도움을 준다는 전통적인 OLED 양극 및 HIL의 개념

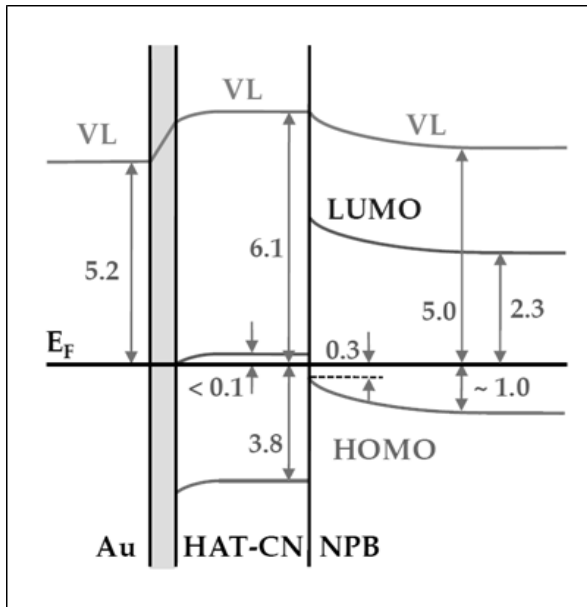


그림 15. 그림 14의 데이터와 HAT-CN의 광학갭, 그리고 별도로 측정된 NPB의 LUMO 위치를 이용하여 작성된 NPB/HAT-CN 계면의 에너지 준위 정렬도.

과는 전혀 다른 형태의 전극구조이다. 최근 들어서는 이와 같은 현상이 MoO_2 , W_2O_3 같은 전이금속 산화물을 HAT-CN 대신에 HIL로 사용하는 경우에도 일어난다는 것이 보고되었다.

5. 결론

본 총설에서 살펴본 것은 UPS로 대변되는 광전자 분광기술이 유기물의 전자 에너지 준위와 유기물과 다른 물질 사이의 계면에서 나타나는 화학반응 및 전자 에너지 준위의 변화를 측정하여, 실제 유기물 전자소자에서 중요한 전자 및 정공의 주입 장벽에 따른 성능 예측에 도움을 줄 수 있다는 측면이다. 이러한 응용에 있어서 광전자 분광기술은 대단히 유용한

정보를 제공해 왔고, 앞으로도 더 쉽고 빠르게 이러한 정보를 다양한 물질에 대해서 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 광전자 분광기술은 그 적용 범위가 대단히 넓은 기술로서 계면의 에너지 준위 정렬뿐만 아니라, 약간의 변형을 통해서 유기 고분자 물질의 표면과 계면에서 더욱 다양한 정보를 얻을 수 있다. 예를 들어서 앞서 짧게 언급한 역광전자 분광 기술을 적용하면 빈전자상태(empty state)의 에너지 레벨을 측정할 수 있고, 방사광을 이용하여 XUV 혹은 X-선의 에너지를 연속적으로 변화시킬 수 있다면 XAS(X-ray absorption spectroscopy), NEXAFS(near-edge X-ray absorption fine structure) 등을 이용해서 코어전자와 빈 전자 상태 사이의 전자 전이를 통해서 빈 전자상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 뿐만 아니라 극초단 레이저 펄스를 이용해서 에너지가 3.1 eV 정도 되는 빛으로 시료의 전자를 여기 상태로 보낸 후 또 하나의 유사한 펄스를 이용해서 전자를 방출 시키면 여기 전자 상태의 시간에 따른 동력학을 측정할 수 있는 가능성이 있다. 최근에는 이러한 시분해 광전자 분광기술(time-resolved 2 photon photoemission)의 높은 시간 분해능(수 fs)을 이용하여 금속 전극에서 고분자나 저분자 유기 물질로 전자가 이동한 후에 anion 상태가 안정화 되는 과정을 시간에 따라서 추적할 수 있는 측정 기술이 개발되기도 했다.

참고문헌

1. Cahen, Kahn and Umbach, *Mater. Today*, **8**, 32 (2005).
2. Park *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2699 (1996).
3. Hung *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997).
4. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 137 (2003).
5. Jeon *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073306 (2011).
6. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 063305 (2009).