

한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1996.

유기 분자빔 성막법을 이용한 α -Sexithienyl 박막의
성장 및 특성 연구

A study on the growth and characterization of α -Sexithienyl thin films
by OMBD(Organic Molecular Beam Deposition) technique

⁰ 박용인	홍익대학교 전자전기공학부
박주상	홍익대학교 물리학과
권오관	홍익대학교 화학공학과
김영관	홍익대학교 화학공학과
최종선	홍익대학교 전자전기공학부
신동명	홍익대학교 화학공학과
손병청	홍익대학교 화학공학과
강도열	홍익대학교 전자전기공학부

⁰ Yong In Park	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Ju Sang Park	Dept. of Physics, Hong Ik University
Se Woon Oh	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Young Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Jong Sun Choi	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Dong Myung Shin	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Byoung Chung Sohn	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Dou Youl Kang	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University

Abstract

Conducting polymers have band structures similar to those of inorganic semiconductors such as silicon. Several electronic devices have been constructed with conjugated polymers, mainly Schottky diodes and Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistors (MISFET's). Organic semiconductor has been reported as active materials in MISFET's.¹⁻⁴⁾ In our laboratory, α -Sexithienyl (α -6T) has been synthesized and purified by sublimation method.

In this study, thin films of α -Sexithienyl were prepared on various substrates in ultra-high vacuum chamber by vacuum evaporation method, so called OMBD(Organic Molecular Beam Deposition).⁷⁻⁹⁾ The α

-Sexithienyl thin films were deposited with various deposition conditions. The crystalline structure, and molecular orientation of these films have being studied by using UV/Vis. spectroscopy and X-Ray Diffractometry.

1. 서론

도핑(doping)하지 않은 공액성 고분자(conjugated polymer)를 비롯한 소중합체(oligomer)들이 최근에 Thin Film Transistor(TFT) 소자와 Electroluminescent(EL) 소자의 active layer로 이용 가능한 것으로 알려지면서 전세계적으로 이러한 물질에 대한 관심이 집중되고 있다.¹⁻⁴⁾ 공액성 중합체와 소중합체들은 무기물 반도체와 유사한 전기적 특성을 나타내고 여러가지 물리적·전기적 장점때문에, 무기물

진기진자 소자들을 대체하거나 보완할 수 있어 유기물 소자의 소재로 그 응용 범위가 매우 크다. 이러한 유기물질을 사용하면 공정이 단순하며 유연성(flexibility)이 있는 소자의 제작이 가능하다. 특히 Thiophene 소중합체는 비정질 실리콘(amorphous silicon) - 현재 TFT 소자의 active layer로 많이 사용되는 재료 - 에 필적할 만한 전송자 밀도(carrier density)와 전송자 이동도(carrier mobility)를 가지는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 그러나 아직 과학적으로나 공학적으로 규명되고 개발되어야 할 문제점들이 산적해 있다. 최적의 소재 합성 및 물리화학적 특성 이해, 유기물 반도체 내의 진기진도 메카니즘의 규명, 전자 전송자(Charge Carrier)들의 재결합(Recombination) 및 생성(Generation) 특성의 연구, 최적의 성막 기술 및 형상화 기술 개발, 최적의 소자 설계와 제조공정 개발등 수 많은 과제들이 체계적으로 연구되고 개발되어야 한다.

본 연구에서는 6개의 thiophene chain을 가진 α -Sexithienyl 소중합체를 가지고, 고진공 chamber에서 성막조건을 달리하며 MBD법에 의해 박막을 성막하였고, 성막 특성의 확인을 위해 UV/Vis spectroscopy, 그리고 X-ray Diffractometry 등의 분석 장비를 이용하였다.

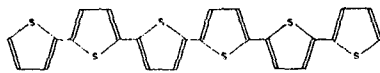
2. 실험 방법

(1) 성막 물질

본 연구에 사용된 시료는 Thiophene 6개가 chain으로 연결 되어있는 conjugated oligomer (공액성 소중합체)인 α -Sexithienyl의 분자 구조는 그림 1. (b)와 같다.



(a) Thiophene



(b) α -Sexithienyl

그림 1. α -Sexithienyl의 분자 구조

(2) α -Sexithienyl 박막의 제작

UHV Chamber System에 α -Sexithienyl의 분말시료를 pyrex glass로 제작된 Kundsen cell에 넣고 cell 온도를 변화시키면서 molecular beam의 Flux를 조절하여 성막을 시도하였다. Table 1과 같은 세척과정으로 substrate(silicon wafer, quartz)를 세척하였으며, 성막의 조건은 Table 2에 기록되어 있는 바와 같이 기판 온도는 실온으로 고정시키고 chamber 압력 및 성막 속도를 변화시켰다.

Table 1. Substrate의 세척과정

1	끓는 Trichloroethylene에 넣는다. (3분간)
2	끓는 Acetone에 넣는다. (3분간)
3	끓는 Methyl alcohol에 넣는다. (3분간)
4	DI(deionized) water [18M Ω]에 넣고 초음파 세척을 한다. (3분간)
5	H ₂ O-NH ₄ OH-H ₂ O ₂ 의 용액(5:1:1)을 75~80°C로 유지하면서 10분간 넣는다.
6	DI water에 1분간 넣어두어 식힌다.
7	DI water에 넣고 초음파 세척을 한다. (3분간)

Table 2. 성막 조건

Sample	Pressure (Torr)	Deposition rate (Å/sec)	Temperature
1	7.8×10^{-6}	5	Room Temperature
2	4.0×10^{-7}	0.2	
3	5.6×10^{-9}	0.2	

(3) 성막된 막의 두께 측정

성막된 sample 3개를 α -step profilometer로 측정한 결과, sample 1은 약 4200Å, sample 2은 약 450Å, sample 3은 약 1450Å 정도임을 알 수 있었으며 측정의 오차는 약 $\pm 40 \sim 50$ Å 정도 였다. 따라서, 두께 조절 장치에서 보여주는 성막 속도와 시간을 고려해 본 결과 거의 일치함을 알 수 있었다.

(4) α -Sexithienyl 박막의 특성 분석

UV/Vis 흡광도 측정은 quartz substrate에 α -Sexithienyl이 성막된 sample들을 가지고 실험 하였다. 또 P-wave, S-wave로 편광된 UV/Vis광의 입사각을 변화시키면서 다양한 각도에서 흡광도 측정을 하였다. quartz substrate들에 성막된 각 sample 1, 2, 3의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 측정을 하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 기판에 수직방향으로 입사시킨 UV/Vis 광의 흡수 스펙트럼이다. 이 그림을 보면 3개의 sample 모두 2.4eV 부근에서 peak를 볼 수가 있는데, 이것은 고체상(solid phase)의 α -6T에 기인하는 것이며, 3.4eV 근처의 peak는 결정성을 띠고 있는 α -6T에 기인하는 것으로 이러한 UV/Vis 스펙트럼을 이용하면 기판위에서의 분자들의 배향 특성을 연구할 수 있다.

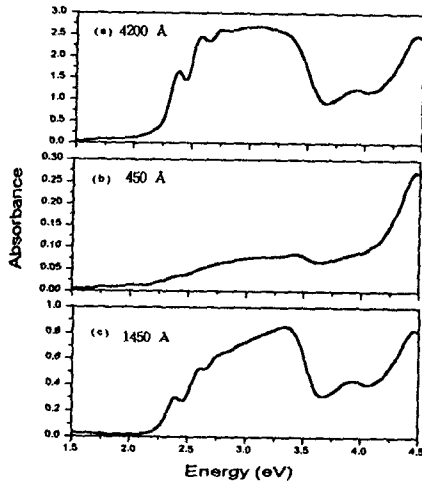


그림 2. 각 sample의 Normal-wave UV/Vis 흡광도

그림 3은 이러한 분자들의 배향성을 조금더 자세히 살펴보기 위하여 S-, 및 P-편광시킨 UV/Vis광의 입사각을 변화시키면서 측정한 UV/Vis 스펙트럼이다. sample 1은 입사각을 50° 이상으로 하였을 때에 빛의 세기가 급격하게 감소하였기 때문에 50°에서의 흡수 스펙트럼을 보여주었으며, 이 때 S-편광이나, P-편광을 사용한 경우에 모두 3.4eV 부근에서 별 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나, 80°의 입사각에서 얻은 sample 2 및 3의 UV/Vis 스펙트럼에서는 P-편광을 사용한 경우에 3.4~3.5eV 부근에서의 peak가 상당히 증가하였으나, S-편광을 사용한 경우에는 peak의 증가가 급격하지 않음을 알 수 있다. 여기에서 80°의 입사각을 가진 P-편광의 경우에는 기판에 수직인 분자들에 의한 흡수

peak가 증가하는 것으로, 또한 S-편광의 경우에는 기판에 평행한 분자들에 의해 3.4eV에서 peak가 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 sample 1이 경우보다는 sample 2 및 3의 경우가 기판에 수직하게 분자들이 배열하고 있다는 것을 의미하고 있다. 특히 sample 2의 경우가 sample 3의 경우보다도 더 수직인 분자들이 많으며 그 peak가 sharp한 것으로 결정성이 더 좋은 것으로 판단된다.

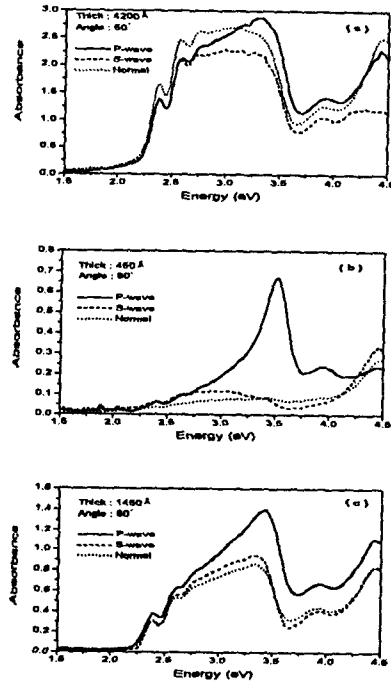


그림 3.

Sample	Wave	빛 입사각	두께
(a) sample 1	P-wave	50°	4200 Å
	S-wave	50°	
(b) sample 2	P-wave	80°	450 Å
	S-wave	80°	
(c) sample 3	P-wave	80°	1450 Å
	S-wave	80°	

* Normal-wave는 빛 입사각이 0°이다.

한편 그림 4는 각 sample들의 XRD pattern들이다. 이 XRD pattern을 보면 각 sample들의 α -6T가 결정성을 이루고 있으며, 그 결정상(crystalline phase)이 박막 성장 조건에 따라 약간씩 차이를 알 수 있다. 이 결정성에 대한 자세한 분석은 아직 이루어지지 않았으므로 다음에

발표할 예정이다.

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구 조성비(961020203)에 의하여 연구되었음

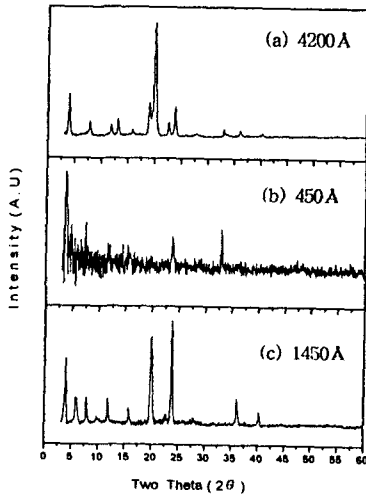


그림 4. 각 sample들에 대한 XRD 측정

4. 결론

본 실험은 반도체 특성을 가진 공액성 소중합체, α -Sexithienyl을 진공증착법에 의하여 다양한 기판위에 성장시키고, 그 박막의 특성을 UV/Vis spectroscopy와 X-Ray Diffractometry를 이용하여 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진공증착법에 의하여 다양한 결정상을 갖는 α -Sexithienyl 박막을 형성할 수 있었으며, 또한 진공도 및 성장 속도등의 박막 성장 조건에 따라 이 결정상이 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

2. 고진공이며 낮은 성장 속도의 조건에서 성장시킨 박막에서 α -Sexithienyl 분자가 기판에 수직으로 배열하려는 경향이 더 큰 것을 알 수 있었으며, 저진공이고 성장 속도가 빠른 조건에서 성장시킨 박막에서는 α -Sexithienyl 분자가 어떠한 특정한 방향으로 배열하기 보다는, 등방적으로 배열한다는 것을 확인하였다.

<參考文獻>

- 1) B.R. Weinberg, S.C. Gau & K. Kyss, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 555 (1981)
- 2) F. Galuzzi & M. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 95 (1984)
- 3) A. Tsumura, H. Koezuka, & T. Ando, *Synth Metals* **25**, 11 (1988)
- 4) J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, & P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1157 (1990)
- 5) F. Garnier, G. Horowitz & D. Fichou, *Synth Metals* **23**, C705 (1989)
- 6) G. Horowitz, D. Fichou & F. Garnier, *Solid State Commun.* **70**, 385 (1989)
- 7) H. Tada, K. Saiki & A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L306 (1991)
- 8) H. Tada, T. Kawaguchi & A. Koma, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2021 (1992)
- 9) K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota & H. Koezuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1031-L1034 (1994)